

CATALIZADORES ESTRUCTURADOS PARA LA REACCIÓN DE SABATIER

eman ta zabal zazu



Universidad
del País Vasco

Euskal Herriko
Unibertsitatea

Año 2022

Autora:

Oihana Amorrortu Jimenez

Directores:

Prof. Mario Montes Ramírez y Dra. Oihane Sanz Iturralde

Mi más sincero agradecimiento a la Universidad del País Vasco (UPV/EHU) por la beca de personal investigador en formación PIFG019-2017, y, al Gobierno Vasco por el apoyo financiero recibido a través de los recursos del "Grupo de investigación Gobierno Vasco GIC 15/104", para la realización de esta Tesis Doctoral.

Amona eta Attonarentzat

1.	RESUMEN	1
2.	ABREVIATURAS	3
3.	CAPÍTULO 1: INTRODUCCIÓN	9
4.	CAPÍTULO 2: PARTE EXPERIMENTAL	71
5.	CAPÍTULO 3: CATALIZADORES EN POLVO	119
6.	CAPÍTULO 4: CATALIZADORES ESTRUCTURADOS	201
7.	CAPÍTULO 5: CONCLUSIONES GENERALES	309
8.	ANEXOS	313

Resumen

Debido a los diversos problemas ocasionados por las emisiones de CO₂ a la atmósfera, se buscan procesos que permitan su utilización en la generación de nuevos productos de valor añadido. Uno de ellos es la generación de metano (CH₄). En el proceso, denominado *Power-to-gas*, se transforma la energía eléctrica producida por fuentes de energía renovables que es difícilmente almacenable, en energía química almacenable, dando así una alternativa a la energía desperdiciada en las denominadas horas valle de consumo. En este proceso está involucrada la reacción de metanación de CO₂, también denominada reacción de Sabatier ($\text{CO}_2 + 4\text{H}_2 \leftrightarrow \text{CH}_4 + 2\text{H}_2\text{O}$). Esta requiere superar diversas limitaciones. Entre ellas, se encuentra su limitación cinética, que requiere el uso de un catalizador apropiado. Por otro lado, su carácter fuertemente exotérmico ($\Delta H_R^{25^\circ\text{C}} = -165 \text{ kJ mol}^{-1}$), exige un diseño del reactor adecuado.

Inicialmente, se han estudiado diversas alternativas para la obtención de catalizadores en polvo activos para esta reacción. Se han estudiado diversos métodos de preparación, modificaciones del soporte y de la fase activa. El catalizador seleccionado entre las opciones estudiadas para su posterior estructuración es el 15 % Ni/La-Al₂O₃ preparado por el método todo-en-uno incorporando un 1 % de poli(vinil) alcohol en su formulación. Este método no solo permite la obtención de catalizadores en polvo, sino que posibilita el recubrimiento de sustratos estructurados. El contenido en sólido de la suspensión seleccionada se puede ajustar para alcanzar la viscosidad deseada sin que perjudique la actividad del catalizador obtenido por secado y calcinación. Mediante el aumento del contenido en sólido hasta un 16 % se ha conseguido aumentar la carga de catalizador hasta un 1 g sin que se produzcan heterogeneidades ni pérdidas de dispersión del Ni, reduciendo así el número de recubrimientos necesarios para alcanzar esta carga, y por tanto, reduciendo el tiempo de preparación.

Una vez preparados los catalizadores estructurados, se ha realizado el test de actividad y se ha comprobado además el comportamiento térmico en la reacción. Para ello, se han considerado diversas variables como la carga de catalizador y el tipo de sustrato metálico. En este último caso se ha comprobado la influencia de su naturaleza (FeCrAl, aluminio y latón), su geometría (monitos de canales longitudinales y espumas de celda abierta) y su dimensión característica. Cuando se emplean monolitos no se observan diferencias en la actividad del catalizador si el sustrato es de FeCrAl o aluminio. No obstante, en las espumas, en las que las conversiones alcanzadas son superiores, se ven diferencias debidas a problemas térmicos generados por la menor conductividad que posee el FeCrAl, que da lugar a que se desplacen las curvas de conversión a

menores temperaturas. Por otro lado, el latón favorece la producción de CO por la reacción *Reverse Water Gas Shift* en lugar de CH₄, por lo que no se considera apropiado para su empleo en la reacción de Sabatier. Se ha comprobado que existen problemas con la temperatura, que además se han visto agravadas con el aumento de la carga de catalizador y pueden causar la distorsión de los resultados. Entre las geometrías estudiadas, las espumas han dado mejores resultados que pueden atribuirse a la generación de flujos turbulentos que promueven una mejor transferencia de masa que los monolitos. Sin embargo, estas no consiguen alcanzar la actividad de los catalizadores en polvo, lo que podría revelar posibles limitaciones difusionales y/o artefactos en la determinación de la temperatura media.

Lista de abreviaturas y símbolos empleados

β	Anchura de la reflexión a mitad de altura	(s)	Fase sólida
ϵ	Constante dieléctrica	ΔH_a	Entalpía de la adsorción
ρ_{ap}	Densidad aparente	ΔH_r	Entalpía de reacción
ρ_g	Densidad del adsorbato en estado gaseoso	ΔH_r^0	Entalpía de reacción estándar
ρ_l	Densidad del adsorbato líquido	ΔT_{axial}	Perfil de temperatura axial
$f(ka)$	Función de Henry	ΔT_{radial}^S	Perfil de temperatura radial del sistema (en el radio del sustrato estructurado)
γ	Tensión superficial	$\Delta T_{radial}^{S1/2}$	Perfil de temperatura radial (desde el centro del sustrato estructurado hasta la mitad de su radio)
$\dot{\gamma}$	Velocidad de cizalla	ΔT_{radial}^T	Perfil de temperatura radial total (desde el centro del sustrato estructurado hasta la parte externa del reactor)
σ	Tensión superficial	0,3P	Adición de 0,3 % de PVA en la preparación del catalizador
ϕ	Ángulo de mojadura	0,7P	Adición de 0,7 % de PVA en la preparación del catalizador
λ	Longitud de onda del haz de rayos X	1P	Adición de 1,0 % de PVA en la preparación del catalizador
μ	Viscosidad dinámica	1,3P	Adición de 1,3 % de PVA en la preparación del catalizador
η	Viscosidad	1,6P	Adición de 1,6 % de PVA en la preparación del catalizador
θ	Ángulo (de difracción en rayos X)	3D	3 dimensiones/ tridimensional
ω	Velocidad angular	3DFD	Técnica de deposición de fibras en tres dimensiones
τ_{yx}	Esfuerzo cortante	ad	Adsorbid@
ΔG	Energía libre de Gibbs	A_i	Área del pico del componente i
$\delta u_x / \delta x$	Gradiente de cantidad de movimiento en la dirección normal al esfuerzo		
(g)	Fase gaseosa		
(p/p)	Porcentaje en peso de soluto entre el peso de una solución		

AL20	Dispersión acuosa de alúmina al 20 % en peso (Alúmina coloidal)	d	Distancia entre planos atómicos paralelos
a_m	Área de la molécula de adsorbato	D	Dispersión
A_{pi}	Área del pico correspondiente al patrón interno	D [3,4]	Diámetro medio del volumen equivalente o media de De Broucker
A_T	Área del pico cuando no se produce adsorción	DFM	Dual Function Materials
b	Contribución del equipo en el ensanchamiento de los picos de difracción	DLS	Dispersión dinámica de la luz
B	Ensanchamiento de la señal medida	d_p	Diámetro de poro
BJH	Barrett-Joyner-Halenda	D_p	Tamaño de partícula
BOE	Boletín Oficial del Estado	d_{DRX}	Tamaño medio de cristal estimado por DRX
BTX	Benceno, Tolueno, Xileno	DRX	Difracción de Rayos X
C	Constante BET	DTP	Desorción a temperatura programada
C.S.	Contenido en sólido	DTP-CO₂	Desorción a temperatura programada de CO ₂
C₁	Hidrocarburos compuestos por un carbono	e	Espesor
C₅	Hidrocarburos compuestos por cinco carbonos	E10	Espuma de 10 ppi
C₆	Hidrocarburos compuestos por cinco carbonos	E20	Espuma de 20 ppi
Cat.	Catalizador	E40	Espuma de 40 ppi
CH₄^{máx}	Productividad máxima de metano	E60	Espuma de 60 ppi
C_i	Concentración del componente i	EA10	Espuma de aluminio de 10 ppi
CMNUCC	Convención Marco de las Naciones Unidas sobre el Cambio Climático	EA20	Espuma de aluminio de 20 ppi
cols.	Colaboradores	EA40	Espuma de aluminio de 40 ppi
C_{pi}	Concentración del patrón interno	E_{a,a}	Energía de activación
CVD	Deposición por deposición química	E_{a,a}	Energía de activación de adsorción
		E_{a,c}	Energía de activación de la reacción catalizada

E_{a,d}	Energía de activación de desorción	K	factor de forma adimensional (DRX)
E_{a,nc}	Energía de activación de la reacción no catalizada	k_e	Velocidad efectiva
Ec.	Ecuación	k_e	Conductividad efectiva
EDP	Deposición electroforética	k_{e,a}	Conductividad efectiva axial
EDS	Espectroscopía de Rayos X de energía dispersiva	k_{e,r}	Conductividad efectiva radial
EF40	Espuma de FeCrAl de 40 ppi	k_s	Conductividad del sustrato metálico
EF60	Espuma de FeCrAl de 60 ppi	l	Distancia (entre cilindros)
f	Fracción reducida	L	Tamaño característico
FeCrAl	Aleación metálica de Hierro, Cromo y Aluminio	L_c	Longitud del cilindro
f(K_a)	Función de Henry	M_%	Porcentaje de fase activa en el catalizador
Fr	Factor de respuesta	MAP	Alimentos en Atmosfera Modificada
Fr_i	Factor de respuesta del componente i	max	Máxim@
F_s	Factor de estequiometría	M_T	Momento de par de torsión
GC	Cromatografía de gases	M_w	Peso molecular promedio en peso
GEI	Gases de efecto invernadero	n	Orden de difracción
GNS	Gas natural sintético	n⁰_{CO2}	Moles iniciales de CO ₂
HAADF	Campo oscuro anular de ángulo alto	N_A	Número de Avogadro
HCN	Cianuro de hidrógeno	NGTS	Normas de gestión técnica del sistema
HFC	Hidrofluorocarburos	n_i	Moles del componente i
IEP	Punto isoeléctrico	n_i⁰	Moles iniciales del componente i
IP	Catalizador preparado por el método impregnación a volumen de poro	n_{N2}	Moles de N ₂
IR	Espectroscopía infrarroja	NPT	Condiciones de Temperatura y Presión absoluta Normales (20 °C, 1 atm)

N_s	Número de sitios activos accesibles	PtX	Power-to-X
N_s⁰	Número de átomos accesibles de la fase activa reducida	PVA	Poli(vinil) alcohol
N_T	Número total de átomos de la fase activa.	PVD	Deposición por deposición física
P	Producto	PVP	Poli(vinil) pirrolidona
P	Presión	pZ	Potencial Z
P₀	Presión de saturación del adsorbato	R	Reactivo
P/P₀	Presión relativa	R	Constante de los gases ideales
P_{Cat.}	Peso del catalizador	R_c	Radio del cilindro
PCS	Espectroscopía de correlación de fotones	R (%)	Reducibilidad
PD	Catalizador preparado por el método precipitación depósito	R1	Monolito de tipo 1
PEM	Membrana de electrolito polimérico	R2	Monolito de tipo 2
PFC	Perfluorocarbono	R3	Monolito de tipo 3
P_M^f	Peso de la muestra después de la calcinación	R4	Monolito de tipo 4
P_Mⁱ	Peso de la muestra antes de calcar	RA1	Monolito de aluminio de tipo 1
P_R^f	Peso del recubrimiento tras el test de adherencia	RA4	Monolito de aluminio de tipo 4
P_Rⁱ	Peso inicial del recubrimiento	RF1	Monolito de FeCrAl de tipo 1
PtC	Power-to-Chemicals	RF2	Monolito de FeCrAl de tipo 2
PtF	Power-to-Fuel	RF3	Monolito de FeCrAl de tipo 3
PtG	Power-to-Gas	RF4	Monolito de FeCrAl de tipo 4
PtL	Power-to-Liquid	RL4	Monolito de latón de tipo 4
		r_k	Radio de Kelvin
		R_p	Radio de la partícula
		RTP	Reducción a temperatura programada
		RTP-H₂	Reducción a temperatura programada de hidrógeno
		RWGS	<i>Reverse Water Gas Shift</i>

S	Superficie	TCD	Detector de conductividad térmica
S_{BET}	Superficie específica	T_{cons}	Temperatura de consigna
S_{BET}[*]	Superficie específica calculada por gramo de soporte	TEM	Microscopía electrónica de transmisión
S_c	Superficie de la capa	TGA	Análisis termogravimétrico
SEM	Microscopía electrónica de barrido	t_R	Tiempo de retención
SF₆	Hexafluoruro de azufre	T_{reac}	Temperatura de reacción
S_L	Superficie lateral del sustrato	T_{reducción}	Temperatura de reducción
S_M	Superficie metálica	TU	Catalizador preparado por el método todo-en-uno
S_{MC}	Superficie metálica por gramo de catalizador	TU^{1P}	Catalizador preparado por el método todo-en-uno con un 1 % de poli(vinil) alcohol como aditivo
S_{MC}^{CO}	Superficie metálica por gramo de catalizador calculado por quimisorción de CO	T_{XCO₂}^{máx}	Temperatura de reacción en la máxima conversión de CO ₂
S_{MC}^{H₂}	Superficie metálica por gramo de catalizador calculado por quimisorción de H ₂	T_{CH₄}^{máx}	Temperatura de reacción en el máximo rendimiento a metano
S_{MM}	Superficie metálica por gramo de fase activa o metal	U_E	Movilidad electroforética
SPE	Electrolito polimérico sólido	UTCUTS	Usos de la Tierra, Cambios de Uso de la Tierra y Silvicultura
STEM	Microscopía electrónica de transmisión de barrido	V	Volúmen
STP	Condiciones de Temperatura y Presión Estándar (0 °C, 1 bar)	V_a	Volumen adsorbido
T	Temperatura	V_{a0}	Volumen de todos los poros (saturación)
T₁₀	Temperatura de reacción cuando la conversión de CO ₂ alcanza el 10 %	V_{ads}	Volumen de gas adsorbido a una determinada presión relativa
T₅₀	Temperatura de reacción cuando la conversión de CO ₂ alcanza el 50 %	V_{iny}	Volumen inyectado
t_{capa}	Espesor la capa catalítica	V_m	Volúmen de adsorbato correspondiente a la monocapa
		V_{mol}	Volumen molar

V_p	Volumen de poro	Y_{CH₄}^{máx}	Rendimiento a metano máximo
W_a	Peso atómico del metal	Y_{CO}	Rendimiento a CO
X	Conversión	Y_{CO}^{CO₂máx}	Rendimiento a CO cuando la conversión de CO ₂ es máxima
X_{CO₂}	Conversión de CO ₂	Y_{CO}^{máx}	Rendimiento a CO máxima
X_{CO₂}^{máx}	Conversión de CO ₂ máxima	Y^e_{CH₄}	Rendimiento a metano en el equilibrio
X^e_{CO₂}	Conversión de CO ₂ en el equilibrio	Y^e_{CO}	Rendimiento a CO en el equilibrio
X_{H₂}	Conversión de hidrógeno	Y_i	Rendimiento del componente i
X_i	Conversión del componente i	z	Potencial zeta
XPS	Espectroscopía Fotelectrónica de Rayos X	Z	Número atómico
Y	Rendimiento		
Y_{CH₄}	Rendimiento a metano		

1

Introducción

1.1.	<u>VISIÓN ACTUAL</u>	13
1.2.	<u>LOS PROCESOS POWER-TO-X</u>	17
1.3.	<u>POWER-TO-GAS</u>	21
1.4.	<u>METANACIÓN DE CO₂</u>	23
1.5.	<u>CATALIZADORES HETEROGÉNEOS</u>	25
1.5.1.	DESACTIVACIÓN DE LOS CATALIZADORES	28
1.5.2.	MÉTODOS DE PREPARACIÓN DE LOS CATALIZADORES	30
1.5.3.	CATALIZADORES PARA LA METANACIÓN DE CO ₂	31
1.5.3.1.	CATALIZADORES ESTRUCTURADOS	35
1.5.3.1.1.	Tipos de sustrato	36
1.5.3.1.2.	Recubrimiento de los sustratos	39
1.5.3.1.3.	Catalizadores estructurados en la metanación de CO ₂	42
1.6.	<u>OBJETIVO DE LA TESIS</u>	46
1.7.	<u>ESTRUCTURA DE LA TESIS</u>	47
1.8.	<u>REFERENCIAS</u>	48

1.1. Visión actual

Actualmente la humanidad se enfrenta a uno de los mayores desafíos, el cambio climático. Cada día que pasa existen mayores evidencias de las devastadoras consecuencias que el planeta deberá confrontar [1-4].

En 1992, con menores pruebas científicas que las actuales, la preocupación que existía al respecto impulsó que tuviera lugar la Convención Marco de las Naciones Unidas sobre el Cambio Climático (CMNUCC) en la Cumbre de la Tierra de Río de Janeiro, en el que queda recogido el reconocimiento del problema existente. Aunque no fue hasta 1994 cuando la CMNUCC entró en vigor. Esta convención hoy en día ya consta de la ratificación de un total de 197 países, entre los que está incluida España [5].

Desde que la comisión fue adoptada y ratificada, se han llevado a cabo 25 Conferencias de las Naciones Unidas sobre el Cambio Climático por parte de los miembros de la CMNUCC. Entre ellas, la primera en trascender de forma jurídica fue la XXIª Conferencia celebrada en París en 2015, como el denominado "Acuerdo de París".

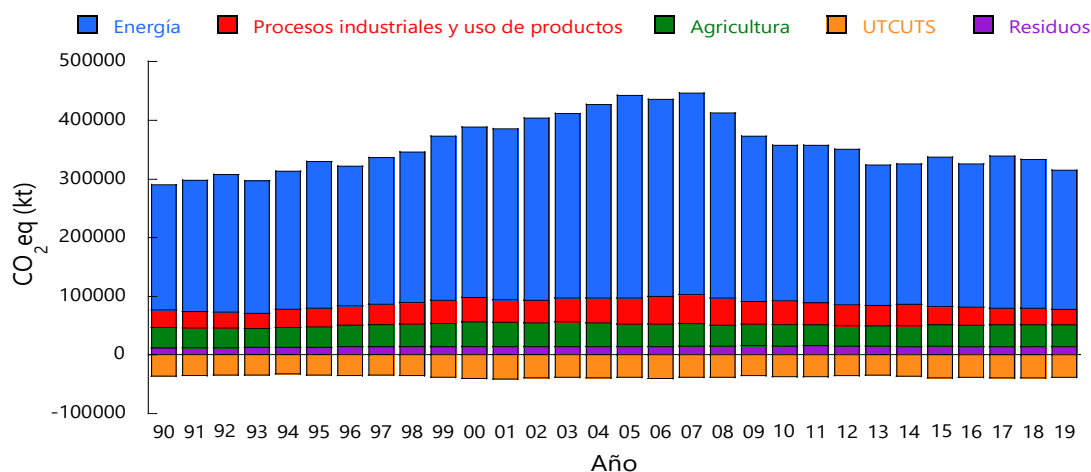


Figura 1.1. Evolución de las emisiones de GEI en España entre los años 1990-2019 [6].

Este acuerdo implica cambios económicos y sociales que permitan establecer o instaurar planes de acción, para crear resiliencia, adaptándose a las consecuencias de los daños ya causados, y, para mitigar las causas del calentamiento global, como son

las emisiones de los gases de efecto invernadero (GEI) (Figura 1.1) [6, 7]. Las principales emisiones de estos gases proceden del sector energético, de los procesos industriales y el uso de productos, la agricultura, de los UTCUTS (Usos de la tierra, cambios de uso de la tierra y silvicultura) y de los residuos.

Existen múltiples estrategias para la reducción de la emisión de los GEI; desde la optimización de los procesos, hasta su reutilización. Entre los GEI se encuentran el CO₂, el CH₄, el N₂O, los HFCs, los PFCs y el SF₆, aunque el CO₂ es el generado de forma más abundante (Figura 1.2).

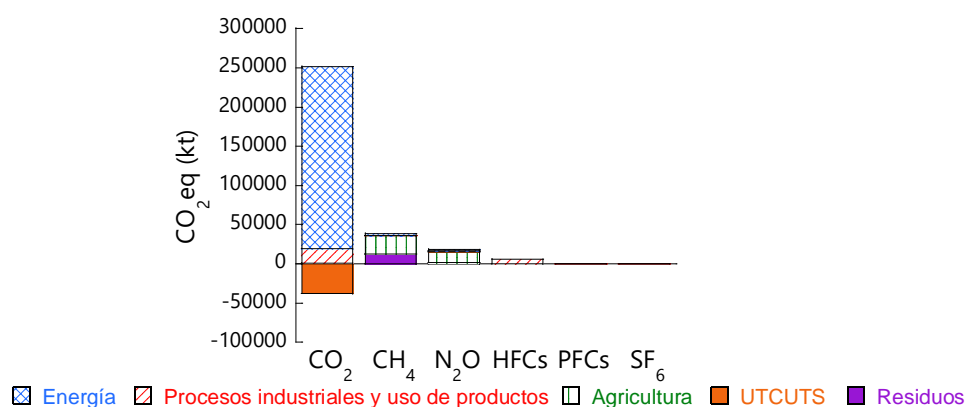


Figura 1.2. Contribución por sectores a las emisiones de los principales GEI del año 2019 [6].

El CO₂ es un gas generado principalmente por el sector energético. Aunque en los últimos años la generación de energía producida por fuentes renovables ha ido en aumento (Figura 1.3), en el año 2020 todavía el 54,5 % de la energía fue producida por fuentes de energía no renovables en España. Entre las fuentes de energía renovables se contabilizan la hidráulica, la eólica, la solar fotovoltaica, la solar térmica, los residuos renovables y otros. En el caso de las no renovables se encuentran las centrales hidroeléctricas de bombeo o turbinación bombeo, que constituyen un sistema de almacenamiento de la energía en los momentos de menor demanda, las centrales nucleares, el carbón, el fuel/gas, las centrales de ciclo combinado, en las que se transforma la energía térmica del gas natural en energía eléctrica mediante dos ciclos sucesivos, las centrales de cogeneración, donde a partir de una única fuente de energía primaria de energía se obtienen de forma simultánea dos tipos de energía (principalmente electricidad y calor), y, finalmente, los residuos no renovables.

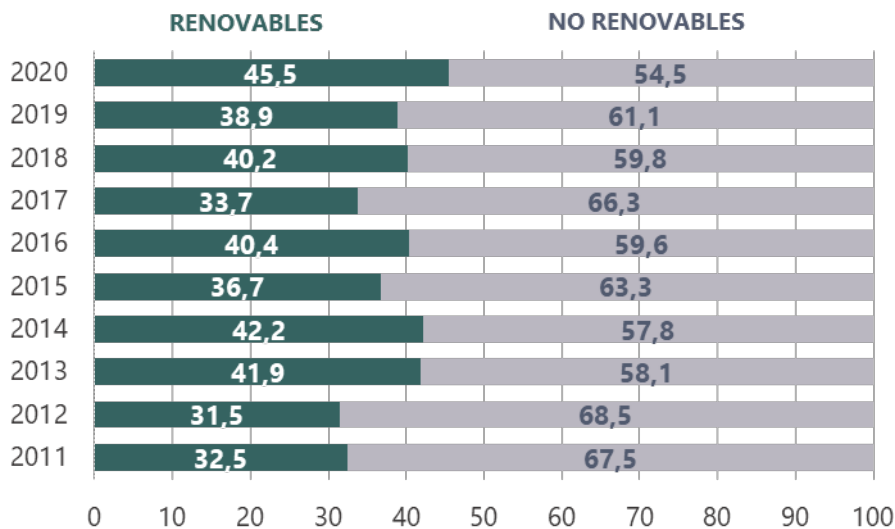
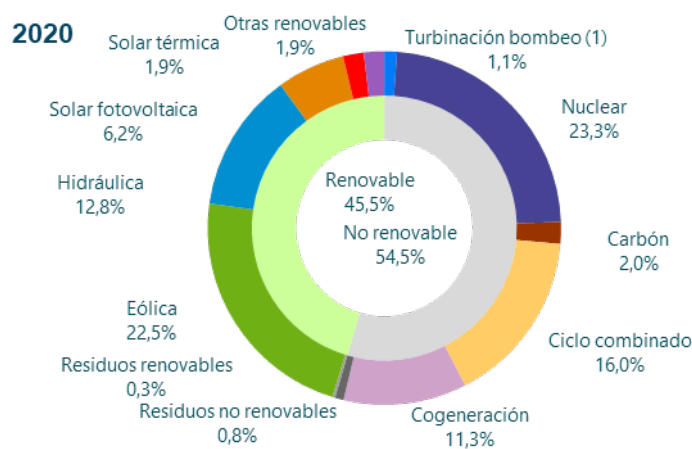


Figura 1.3. Evolución del porcentaje de energía de generación renovable y no renovable en la España peninsular (%) [8].

La distribución de los tipos de fuentes de las que se obtuvo energía eléctrica en el último año se muestra de forma más detallada en la Figura 1.4.



⁽¹⁾ Turbinación de bombeo puro + estimación de turbinación de bombeo mixto.

Figura 1.4. Estructura de la generación eléctrica en la España peninsular en 2020 (%) [8].

Aun que el 45,5 % ya procede de diversas fuentes renovables, queda lejos aún del objetivo planteado por el gobierno español para 2050, en el que se pretende basar el sistema energético fundamentalmente en energías renovables, representando un 97 % del consumo final [9].

Incluso alcanzando dicho propósito, las emisiones de CO₂ pueden verse reducidas, pero no necesariamente suprimidas por completo. Por ello, su utilización es ampliamente investigada como posible alternativa para lograr que la emisión neta sea 0, cerrando de esta manera en ciclo del carbono.

La captura de CO₂ del ambiente conlleva costes elevados pero debido a que se trata de un procedimiento que no requiere su posterior transporte sigue en desarrollo [10]. Además de este método, existen 4 tipos principales de captura a partir del uso de combustibles fósiles y biomasa. La captura de flujos de procesos industriales [11], la captura pre-combustión [12], la posterior a la combustión [13] y a partir de la combustión de oxcombustible [14].

Una vez capturado es esencial que este se separe de otros posibles gases. Los principales procesos de separación son la absorción [15], la adsorción [16], el uso de membranas [17, 18] y la destilación criogénica [19].

Obtenido el gas purificado, este puede ser acumulado mediante el almacenamiento geológico [20], en acuíferos [21] o en yacimientos antiguos de gas y petróleo. Pero, este método puede ser un riesgo a largo plazo debido a la probabilidad de fuga del gas y su influencia en el ecosistema [22]. Por ello, es necesario la búsqueda de nuevas alternativas a las que pueda ser destinado el CO₂.

El CO₂ es un gas inerte e inodoro que posee múltiples y particulares propiedades, por lo que puede ser empleado en un sinfín de aplicaciones. Entre ellas está su uso como protección contra incendios debido a que se trata de una molécula totalmente oxidada que no arde [23]. También es utilizada en invernaderos, ya que incrementa la actividad fotosintética, favoreciendo el crecimiento y aumentando la producción y calidad de la cosecha [24]. Debido a su solubilidad en agua, interviene en la producción de bebidas con gas [25, 26, 27]. Además, tiene la capacidad de regular el pH, por lo que es útil en el tratamiento de aguas residuales [28] y piscinas [29]. Sus propiedades bacteriostáticas y bactericidas lo hacen apropiado para el envasado de alimentos en atmósfera modificada (MAP) [30, 31]. También es empleado como gas de aturdimiento para evitar

sufrimiento de los animales [32, 33]. Por otro lado, debido a la absorción del calor que tiene lugar al despresurizarse [34], es útil en la refrigeración alimentaria, médica y en el transporte refrigerado. Finalmente, otra de sus aplicaciones es como reactivo químico, por ejemplo, en la producción de combustibles, mediante procesos como el Power-to-X, o en la producción de productos intermedios, como la urea, el metanol, las olefinas, el ácido fórmico, etc. [35, 36, 37].

1.2. Los procesos Power-to-X

Una de las prometedoras alternativas del uso del CO₂ son los procesos Power-to-Gas (PtG) o Power-to-Liquid (PtL). Ambas rutas se engloban en la denominación general Power-to-X (PtX). El PtX permite transformar de forma conjunta el exceso electricidad procedente de las fuentes de energía renovables y el CO₂ en un combustible (Figura 1.5). También se engloba en el PtX la transformación conjunta de energía eléctrica y N₂ en productos químicos nitrogenados como el amoníaco y sus derivados.

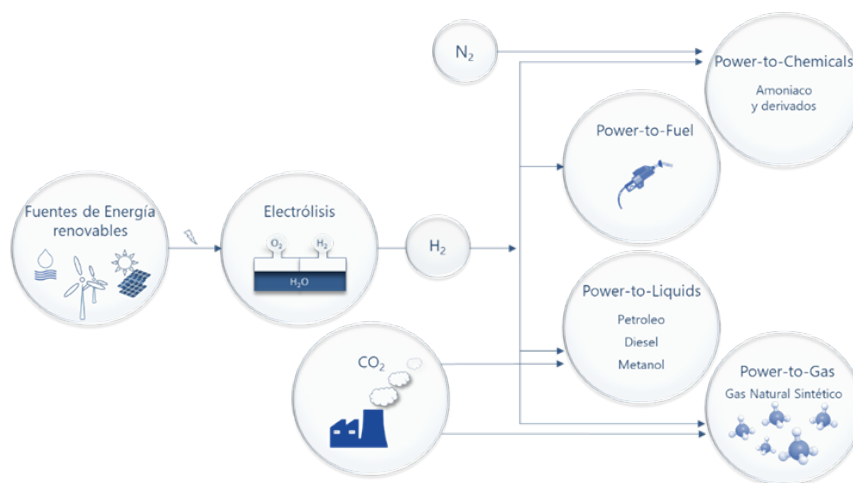


Figura 1.5. Proceso "Power-to-X".

El principal problema asociado a las fuentes de energías renovables es su intermitencia debida a la variabilidad y la dependencia de las condiciones climáticas diarias. Para que el sistema de distribución de energía funcione correctamente es necesario que el suministro y la demanda coincidan en todo momento. Es por esto,

que la incorporación de las energías renovables tales como la fotovoltaica y la eólica requiere su complementación con otras tecnologías que permitan almacenar energía y por tanto amortiguar los desacuerdos entre producción y demanda.

Además de la intermitencia de las fuentes, la demanda energética no es estable, fluctúa a lo largo del día (Figura 1.6). Por ello, en los momentos de baja demanda, la energía puede ser destinada a la generación de H₂ para el proceso PtX.

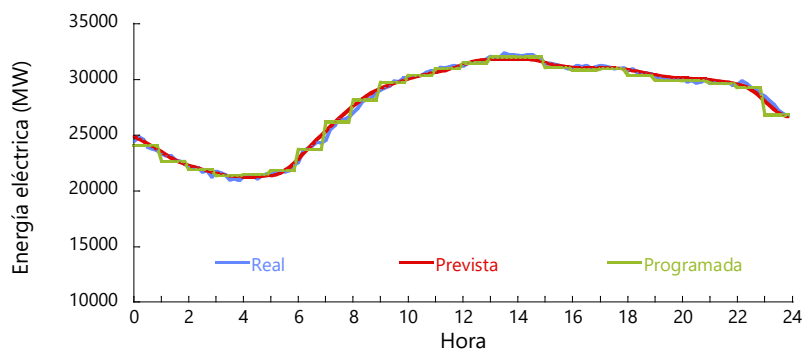


Figura 1.6. Curvas de demanda de energía eléctrica horaria peninsular del día 28/06/2021 (MW) [8].

La generación del hidrógeno tiene lugar mediante la electrólisis del agua en la que interviene, como se ha mencionado anteriormente, la energía proveniente de fuentes de energía renovables. Este proceso se lleva a cabo en un electrolizador que consta de un electrodo negativo o cátodo y un electrodo positivo o ánodo. Cuando el agua es alimentada en la celda, se aplica una carga eléctrica de un determinado voltaje, y el hidrógeno es producido por la reducción originada en el cátodo, y el oxígeno mediante la oxidación originada en el en el ánodo. La ecuación de la reacción producida se muestra a continuación:



Aunque el proceso general es el mismo, existen principalmente 3 tipos de tecnologías para llevarlo a cabo [38]. La diferencia entre ellos reside en el electrolito empleado. La electrólisis alcalina se basa en un electrolito líquido [39], mientras que cuando es un electrolito polimérico sólido (SPE) se denomina electrólisis de membrana de electrolito polimérico (PEM) [40], y cuando es un óxido sólido, electrólisis de vapor a alta temperatura [41, 42].

El H_2 en sí mismo es un vector energético. Proporciona un modo de almacenar energía de la que disponer cuando es preciso, ya que se caracteriza por tener alta densidad energética, pero, sin embargo, ocupa mucho volumen. Se trata del elemento más ligero que se encuentra en estado gaseoso en condiciones normales. Su mezcla con el O_2 en diferentes proporciones es altamente inflamable y en determinadas concentraciones en el aire puede llegar al límite de detonación [43, 44]. En consecuencia, debido a las dificultades y riesgos de su logística, es de vital importancia mejorar los sistemas de almacenamiento y transporte disponibles, por lo que existe actualmente importantes esfuerzos de investigación y desarrollo en este tema.

Estos inconvenientes hacen del proceso PtX una ventajosa alternativa, ya que permite transformar el hidrógeno en otros productos valiosos, como combustibles o productos químicos de consumo. Según el producto producido el proceso se denomina Power-to-Chemicals (PtC) y Power-to-Fuel (PtF) en sus dos variantes, Power-to-Liquid (PtL) o Power-to-Gas (PtG).



Figura 1.7. Red de gasoductos nacional [45].

El proceso PtC se orienta a la producción de productos químicos, como pueden ser el amoníaco [46, 47] y sus derivados, haciendo reaccionar H_2 y N_2 . Mientras que el PtF

pretende valorizar el H₂ principalmente como combustible destinado al transporte [48]. Sin embargo, en el PtL el H₂ puede ser transformado en otros productos como los combustibles líquidos [49]. Entre los productos producidos por este proceso están los hidrocarburos (gasolina y diésel), obtenidos mediante la síntesis de Fischer-Tropsch a partir de gas de síntesis [50], el metanol [51] o el dimetil éter, que puede ser empleado como sustituto del diésel [52]. Finalmente, el PtG está orientado a la generación de gases, como el hidrógeno o el gas natural sintético (GNS), que puedan ser inyectados a la red de gaseoductos de gas natural, beneficiándose así de la amplia infraestructura ya existente (Figura 1.7).

No obstante, la inyección de los gases debe seguir la legislación específica de cada país. En España estas regulaciones quedan recogidas en el "Protocolo de Detalle PD01" de las normas de gestión técnica del sistema NGTS publicadas en el Boletín Oficial del Estado (BOE) [53]. En el queda detallado que los gases procedentes de fuentes no convencionales, tales como el biogás, el gas obtenido a partir de biomasa u otro tipo de gas producido mediante procesos de digestión microbiana, deberán cumplir con las especificaciones de calidad de la siguiente Tabla 1.1:

Tabla 1.1. Especificaciones de calidad del gas procedente de fuentes no convencionales introducido en el Sistema Gasista.

Propiedad (*)	Unidad	Mínimo	Máximo
Metano (CH ₄)	mol %	95	-
CO	mol %	-	2
H ₂	mol %	-	5
Compuestos Halogenados:			
- Flúor/Cloro	mg/m ³	-	10/1
Amoníaco	mg/m ³	-	3
Mercurio	µg/m ³	-	1
Siloxanos	mg/m ³	-	10
Benceno, Tolueno, Xileno (BTX)	mg/m ³	-	500
Microorganismos	-	Técnicamente puro	
Polvo/Partículas	-	Técnicamente puro	

(*) Tabla expresada en las siguientes condiciones de referencia: [0 °C, V (0 °C, 1,01325 bar)].

La cantidad de H₂ que puede ser inyectada puede alcanzar un máximo del 2 %. Sin embargo, la de metano puede superar el 95 %, por lo que el desarrollo del proceso PtG se centra principalmente en la producción de metano, evitando así, los riesgos

asociados al almacenamiento y transporte del hidrógeno. Por tanto, aunque la producción de H₂ a partir de energía eléctrica puede considerarse en un sentido estricto como un proceso PtG, es más frecuente considerarlo como la etapa inicial de la producción de GNS o de los procesos PtC y PtL.

1.3. Power-to-Gas

Desde que en 2009 se construyera la primera planta piloto en Stuttgart (Alemania) [54], los proyectos para implementar el proceso PtG desarrollados y planificados han crecido hasta alcanzar la escala global (Figura 1.8). Aunque, la mayor parte de ellos siguen concentrándose en Europa central, principalmente en Alemania [55].

Se trata de un prometedor proceso ya que hace uso de las facilidades logísticas de gas natural, pero necesita mejoras en la eficiencia del proceso de síntesis del GNS, para disminuir los costes y poder considerarse una alternativa económicamente viable.

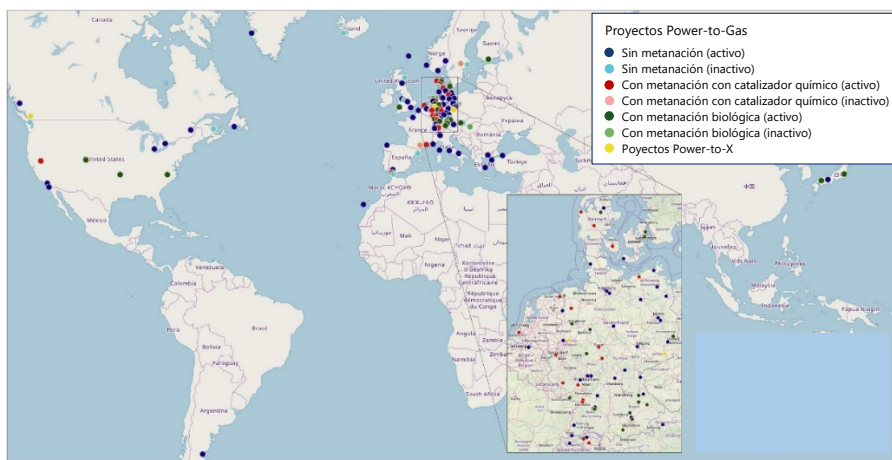


Figura 1.8. Asignación de proyectos de PtG diferenciada según su objetivo de productos, así como su actividad/inactividad [56].

El esquema del proceso PtG se detalla en la Figura 1.9. Este proceso consta de la producción de H₂ por electrólisis de agua, común en todos los procesos PtX, y su conversión mediante la metanación de CO₂ en la unidad de metanación.

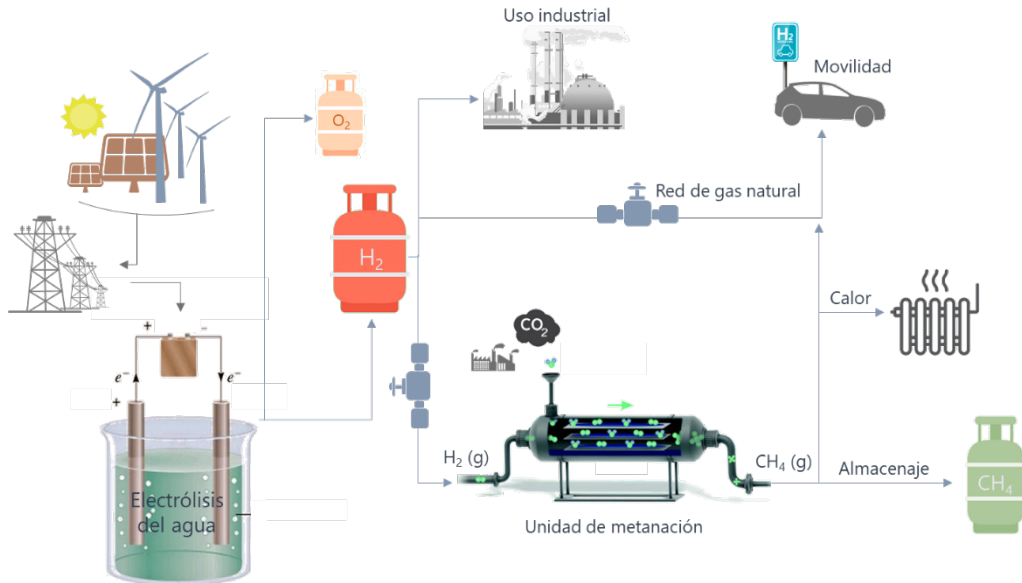


Figura 1.9. Proceso Power-to-Gas.

De esta forma, se puede convertir la energía eléctrica procedente del exceso generado de las fuentes de energía renovables en energía química más fácilmente almacenable. El CO₂ en este proceso, podría obtenerse del aire del ambiente (excesivo coste de concentración), de procesos industriales o de plantas de generación de energía, y también a través de plantas de biomasa. Por otro lado, el metano o gas natural sintético (GNS) generado además de poder ser inyectado a la red de gas, puede ser almacenado o empleado como combustible.

El segundo paso es la reacción de metanación de CO₂, determinante para la definición del tipo de proceso. Esta reacción, también denominada reacción de Sabatier, ha sido ampliamente estudiada desde su descubrimiento por los químicos franceses Paul Sabatier y Abbé Jean-Baptiste Senderens en 1902 [57, 58]. El desarrollo de esta reacción fue basado en la investigación realizada en la metanación de CO [59]. En 1999 Hashimoto y cols. proponen esta reacción como una posibilidad para reciclar CO₂ con el objetivo prevenir el calentamiento global [60]. Con este mismo propósito, en 2009 Michael Sterner introduce el concepto Power-to-Gas y la aplicación de esta reacción como parte del proceso [61]. Desde entonces esta reacción ha cobrado cada vez un mayor interés.

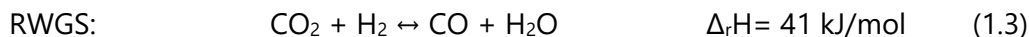
1.4. Metanación de CO₂

La reacción de Sabatier puede describirse como (Ec. 1.2):



Se han realizado múltiples estudios para aclarar los posibles mecanismos por lo que tiene lugar la metanación de CO₂ [62- 66]. Existen dos principales rutas de reacción que son función de la naturaleza del metal seleccionado como catalizador y del soporte. Ambas rutas pueden tener lugar de forma simultánea [67].

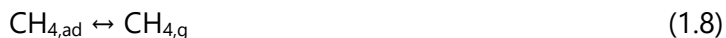
La primera propuesta es la ruta del carburo, donde el CO₂ adsorbido se disocia para formar CO como intermedio de reacción mediante la reacción "reverse water gas shift" (RWGS) (Ec. 1.3) [68, 69].



Una vez formado el CO tiene lugar su metanación para formar metano y agua (Ec. 4).

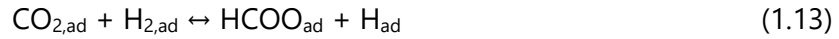


Según la literatura esta segunda etapa puede ser el resultado de diferentes las etapas recogidas a continuación (Ec. 1.5-11) [68]. Antes de ello, el CO adsorbido (CO_{ad}) se disocia en C_{ad} y O_{ad}.

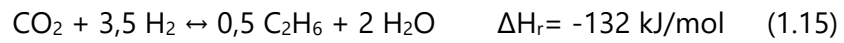


El segundo mecanismo propuesto es la reacción directa del CO₂ a metano, también denominada la ruta del formiato, en la que se sugiere la presencia de especies de formiato como los principales intermedios de reacción [70]. Esta vía tiene lugar

mediante la formación de los intermedios por medio de las reacciones descritas en las ecuaciones 1.12-14.



En la metanación de CO_2 además de la generación de metano y agua pueden producirse hidrocarburos como el etano (Ec. 1.15) y/o carbón (Ec. 1.16) [71].



La variación energía libre de Gibbs con la temperatura de las reacciones principales que tienen lugar en la metanación de CO_2 pueden dar una idea general de las reacciones que predominarán en cada temperatura.

La reacción es espontánea y está favorecida hacia los productos cuando $\Delta G < 0$, esto sucede en la zona grisácea de la Figura 1.10. Así, se puede apreciar que hasta 550 °C aproximadamente, se ve favorecida la generación de metano y agua.

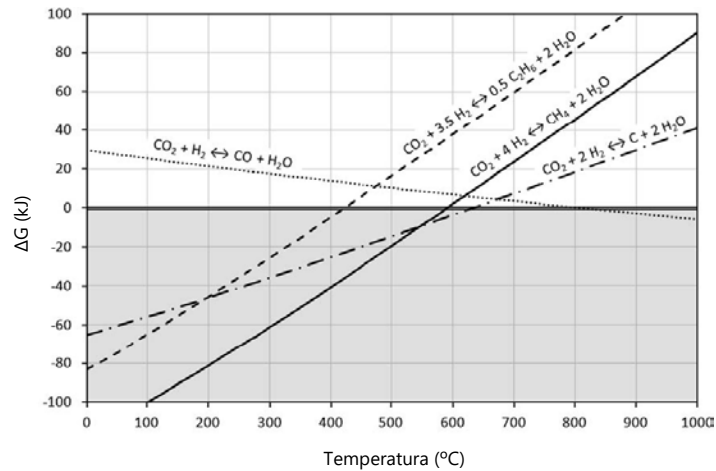


Figura 1.10. Energía libre de Gibbs en función de la temperatura [71].

La reacción global tiene una entalpía estándar elevada negativa, por lo que tiene un carácter altamente exotérmico. Siguiendo el principio de Le Chatelier, la reacción está

favorecida a bajas temperaturas y altas presiones, ya que el número de moles de los productos es inferior al de los reactivos (Figura 1.11 (a)).

Otro de los factores influyentes es la relación H_2/CO_2 . Las relaciones altas conducen a altas conversiones de CO_2 y mejor selectividad a CH_4 [72]. La relación más empleada en la reacción de Sabatier es 4 [73- 78], que da lugar a la fracción molar de los compuestos que se muestra en la Figura 1.11 (b).

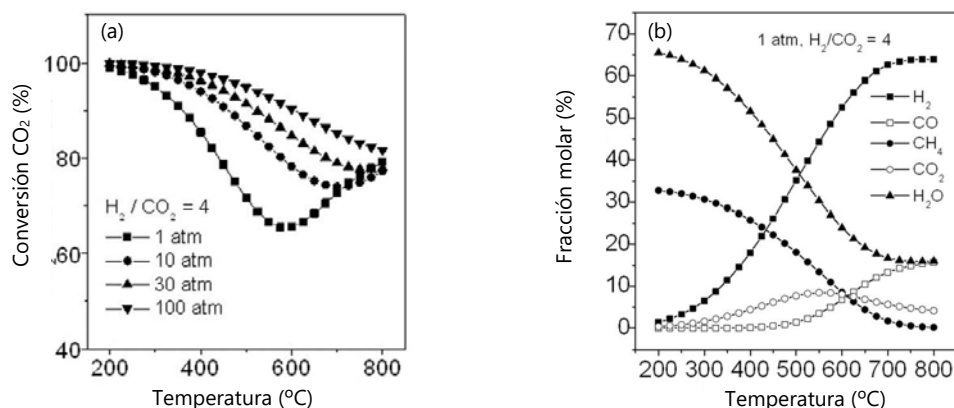


Figura 1.11. (a) Efecto de la presión y la temperatura en la conversión de CO_2 ; (b) fracción de productos en el equilibrio a 1 atm en la metanación de CO_2 [72].

Aunque la termodinámica indique que la reacción se ve favorecida a bajas temperaturas [63], la disociación de los enlaces de la molécula de CO_2 para su reducción a metano requiere superar elevadas energías [79]. Las limitaciones cinéticas que esto supone hacen necesario el uso de catalizadores que permitan una velocidad de reacción adecuada.

1.5. Catalizadores heterogéneos

La reacción de hidrogenación de CO_2 se lleva a cabo principalmente sobre la superficie de catalizadores heterogéneos sólidos, cuyo estado de agregación difiere al de los reactivos y productos, que se encuentran en estado gaseoso. Para ello, al menos uno de los reactivos debe ser adsorbido en la superficie del catalizador, por lo que las propiedades químico-físicas de la superficie son determinantes para lograr su finalidad.

La energía asociada a las etapas de una reacción en presencia de un catalizador heterogéneo se muestra a continuación (Figura 1.12):

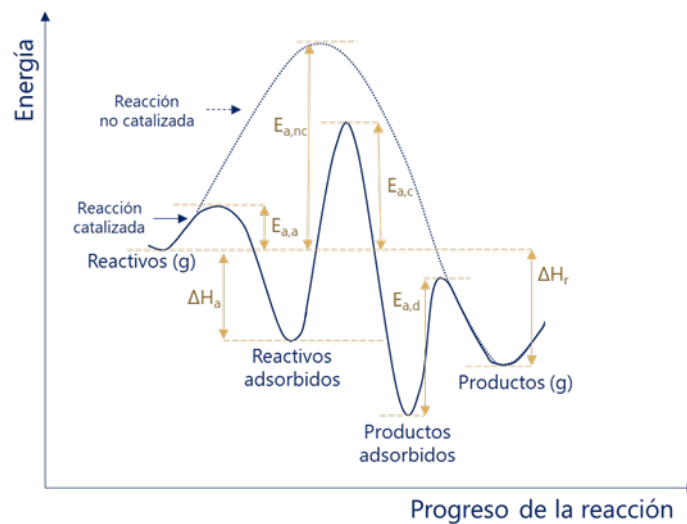


Figura 1.12. Variación de la energía asociada a una reacción.

La aportación energética que se precisa para que la reacción tenga lugar es elevada. No obstante, cuando se hace uso de un catalizador, la reacción tiene lugar mediante la formación de los intermedios que requieren menor energía. Los intermedios obtenidos tienen tiempos de vida bajos, por lo que para poder identificarlos, es necesario recurrir a métodos de análisis más complejos como la espectroscopía infrarroja (IR) o la espectroscopía fotoelectrónica de rayos X (XPS) por ejemplo.

En este tipo de reacciones, además de considerar la energía, y, por tanto, la velocidad dependiente de la reacción en sí misma, también está influenciada por procesos físicos de transporte. Es decir, la velocidad puede estar controlada por los procesos de difusión además de la cinética de la reacción química. Las etapas por las que tiene lugar la reacción se recogen a continuación y en la Figura (1. 13) [80]:

1. Difusión de los reactivos a través de la capa límite que rodea la partícula de catalizador, adyacente a su superficie externa, denominada difusión de película o difusión en la interfase.

2. En la difusión intrapartícula o difusión de poros, los reactivos se difunden a través del interior de los poros del catalizador hasta los sitios activos, donde ocurrirá la transformación.
3. Adsorción de los reactivos en los sitios activos de la superficie.
4. Reacciones superficiales, que implican la formación o conversión de varios intermedios adsorbidos, posiblemente incluyendo etapas de difusión superficial.
5. Desorción de productos de los sitios activos de los catalizadores.
6. Difusión intrapartícula, donde los productos se difunden a través de los poros del catalizador a la superficie externa.
7. Difusión de los productos a través de la capa límite exterior hasta el seno de la fase gaseosa (difusión de interfase).

De ese modo pueden diferenciarse diferentes etapas en el diagrama de Arrhenius en el que se representa el logaritmo de la constante de velocidad efectiva (k_e) frente a la inversa de la temperatura (T) (Figura 1.13 (b)).

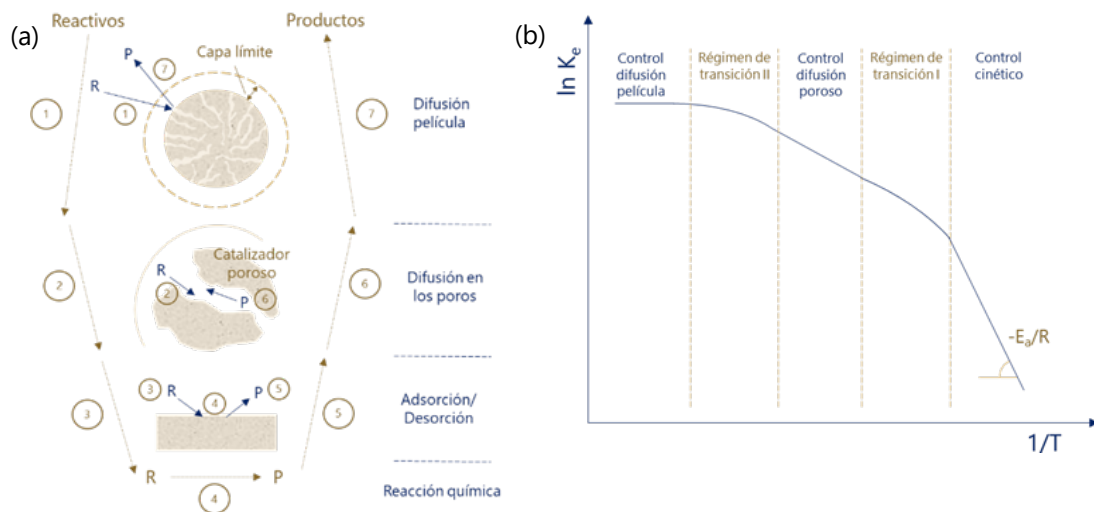


Figura 1.13. Variación de la energía asociada a una reacción.

A bajas temperaturas, la reacción es lenta, por lo que se da un en el control cinético, y, la pendiente es proporcional a la energía de activación intrínseca (E_a). Al aumentar la temperatura, tiene lugar una fase en la que la velocidad de reacción es igual a la velocidad de difusión en los poros denominada región de transición I, donde la

pendiente es dependiente de la temperatura. Al seguir subiendo la temperatura, la reacción se produce con mayor velocidad, y, la etapa controlante es la difusión en los poros. Esto sucede hasta alcanzar una temperatura en la que se alcanza el segundo régimen de transición. Con un mayor incremento, se alcanza el control por la transferencia en la interfase, donde a pendiente tiende a 0.

1.5.1. Desactivación de los catalizadores

Uno de los desafíos a los que se enfrentan los catalizadores, es que se mantengan activos bajo unas determinadas condiciones de operación durante largos periodos de tiempo, es decir, que no se desactiven. Los principales motivos por los que pueden desactivarse son debidos al envenenamiento o a su estabilidad [81, 82].

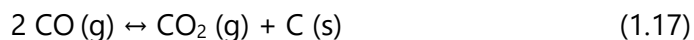
El envenenamiento es producido por sustancias que interactúan con los intermedios de reacción o centros activos, interfiriendo de forma negativa en la velocidad de reacción. Esto puede suceder de forma reversible o irreversible en función de la fuerza de interacción entre ellos. Entre los tipos de envenenamiento habituales se encuentra el ocasionado por adsorción o por deposición.

La adsorción de moléculas de reactivos, productos o impurezas sobre sitios activos pueden producir la disminución de la velocidad de reacción. En ese caso, estas sustancias se consideran venenos, ya que obstruyen sitios activos impidiendo que las especies que deben reaccionar puedan adsorberse. Los venenos pueden clasificarse en [83]:

1. Moléculas que contienen elementos de los grupos Vb (N, P, As, Sb) y VIb (O, S, Se, Te) de la tabla periódica.
2. Compuestos que contengan metales o iones tóxicos: Pb, Hg, Bi, Sn, Zn, Cd, Cu, Fe.
3. Moléculas con múltiples enlaces: CO, NO, HCN o benceno.

La deposición es un proceso físico, en el que diversas sustancias pueden acumularse en la superficie del catalizador, lo que puede reducir la superficie de la fase activa, reduciendo la concentración de la especie adsorbida, y, puede conllevar el bloqueo de los poros o sitios activos [84]. Uno de los principales tipos es la deposición de carbón

o coque, por la reacción de Boudouard (Ec. 1.17), por descomposición o condensación de hidrocarburos.



El segundo motivo por el que un catalizador puede desactivarse es debido a su estabilidad como ha sido anteriormente mencionado.

La estabilidad del catalizador puede verse comprometida por su degradación térmica o sinterizado, donde la superficie de la fase activa o el soporte del catalizador se ven influidos por aumento del tamaño de las partículas, lo que consecuentemente da lugar a la pérdida de superficie [85]. Los procesos de sinterizado generalmente tienen lugar a altas temperaturas de reacción, y, generalmente, se aceleran por la presencia de vapor de agua [86]. El sinterizado del soporte puede tener lugar por difusión superficial, difusión en estado sólido, evaporación/condensación de átomos o moléculas volátiles, difusión en el límite de grano y/o transformaciones de fase.

Otro de los principales problemas de estabilidad que conducen a la desactivación química del catalizador son las reacciones de vapor-sólido o sólido-sólido. La fase activa puede reaccionar con la fase vapor, para formar fases inactivas o volátiles, con el soporte, con diversos promotores o simplemente puede sufrir transformaciones en sus fases durante la reacción, que supongan un obstáculo para que la reacción siga su curso.

Además, de la degradación térmica o las posibles reacciones que ponen en riesgo al catalizador, hay que considerar su posible fallo mecánico y pérdida de la estabilidad estructural [87]. El *crushing*, el desgaste, la erosión o la fractura del catalizador pueden ser los posibles desencadenantes de la pérdida de la actividad. El *crushing* o el aplastamiento del catalizador puede darse empleando cargas elevadas de catalizador. Mientras que el desgaste tiene lugar por el choque entre el propio catalizador o por el del catalizador con el reactor en el que se coloca. La erosión, sin embargo, se atribuye al efecto del flujo, cuando la alimentación se realiza a altas velocidades. Finalmente, la fatiga es la responsable de la fractura, que puede ser de origen químico, térmico o mecánico.

1.5.2. Métodos de preparación de los catalizadores

Los catalizadores heterogéneos pueden presentarse en forma másica (el 100% del material es potencialmente activo) o soportados. La mayoría de los catalizadores másicos se obtienen por el método de precipitación. Este consiste en la obtención de un sólido cristalino por sobresaturación de una solución, mediante transformaciones físicas o químicas. La fase sólida empieza a formarse mediante la nucleación, en la que se forman pequeñas partículas que posteriormente crecen o se aglomeran. La velocidad de crecimiento dependerá del grado de saturación alcanzado. Las condiciones en las que se da la precipitación, implican cambios en las propiedades físicas y químicas del catalizador, que incluyen la composición, el tamaño de las partículas o la porosidad. Este método permite la obtención de catalizadores de varios componentes denominado co-precipitación en el que es crucial la elección de sales que precipiten en condiciones similares.

El método sol-gel es una alternativa para obtener catalizadores másicos. Es menos utilizado por su menor sencillez y mayor coste. Sin embargo, permite un mejor control de las propiedades finales como la composición, la estructura y la homogeneidad. La preparación se realiza mediante la hidrólisis y la condensación de los precursores metálicos, hasta la obtención de xerogeles o aerogeles, en función del tipo de tratamiento de secado que realice.

Una alternativa a estos catalizadores no soportados son los soportados sobre diferentes óxidos metálicos u óxidos metálicos compuestos. De esta manera, se consigue mejorar su dispersión, aumentando su área superficial, y disminuir el coste, ya que los soportes en relación al precio de los metales activos son más baratos. La interacción generada metal-soporte y la dispersión obtenida afectan directamente a sus propiedades catalíticas, como la estabilidad, actividad y selectividad [88, 89]. Estos se preparan mediante el contacto del soporte con suspensión de los precursores metálicos. Se diferencian cuatro procedimientos para llevarlo a cabo: el método de adsorción, el de intercambio iónico, el de impregnación y el de precipitación-depósito.

El método de adsorción se basa en que el soporte, como óxido metálico en la solución, puede presentar una carga electrostática en su superficie, que dependerá del pH en el que se encuentre. Esta carga puede atraer las especies iónicas (cationes o aniones) que están en la solución, las cuales pueden quedar adsorbidas en superficie.

Con este método se puede conseguir una dispersión homogénea del precursor en el soporte.

El intercambio iónico es un método similar a la adsorción, incluso hay casos que consideran ambos como único método [90]. El soporte se sumerge en una disolución que contenga los iones del compuesto que se quiera dispersar. En este caso, los iones de la disolución se van introduciendo en los poros del soporte y los iones del soporte pasan a la disolución hasta alcanzar el equilibrio [91]. Los iones de valencia inferior son intercambiados con iones de valencia superior. Este método es utilizado en la preparación catalizadores en zeolitas [92].

La obtención del catalizador por impregnación requiere poner en contacto el soporte con una solución que contenga los precursores metálicos, el secado para eliminar la fase líquida y la activación del catalizador. Se pueden diferenciar dos tipos de impregnación según la cantidad de solución empleada. En la impregnación húmeda o en exceso de agua, el volumen de la solución empleada es superior al volumen de los poros presentes en el soporte. No obstante, cuando el volumen de solución coincide con el volumen de los poros el método se denomina impregnación seca o a humedad incipiente. En este último caso es preciso conocer con exactitud el volumen poroso. La adición de la solución puede realizarse pulverizándolo de forma continua manteniendo el soporte en movimiento en un cilindro o tambor rotatorio. En este tipo de preparación la temperatura juega un papel importante ya que influye en la solubilidad del precursor y en la viscosidad de la solución, y, por lo tanto, determina el tiempo necesario de humectación.

El método precipitación-depósito ocasiona catalizadores con buenos resultados e actividad y selectividad [93, 94, 95]. Para ello, se suspende el soporte en una solución salina, a la que se le añade una solución alcalina, para provocar la precipitación del metal y su posible interacción con la superficie del soporte. Por lo tanto, se trata de un proceso de dos etapas principales.

1.5.3. Catalizadores para la metanación de CO₂

Inicialmente, desde el descubrimiento en 1902 de la metanación de CO y CO₂ en presencia de níquel como compuesto activo [57], han sido investigados varios metales.

Los principales metales activos estudiados son principalmente de los grupos VI-XI de la tabla periódica (Figura 1.14).

Grupo VI	Grupo VII	Grupo VIII	Grupo IX	Grupo X	Grupo XI
60,0 24 Cr Cromo [Ar] 3d ⁵ 4s ¹	54,9 25 Mn Manganeso [Ar] 3d ⁵ 4s ²	55,8 26 Fe Hierro [Ar] 3d ⁶ 4s ²	58,9 27 Co Cobalto [Ar] 3d ⁷ 4s ²	58,7 28 Ni Níquel [Ar] 3d ⁸ 4s ²	63,5 29 Cu Cobre [Ar] 3d ¹⁰ 4s ¹
96,0 42 Mo Molibdeno [Kr] 4d ⁵ 5s ¹	(98) 43 Tc Tecnecio [Kr] 4d ⁵ 5s ²	101,1 44 Ru Rutenio [Kr] 4d ⁷ 5s ¹	102,9 45 Rh Rodio [Kr] 4d ⁸ 5s ¹	106,4 46 Pd Paladio [Kr] 4d ¹⁰	107,9 47 Ag Plata [Kr] 4d ¹⁰ 5s ¹
183,8 74 W Wolframio [Xe] 4f ¹⁴ 5d ⁴ 6s ²	186,2 75 Re Renio [Xe] 4f ¹⁴ 5d ⁵ 6s ²	190,2 76 Os Osmio [Xe] 4f ¹⁴ 5d ⁶ 6s ²	192,2 77 Ir Iridio [Xe] 4f ¹⁴ 5d ⁷ 6s ²	195,1 78 Pt Platino [Xe] 4f ¹⁴ 5d ⁹ 6s ¹	197,0 79 Au Oro [Xe] 4f ¹⁴ 5d ¹⁰ 6s ¹

Figura 1.14. Principales metales activos estudiados en la hidrogenación de CO₂ de los grupos VI-XI [96].

Los catalizadores basados en rutenio [97, 98] y rodio [99] han presentado excelentes resultados de actividad y selectividad en la reacción de metanación CO₂ [100], llegando hasta el 99-100 % de selectividad a CH₄ [101], sin la desactivación del catalizador [102]. El Rh además, consigue buenos resultados sin necesidad de elevar de forma excesiva la temperatura (50- 150 °C) [103]. Sin embargo, el alto coste de estos metales los hace menos convenientes para su aplicación industrial.

Con el cobalto, se han reportado selectividades de hasta 99 %, pero se ha visto fuertemente influenciado por el soporte en el que se dispersa [104, 105]. Además, el precio lo hace menos atractivo para su aplicación a gran escala.

El hierro, es un catalizador que ha mostrado buena actividad y selectividad en algunos casos [106], pero en la mayoría de estudios su selectividad a metano es baja. Los principales productos generados son las olefinas [107, 108], por lo que es un metal ampliamente empleado en la síntesis de Fischer-Tropsch [109]. El molibdeno tiene menor actividad que los catalizadores de Fe, y, además, posee alta selectividad a CO e hidrocarburos [110]. El osmio además de CH₄, CO y H₂O, produce principalmente hidrocarburos de bajo peso molecular (C₁-C₅), en cantidades superiores a otras fases activas [111, 112, 113], como el hierro.

Otros metales nobles estudiados como el paladio [114, 115], el platino [116, 117], la plata [118] y el oro [119, 118], producen además de CH_4 , subproductos como el CO y el CH_3OH en cantidades significativas. El platino tiene alta selectividad a CO, generado mediante la reacción RWGS, mientras que la plata y el oro, sin embargo, catalizan principalmente la generación de CH_3OH .

Finalmente, los catalizadores más empleados son los basados en níquel [120- 123]. Además de poseer alta actividad y selectividad a CH_4 [124], su bajo coste lo hace más atractivo que el resto de metales antes citados. No obstante, el uso del níquel requiere trabajar a temperaturas más elevadas que en el caso del rodio por ejemplo, lo que puede conllevar a la desactivación del catalizador [125- 128].

El metal de la fase activa suele dispersarse en soportes, ya que pueden aportar una mejor dispersión y mayor estabilidad térmica. En la elección del soporte debe considerarse que este aporte una alta superficie específica y porosidad, buenas propiedades mecánicas, y, que sea inerte y estable. Los óxidos metálicos suelen emplearse como soporte. En la metanación de CO_2 , han sido utilizados los óxidos de aluminio [129], silicio [130], zirconio [131], titanio [132] y cerio [133] entre otros.

El método de preparación de los catalizadores en los que el SiO_2 actúa como soporte, tiene una gran influencia en la actividad y estabilidad del catalizador [134], presentando buenos resultados de actividad [135]. Este soporte permite un buen control de la superficie específica y de la porosidad [136, 137]. Por otro lado, los catalizadores de níquel soportados en TiO_2 [138] y ZrO_2 presentan alta actividad en las reacciones de metanación, aunque el soportado en ZrO_2 consigue una mejor dispersión de la fase activa [139]. Pero, la conversión y la selectividad a metano ha sido superada con el uso de CeO_2 [140]. Se trata de un soporte que tras la reducción puede pasar a Ce^{3+} , y, dejar vacantes que mejoran la actividad [141, 142]. Sin embargo, la alúmina (Al_2O_3) es el soporte más empleado para procesos industriales y en las reacciones de metanación. Su acción como agente deshidratante ha mostrado beneficios en las reacciones de metanación [143]. Además, de su bajo coste en comparación a otros soportes, las múltiples fases cristalinas que puede presentar este óxido y su influencia en las propiedades de los catalizadores, han propiciado que sean ampliamente estudiadas [144- 147]. Entre ellas, la $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ presenta una alta superficie específica, pero por efecto de la temperatura esta fase puede transformarse en otra cuya superficie específica se ve drásticamente disminuida ($\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$) [148- 150]. La adición de promotores puede ser

un modo de incrementar su estabilidad térmica para evitar la pérdida de superficie por sinterizado.

El uso de promotores puede aportar nuevos beneficios a los catalizadores soportados que pueden actuar como promotor estructural y/o electrónico. En el primero caso se pueden obtener mejoras en la dispersión de la fase activa o en la estabilidad térmica mediante cambios en la composición, en la estructura porosa o en sus propiedades mecánicas. En el segundo, la mejora viene propiciada por el cambio en la densidad electrónica de la fase activa.

El dopado con Pt y Pd consigue facilitar la reducibilidad de las especies que contienen los catalizadores de níquel [151, 152]. La adición de CeO_2 a catalizadores $\text{Ni}/\text{Al}_2\text{O}_3$ mejora su reducibilidad, estabilidad y la resistencia a la deposición de carbón [153-155]. El La_2O_3 puede evitar el crecimiento de las partículas de Ni, mejorando su dispersión, y, en consecuencia, incrementando la actividad del catalizador [156-158]. El V_2O_3 además de mejorar la actividad y la estabilidad térmica, mejora la resistencia al coque de los catalizadores de níquel, evitando así su desactivación [159]. Esto también se ha mostrado con el MgO, donde la mejora que produce en la estabilidad térmica evita el sinterizado de la fase activa y mejora la actividad [160, 161].

Por último, se ha introducido un nuevo concepto para los catalizadores para la metanación de CO_2 , que denominan como materiales de doble función (Dual Function Materials (DFM)). Se trata de materiales que permiten de forma consecutiva la captura de CO_2 y su conversión a GNS [162]. De esta manera se evita el consumo requerido por los procesos convencionales de captura de CO_2 y la necesidad de un aporte de calor adicional. Para ello, se emplea un compuesto como adsorbente y un catalizador. Farrauto y cols. [163] demuestran por primera vez de forma experimental, que existe la posibilidad de llevar a cabo la captura del CO_2 y su metanación en un proceso isotérmico en un único reactor. Para ello, emplean como material DFM, preparado por impregnación húmeda incipiente, un catalizador de Ru sobre $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ y CaO como adsorbente. El CO_2 del flujo de gas se quimisorbe en el óxido de calcio, y, con la adición de H_2 tiene lugar el *spill-over* del CO_2 desde los centros del CaO hacia los de la fase activa, quedando quimisorbido en el Ru, tras lo cual se produce la metanación y la posterior desorción de los productos. Desde entonces, han sido investigados otros metales como fase activa (Rh, Pt, Pd, Ni, Co) [164, 165, 166] y diferentes óxidos de

metales alcalinos y alcalinotérreos (Li, Na, K, Cs, Mg) como adsorbente [164, 167, 168, 169, 170, 171], soportados principalmente en γ -Al₂O₃.

1.5.3.1. Catalizadores estructurados

Los catalizadores pueden ser utilizados en la reacción de metanación de CO₂ en forma de gránulos (pellets) en reactores de lecho fijo. Estos son los más empleados debido a su simplicidad y eficacia, pero presentan problemas relacionados con la pérdida de presión. Además, en reacciones altamente exotérmicas, como es el caso de la metanación de CO₂, el rendimiento de la fase activa sobre un soporte de óxido de baja conductividad térmica es dependiente del diseño del reactor. Si el calor producido no se extrae de la zona de reacción correctamente y/o no se distribuye eficazmente por el lecho catalítico (reactor isoterma), pueden ocasionarse aumentos en la temperatura (puntos calientes) perjudiciales para la estabilidad de la fase activa y el control de la selectividad. Esto hecho, unido a las eventuales limitaciones a la difusión en el interior de las partículas de catalizador, hace necesaria la búsqueda de configuraciones del reactor especiales para este tipo de procesos.

Actualmente, en este sentido se están realizando importantes esfuerzos para superar las limitaciones de transferencia de calor que aparecen en las reacciones fuertemente exotérmicas, mediante el uso de reactores estructurados metálicos de alta conductividad térmica. Entre ellas se encuentran la síntesis de Fischer-Tropsch [172-176], la síntesis de metanol [177], la síntesis de dimetil-éter [178, 179] o la metanación de CO₂ [180, 181]. En estos casos, se han estudiado catalizadores estructurados, de diversas configuraciones y materiales, con los que ha puesto de manifiesto la importancia del control de la temperatura de reacción. El mal control de la temperatura produce disparos térmicos, que conllevan la producción de productos no deseados y la desactivación del catalizador.

La preparación de catalizadores estructurados puede llevarse a cabo por diferentes procedimientos (Figura 1.15). Su elección dependerá de tipo de catalizador necesario en función de las condiciones en las que deberá operar. Una forma sencilla de obtenerlo es mediante el recubrimiento de un sustrato con una fina capa de catalizador. El sustrato estructurado puede variar en el material y en el tipo de estructura.

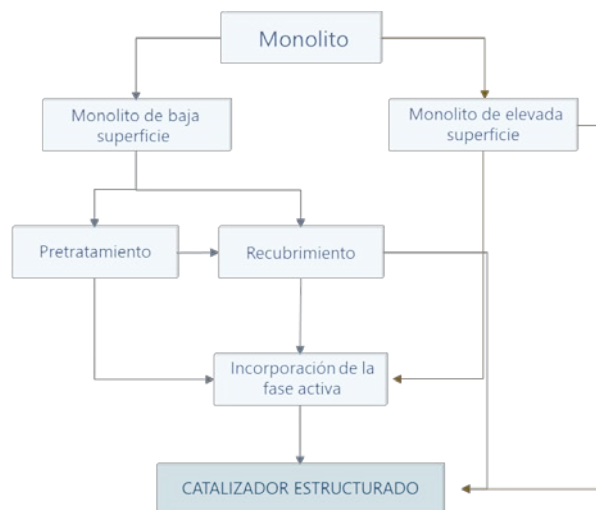


Figura 1.15. Métodos de obtención de los catalizadores estructurados [182].

Los sustratos son mayoritariamente cerámicos o metálicos. Los cerámicos son económicos, fáciles de recubrir y muy resistentes a la temperatura, pero tienen baja conductividad térmica. Los metálicos, sin embargo, además de tener buenas propiedades mecánicas, tienen mayor conductividad térmica, lo que les brinda ventajas para su aplicación en reacciones que conllevan cambios drásticos de temperatura, aunque son más caros y difíciles de recubrir con el catalizador. La composición de los sustratos metálicos puede ser seleccionada entre un gran número de metales y aleaciones en función de las características deseadas.

1.5.3.1.1. Tipos de sustrato

Los sustratos estructurados metálicos pueden encontrarse principalmente en forma de monolitos, mallas y espumas (Figura 1.16).

Los monolitos son sistemas formados por estructuras unitarias atravesadas longitudinalmente por canales paralelos [183]. Estos canales permiten el flujo de los fluidos con facilidad disminuyendo la pérdida de carga que repercute en mayores costes de operación. El pequeño tamaño de estos canales conlleva que el flujo de los reactivos a través de ellos sea laminar, y, debido a que no hay conexión entre los canales, el mezclado de los reactivos debe ser anterior a la entrada en el monolito [184].

Además, como no hay interconexión entre los canales, es necesario asegurar una buena distribución del flujo entre dichos canales a la entrada de los monolitos.



Figura 1.16. Diferentes tipos de sustratos estructurados.

Los dispositivos con mallas se obtienen mediante el apilamiento de capas mallas de hilos metálicos entrecruzados colocadas de forma perpendicular al flujo. El catalizador debe estar depositado sobre los hilos que forman las mallas. De esta manera, el flujo de gases atraviesa fácilmente los huecos entre los hilos de las sucesivas capas de mallas, que tienen que estar ligeramente separadas permitiendo así el contacto con el catalizador y el flujo radial que no era posible en el caso de los monolitos de canales longitudinales [185]. Esta estructura da lugar a una elevada tortuosidad que reduce las limitaciones difusionales externas del catalizador. El recubrimiento homogéneo del catalizador sobre los hilos de las mallas sin producir acumulaciones y taponamientos locales es una tarea delicada [186].

Las espumas de celda abierta son estructuras tridimensionales que ofrecen una alta porosidad, bajo peso específico, alta superficie específica y resistencia mecánica [187]. Están compuestas por poliedros que se empaquetan en tres dimensiones para llenar el espacio. Su recubrimiento cuando se componen de metales suele suponer problemas. Se caracterizan por tener el material del que están hechas las espumas formando filamentos en los bordes de la celda [188]. Esto genera una tortuosidad que implica que el flujo de los gases sea en el régimen turbulento, favoreciendo la mezcla de los mismos y disminuyendo los problemas de difusión externa [189, 190]. Las espumas se caracterizan por el tamaño de poro, que se expresa por la densidad lineal de poros (poros por pulgada o "ppi", *pores per inch*) que es inversa del tamaño de estos.

Tanto las mallas como las espumas son sustratos con propiedades intermedias entre los lechos fijos y los monolitos de canales longitudinales. Ofrecen mayor turbulencia, y, por tanto, menores limitaciones difusionales externas que los monolitos de canales longitudinales, pero esto es a costa de un aumento de la pérdida de presión [191, 192].

Todas estas estructuras metálicas altamente conductoras permiten mejorar la conductividad global del catalizador estructurado. Se puede estimar la conductividad efectiva (k_e) a partir del conjunto de resistencias térmicas acopladas que se forman al incorporar el material catalítico sobre la superficie del sustrato. Esta k_e , además de la conductividad que posee el propio sustrato, dependerá del espesor de los filamentos, de su configuración, de la fracción hueca, así como del espesor de la capa del recubrimiento (Figura 1.17) [193].

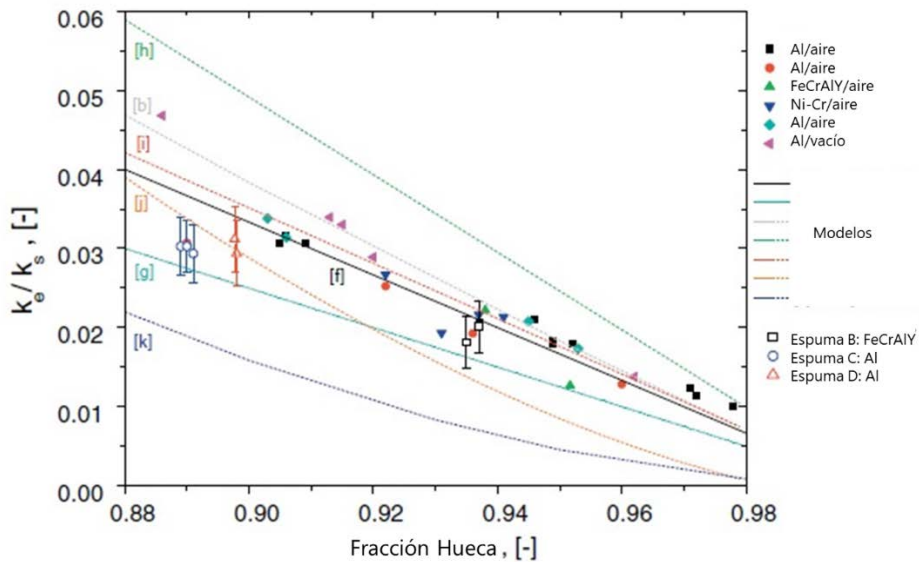


Figura 1.17. Comparación realizada por Tronconi y cols. [193] de las conductividades efectivas calculadas a partir de las medidas realizadas a mallas (símbolos abiertos), con los datos experimentales obtenidos para espumas metálicas en la literatura disponible (símbolos llenos) y con correlaciones de la literatura (líneas).

Tronconi y cols. [194] propusieron un modelo mediante el cual calcular las conductividades efectivas radiales y axiales en catalizadores estructurados en monolitos de canales longitudinales. Para ello, desarrollaron las expresiones que se muestran a continuación:

$$k_{e,a} = k_s (1 - \varepsilon) \quad (1.18)$$

$$k_{e,r} = k_s (1 - \varepsilon) / (1 + \varepsilon) \quad (1.19)$$

Donde $k_{e,a}$ es la conductividad efectiva axial, k_s la conductividad del sustrato metálico, ε el valor de la fracción hueca y $k_{e,r}$ la conductividad efectiva radial.

1.5.3.1.2. Recubrimiento de los sustratos

El recubrimiento de los diferentes sustratos metálicos para la obtención del catalizador estructurado puede realizarse por diversas técnicas. En primer lugar, el método seleccionado debe asegurar que las propiedades del catalizador no se vean perjudicadas. El recubrimiento puede llevarse a cabo entre otros, mediante el crecimiento *in-situ*, por deposición electroforética (EDP), por deposición electroquímica, por pulverizado, por inmersión, por deposición química o física de vapor (CVD o PVD) etc. Entre ellos, el recubrimiento por inmersión, también denominado *washcoating* o *dip-coating*, es el más utilizado, ya que presenta una gran versatilidad y sencillez. Este método consta de las siguientes etapas:

1. Preparación del sustrato.
2. Preparación de una suspensión del catalizador estable y adecuada al proceso de recubrimiento.
3. Proceso de recubrimiento propiamente dicho que se repetirá hasta alcanzar la carga deseada, y que consta a su vez de:
 - 3.1. Inmersión del sustrato en el catalizador suspendido a una velocidad controlada.
 - 3.2. Mantenimiento el sustrato sumergido por un tiempo determinado.
 - 3.3. Extracción del sustrato a una velocidad controlada.
 - 3.4. Eliminación del exceso de la suspensión por centrifugación y/o soplado con aire.
 - 3.5. Secado (Figura 1.18).

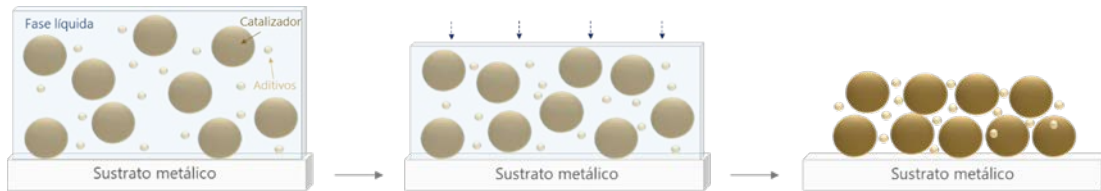


Figura 1.18. Proceso de secado del recubrimiento catalítico sobre el sustrato metálico [195].

La obtención de recubrimientos homogéneos y bien adheridos dependen de diferentes parámetros que se detallan a continuación [185]:

- **Viscosidad:** Se trata de un parámetro influyente en la homogeneidad de los recubrimientos obtenidos, así como en el número de recubrimientos necesarios para alcanzar una determinada carga de catalizador. El aumento de la viscosidad disminuye el número de recubrimientos, pero puede dar lugar a acumulaciones o taponamientos. Por ello, es importante encontrar un equilibrio en el que se consiga un buen recubrimiento con el mínimo número de repeticiones del proceso. En valor de viscosidad recomendado debe estar entre los 5 y 15 cP [196].
- **Tamaño de partícula:** El tamaño de las partículas suspendidas afectan en la adherencia del recubrimiento y en la estabilidad de la suspensión. Aunque la adherencia se favorece con la disminución del tamaño de las partículas, hay un límite a partir del cual la estabilidad de la suspensión se ve influenciada por la tendencia de las partículas a flocular [197]. Para la obtención de buenos resultados es aconsejable el tamaño medio de las partículas esté entre 1 y 10 μm [198].
- **pH:** La estabilidad de la suspensión en base acuosa está fuertemente influenciada por el pH del medio, debido a las cargas que se originan en las partículas. El punto isoeléctrico (IEP) es el valor de pH en el cual las partículas no están cargadas, y, por tanto, tienden a flocular. A pH superiores o inferiores a este valor las partículas se cargan electrostáticamente, generando un potencial eléctrico, denominado potencial zeta, que provoca una repulsión entre las partículas. Se considera que valores del potencial por encima de \pm

30 mV son apropiados para que las partículas estén estabilizadas en la suspensión y no se aglomeren entre ellas [199, 200].

- **Aditivos:** Estos pueden añadirse con el propósito de modificar una o varias propiedades de la suspensión que influyen directamente en el recubrimiento resultante. Entre los posibles aditivos están los modificadores de pH o defloculantes, modificadores de la tensión superficial y del ángulo de contacto, espesantes, aglutinantes o ligantes. Los modificadores de pH actúan como defloculantes, ya que se emplean para estabilizar la suspensión, evitando la aglomeración de las partículas suspendidas [199, 201]. Por otro lado, los espesantes permiten mejorar las propiedades reológicas [202], y, los aglutinantes o ligantes mejoran la adherencia del recubrimiento. Entre los más empleados se encuentran los orgánicos, como el PVA [203,204, 205] y el PVP [206, 207], y los inorgánicos (coloides inorgánicos), que proporcionan beneficios en la adherencia del recubrimiento, como pueden ser la alúmina o sílica coloidal [203, 208, 209]. La cantidad de aditivo utilizada es un factor importante. En el caso de los orgánicos, aunque estos pueden aportar, entre otros, beneficios debidos a la reducción de las fuerzas capilares durante el secado, que favorecen un secado más homogéneo, evitando la producción de fracturas, se ha demostrado que un exceso, podría implicar la generación de grietas durante el proceso de calcinación en el que se descomponen [210].
- **Tamaño y forma de canales:** Las fuerzas capilares en la inmersión y el secado dan lugar a acumulaciones en las esquinas en las que el ángulo es más agudo. El número y la forma de estas esquinas dependerá del tamaño y del tipo de canales o poros presentes en sustrato.
- **Superficie del sustrato:** La adherencia del recubrimiento al sustrato dependerá, además de la viscosidad de la suspensión, de la compatibilidad química y de la rugosidad del sustrato. Ambas pueden ser mejorados mediante pretratamientos del sustrato o mediante el uso de una imprimación que ayude en la compatibilización del sustrato y el recubrimiento catalítico [211, 212, 213, 214].
- **Secado:** El método y la velocidad de secado es determinante en las propiedades del catalizador. La forma en la que se evapora la fase líquida desde el centro a los extremos de los canales puede conllevar a acumulaciones

de la fase activa, perjudicando la dispersión de dicha fase activa [215]. Además, la evaporación de forma abrupta puede ocasionar grietas que contribuyan a fallos de adherencia y desprendimientos de la capa catalítica, debido a las fuerzas capilares que originan la contracción del recubrimiento [216, 217].

1.5.3.1.3. Catalizadores estructurados en la metanación de CO₂

En los últimos años ha surgido un gran interés acerca del uso de catalizadores estructurados en la reacción de metanación de CO₂. Además de las ventajas que este tipo de catalizadores otorga frente a las caídas de presión que involucra el uso de catalizadores convencionales de lecho fijo [218, 219, 220, 221], estos presentan otras características que los hacen adecuados para reacciones como esta.

En las reacciones altamente exotérmicas, en las que el control de temperatura es un factor determinante para el éxito del catalizador, los catalizadores estructurados con alta conductividad térmica pueden ser interesantes. En general, la mejora de la gestión térmica dentro del volumen del catalizador se manifiesta en un mejor rendimiento catalítico, tanto en términos de conversión como de selectividad a metano [222]. No obstante, también hay estudios que sugieren como posibilidad, la formación de puntos calientes de manera controlada en el reactor, mediante una configuración adecuada del catalizador estructurado, para lograr un mayor rendimiento en la metanación del CO₂ a bajas temperaturas [223, 224].

Existen diversos estudios que comparan los reactores convencionales con los estructurados. Marty y cols. [225] estructuraron el catalizador Ni/Al₂O₃ sobre estructuras de cobre y de acero inoxidable, y mostraron una productividad ligeramente mayor que la obtenida con catalizadores en polvo. García-Bordejé y cols. [221] añadieron otro metal como fase activa, y estructuraron el catalizador mono y bimetálico de Ru y Ni soportado en alúmina sobre monolitos de cordierita, que superaron, en términos de conversión y caída de presión, al catalizador convencional de lecho fijo. También, han sido estudiados catalizadores de Ni en otros soportes, como el CeO₂ [226] o el CeO₂-ZrO₂ [227] en polvo y recubriendo sustratos estructurados (monolitos y espumas). En ambos casos destacaron una mejor gestión térmica dentro

del volumen de los catalizadores estructurados que aseguró un mejor rendimiento catalítico respecto a la conversión y selectividad a metano. Sin embargo, Try y cols. [228] estructuraron el catalizador Ni/Al₂O₃ sobre espumas metálicas, y, aunque consiguieron mejorar de forma significativa la gestión térmica, obtuvieron productividades inferiores a las obtenidas con reactor de lecho fijo. Wasserscheid y cols., y Odriozola y cols., [222, 229] comprobaron que las propiedades físico-químicas del catalizador de partida se vieron modificadas en el proceso de estructuración, al depositar el catalizador (2,5 % Ru/Al₂O₃/MgO y 0,5 % Ru-15 % Ni/MgAl₂O₄ respectivamente) sobre estructuras compuestas de una aleación de hierro, cromo y aluminio (FeCrAl).

Los beneficios de emplear sustratos estructurados están fuertemente influenciados por la composición del sustrato [230] y su geometría. Existen pocos casos en los que se comparen sustratos de diferentes materiales para su uso en catalizadores para la metanación de CO₂. Aunque han sido estudiados diferentes materiales como sustrato estructurado, se ha prestado mayor atención a los metálicos debido a que han mostrado una mayor transmisión de calor, que puede ser determinante en las reacciones altamente exotérmicas, como es el caso de esta reacción. Además, se ha observado que según el material seleccionado, en condiciones de operación, pueden darse pérdidas de adherencia debidas a la migración de los componentes del sustrato hacia la superficie, que pueden alterar la consistencia de la unión entre ambas fases (catalizador-sustrato) [231]. Entre los materiales destinados a formar sustratos estructurados, uno de los más empleados es el acero inoxidable. Pero, en condiciones de operación bajo atmósferas ricas en hidrógeno y carbono, puede tener lugar la migración de los elementos de la aleación a la capa catalítica, que alteran su unión al sustrato [232]. Se ha comprobado que en el catalizador (Ru/Al₂O₃/MgO) depositado en estructuras periódicas de celda abierta compuestas de acero inoxidable, el soporte contribuyó a la eliminación eficaz del calor, sin generar puntos calientes en condiciones de alta conversión (cerca al equilibrio), debido a su alta conductividad térmica [222]. El catalizador Ni/alúmina también fue depositado sobre estructuras metálicas de cobre y aluminio, fabricadas por la técnica de deposición de fibras 3D (3DFD). En este caso, no se apreciaron grandes diferencias en la actividad del catalizador con la variación del material del sustrato [225]. Existen otros estudios en los que han sido empleadas estructuras de aluminio como sustrato del catalizador Ni/ceria-zirconia, en las que no se aprecian puntos calientes, pero que no pudieron descartar que el motivo fuera la baja

conversión alcanzada, y, por tanto, que la producción de calor fuera insuficiente para hacerlos observables [233]. También, se han empleado espumas de níquel como sustrato en las que se depositó el catalizador Ru/CeO₂ [234]. El tipo de interacción entre el sustrato y la fase activa dio lugar a cambios en la selectividad de la reacción. El depósito directo de la fase activa (Ru) sobre el sustrato de Ni, promovió la conversión de CO₂ para formar principalmente CO mediante la reacción RWGS. Mientras que cuando se incluyó CeO₂, su interacción con el Ni de la espuma y el Ru de la fase activa facilitó el proceso de reducción del óxido a través de un efecto de *spill-over* de H₂ desde el Ni y Ru al CeO₂, favoreciendo la formación de vacantes de oxígeno y/o grupos OH superficiales en la CeO₂, que actuaban como sitios activos para la adsorción y activación de CO₂. Por otro lado, se han conseguido emplear con éxito sustratos de una aleación de hierro, cromo y aluminio (FeCrAl) para su recubrimiento con Ni/alúmina [235]. Además del catalizador de Ni/alúmina, se han recubierto con otros catalizadores monolitos de este material. Faria y cols. [226] depositaron un catalizador de Ni, pero soportado en CeO₂, y, obtuvieron un catalizador estable ante condiciones fluctuantes, con una transferencia del calor eficiente. Asimismo, Odriozola y cols. [229], como se ha mencionado anteriormente, lo emplearon con el catalizador Ru-Ni/MgAl₂O₄.

Los catalizadores principalmente se han depositado sobre estructuras monolíticas de canales longitudinales [209, 212, 213, 215, 229, 236] y espumas de celda abierta [210, 216, 217, 233]. Se ha comprobado que existe una influencia del tipo de estructura empleada [209, 212, 217]. Se compararon catalizadores de níquel estructurados sobre un monolito de carburo de silicio y una espuma de celda abierta de aluminio como sustrato [227]. Los perfiles térmicos confirmaron una mejor distribución térmica y un perfil de temperatura axial más plano dentro del volumen catalítico del monolito, debido a una fracción hueca más baja. Pero, la muestra basada en la espuma de aluminio dio lugar a un valor de conversión más elevado. Este hecho, se pudo ver justificado por la disposición aleatoria de los filamentos de las espumas, que pudieron asegurar el contacto íntimo entre la fase gaseosa y sólida, maximizando la transferencia de masa en la interfase de la reacción. Además de ello, se obtuvo una temperatura radial y una composición en la fase gaseosa más uniforme, mejorando así la transferencia de calor. También, se investigó por Antonucci y cols. [236] un catalizador de Ni soportado en ceria dopada con gadolinio, sobre monolitos y espumas de celda abierta, que consideraron una forma de reactor compacta, liviana, y, con un tamaño y

coste de fabricación reducidos. Destacaron el efecto de la geometría del soporte en el perfil térmico del lecho catalítico y, por consiguiente, en su comportamiento catalítico en la reacción. El catalizador depositado en el monolito dio lugar a mejoras en la distribución de temperatura, lo que condujo a rendimientos más altos, en comparación con el catalizador sobre la espuma. Sin embargo, aunque existen comparaciones entre catalizadores sobre diferentes geometrías, en muchos casos la comparación se realiza variando el material del que están constituidos.

Por otro lado, además del material y del tipo de estructura, se ha demostrado que el tipo del flujo originado es determinante para la mejora de transferencia de masa y calor. Por ello, varios autores han analizado, además del tipo de estructura, su configuración y la densidad de celda [237]. Las configuraciones irregulares, que promueven flujos aleatorios o turbulentos, mejoran la conversión y el rendimiento de la reacción ya que evitan limitaciones de transferencia [216, 220, 221]. Se ha estudiado el catalizador $\text{Ni}/\text{Al}_2\text{O}_3$ sobre sustratos de preparados por deposición de fibra tridimensional (3DFD) con diferentes disposiciones [238]. Una de ellas con canales rectos en la dirección del flujo, mientras que la otra constaba de canales en zig-zag en la dirección del flujo. Los mejores resultados fueron obtenidos con la configuración de zig-zag, que atribuyeron a la combinación de la mejora de las propiedades de transferencia de calor y materia. Asimismo, Fukuhara y cols. [237] mostraron que las mejoras en las propiedades de transferencia de materia, dieron lugar a mejores rendimientos cuando estructuraron el catalizador Ni/CeO_2 sobre sustratos de tipo *honeycomb* de canales de flujo aleatorio y los compararon con los de flujo recto. Además del tipo de configuración, también comprobaron que existía una influencia debida a la densidad de celda. Un aumento de la densidad de celda incrementó la actividad aproximadamente 5-10 %, sin influir en la selectividad. Por otro lado, el catalizador Ni/CeO_2 también fue estructurado por Ratchahat y cols. [224] con una variedad de configuraciones, que incluyen estructuras tipo *honeycomb* simples, apilados, de segmentos y de apilamiento múltiple. Se probó que los canales de flujo aleatorio de tipo apilado, y una mayor distancia de separación del tipo de segmento, podrían mejorar la actividad catalítica, dando como resultado una alta conversión de CO_2 y mejoras en el rendimiento.

Como se puede apreciar, los catalizadores estructurados brindan múltiples posibilidades para su uso en la reacción de metanación de CO_2 . La elección del tipo de sustrato, así como el material del que está constituido, tienen una gran influencia en

las propiedades catalíticas, y en la transferencia de materia y calor. Por todo ello, una selección apropiada es de vital importancia.

1.6. Objetivo de la tesis

El objetivo principal de esta tesis es el desarrollo de catalizadores para su estructuración sobre sustratos metálicos y su aplicación en la producción de gas natural sintético (GNS) a partir de la metanación de CO_2 . Para llevar a cabo el objetivo planteado, la investigación se dispuso en las siguientes etapas:

1. Desarrollo de los catalizadores en polvo, caracterización y test de actividad catalítica. Para ello, se analizaron el método de preparación del catalizador, el soporte, la fase activa, los promotores y los aditivos.
2. Adecuación de la suspensión de los componentes desarrollado para la obtención de catalizadores en polvo para su posible aplicación en el recubrimiento por inmersión de sustratos metálicos, con el propósito de obtener catalizadores estructurados.
3. Recubrimiento de sustratos metálicos para la obtención del catalizador estructurado, caracterización y test de actividad catalítica. Análisis de la influencia de las características térmicas de los sustratos estructurados en su comportamiento catalítico y en los perfiles de temperatura. Estudio del efecto de la fracción hueca (densidad de celda, densidad de poros, espesor de la capa catalítica) y el efecto de la conductividad térmica (naturaleza de la aleación metálica y geometría del sustrato).

1.7. Estructura de la tesis

El contenido de esta memoria se ha dividido en 5 capítulos que se detallan a continuación:

1. Capítulo 1: Introducción

En este apartado se analiza la problemática derivada de las emisiones del CO₂, y, el importante papel que podría desempeñar, junto con las fuentes de energía renovables, en la situación energética actual. Se explica la importancia del desarrollo de catalizadores para la metanación de CO₂, parte imprescindible del proceso Power-to-Gas. Para ello, se detallan los conceptos necesarios para comprender el desarrollo de esta investigación.

2. Capítulo 2: Parte experimental

En esta sección se encuentra la información acerca de las técnicas experimentales para la preparación de los catalizadores, su caracterización y su aplicación en los test de actividad catalítica.

3. Capítulo 3: Catalizadores en polvo

En este capítulo se recogen los resultados de caracterización y test de actividad catalítica de los diferentes catalizadores en polvo preparados.

4. Capítulo 4: Catalizadores estructurados

El apartado describe los resultados obtenidos en el desarrollo de una suspensión para su empleo en el recubrimiento de sustratos para la obtención de catalizadores estructurados. Posteriormente, se preparan catalizadores estructurados sobre monolitos y espumas de diferentes características y se lleva a cabo su caracterización y el test de actividad catalítica.

5. Capítulo 5: Conclusiones generales

En el último capítulo se resumen brevemente los puntos más relevantes hallados entre los resultados obtenidos en el transcurso de la investigación realizada.

1.8. Referencias

- [1] Hughes, L., Biological consequences of global warming: is the signal already apparent?. *Trends Ecology & Evolution* 15, 2 (2000) 56-61.
- [2] Walther G.R., Post, E., Convey, P., Menzel, A., Parmesan, C., Beebee, T.J., Fromentin, J. M., Guldberg, O., Bairlein, F., Ecological responses to recent climate change. *Nature* 416 (2002) 389-395.
- [3] Root, T.L., Price, J.T., Hall, K.R., Schneider, S.H., Rosenzweig C., Pounds, J.A., Fingerprints of global warming on wild animals and plants. *Nature* 421 (2003) 57-60.4.
- [4] Parmesan, C., Yohe, G., A globally coherent fingerprint of climate change impacts across natural systems. *Nature* 421 (2003) 37- 42.
- [5] BOE núm. 27 INSTRUMENTO de ratificación de la Convención Marco de las Naciones Unidas sobre el Cambio Climático, hecho en Nueva York el 9 de mayo de 1992. (1994) 3125-3136.
- [6] España, Informe Inventarios GEI 1990-2019 (Edición 2021).
- [7] Consultado: <https://unfccc.int/process/conferences/pastconferences/paris-climate-change-conference-november-2015/paris-agreement>
- [8] Informe del Sistema Eléctrico Español 2020. Consultado: <https://www.ree.es/es/datos/publicaciones/informe-anual-sistema/informe-del-sistema-electrico-espanol-2020>.
- [9] Pagina web La Moncloa (Gobierno de España) <https://www.lamoncloa.gob.es/consejodeministros/Paginas/enlaces/031120-enlace-clima.aspx>
- [10] House, K. Z., Baclig, A. C., Ranjan, M., Van Nierop, E. A., Wilcox, J., Herzog, H. J., Economic and energetic analysis of capturing CO₂ from ambient air. *Proceedings of the National Academy of Sciences of the United States of America* 108, 51 (2011) 20428-20433.
- [11] Holladay, J.D., Hu, J., King, D.L., Wang, Y., An overview of hydrogen production technologies. *Catalysis Today* 139 (2009) 244-260.
- [12] Jansen, D., Gazzani, M., Manzolii, G., Van Dijk, E., Carbo, M., Pre-combustion CO₂ capture. *International Journal of Greenhouse Gas Control* 40 (2015) 167-187.

- [13] Abanades, J. C., Grasa, G., Alonso, M., Rodriguez, N., Anthony, E. J., Romeo, L. M., Cost Structure of a Postcombustion CO₂ Capture System Using CaO. *Environmental Science Technology* 41, 15 (2007) 5523–5527.
- [14] Stanger, R., Wall, T., Spörl, R., Paneru, M., Grathwohl, S., Weidmann, M., Scheffknecht, G., McDonald, D., Myöhänen, K., Ritvanen, J., Rahiala, S., Hyppänen, T., Mletzko, J., Kather, A., Santos, S., Oxyfuel combustion for CO₂ capture in power plants. *International Journal of Greenhouse Gas Control* 40 (2015) 55–125.
- [15] Kim, H., Lee, K. S., Energy analysis of an absorption-based CO₂ capture process. *International Journal of Greenhouse Gas Control* 56 (2017) 250–260
- [16] Ling, J., Xiao, P., Ntiamoah, A., Xu, D., Webley, P., Zhai, Y., Strategies for CO₂ capture from different CO₂ emission sources by vacuum swing adsorption technology. *Chinese Journal of Chemical Engineering* 24 (2016) 460–7.
- [17] Powell, C.E., Qiao, G.G., Polymeric CO₂/N₂ gas separation membranes for the capture of carbon dioxide from power plant flue gases. *Journal of Membrane Science* 279, 1-2 (2006) 1–49.
- [18] Wilcox, J., Carbon capture. Springer (2012). ISBN: 978-1-4614-2214-3.
- [19] Song, C., Liu, Q., Ji, N., Deng, S., Zhao, J., Kitamura, Y., Advanced cryogenic CO₂ capture process based on Stirling coolers by heat integration. *Applied Thermal Engineering* 114 (2017) 887–895.
- [20] Li, C., Zhang, K., Wang, Y., Guo, C., Maggi, F., Experimental and numerical analysis of reservoir performance for geological CO₂ storage in the Ordos Basin in China. *International Journal of Greenhouse Gas Control* 45, (2016) 216-232.
- [21] Van der Meer, L. G. H., The CO₂ storage efficiency of aquifers. *Energy Conversion and Management* 36, 6–9 (1995) 513-518.
- [22] Patil, R. H., Colls, J. J., Steven, M. D., Effects of CO₂ gas as leaks from geological storage sites on agro-ecosystems. *Energy* 35 (2010) 4587–4591.
- [23] Hatakeyama, T., Aida, E., Yokomori, T., Ohmura, R., Ueda, T., Fire Extinction Using Carbon Dioxide Hydrate. *Industrial & Engineering Chemistry Research* 48 (2009) 4083–4087.
- [24] Huxman, T. E., Hamerlynck, E. P., Moore, B. D., Smith, S. D., Jordan, D. N., Zitzer, S. F., Nowak, R. S., Coleman, J. S., Seemann, J. R., Photosynthetic down-regulation in *Larrea*

- tridentata exposed to elevated atmospheric CO₂: interaction with drought under glasshouse and field (FACE) exposure. *Plant, Cell and Environment* 21 (1998) 1153–1161.
- [25] Liger-Belair, G., Carbon dioxide in bottled carbonated waters and subsequent bubble nucleation under standard tasting condition. *Journal of agricultural and food chemistry* 67 (2019) 4560–4567.
- [26] Liger-Belair, G., Cordier, D., Honvault, J., Cilindre, C., Unveiling CO₂ heterogeneous freezing plumes during champagne cork popping. *Scientific Reports* 7 (2017) 10938.
- [27] Liger-Belair, G., Cilindre, C., How Many CO₂ Bubbles in a Glass of Beer? *ACS Omega* 6 (2021) 9672–9679.
- [28] Ma, S., Yu, Y., Cui, H., Yadav, R. S., Li, J., Feng, Y., Unsterilized sewage treatment and carbohydrate accumulation in *Tetrademus obliquus* PF₃ with CO₂ supplementation. *Algal Research* 45 (2020) 101741.
- [29] Gomà, A., Guisasola, A., Tayà, C., Baeza, J. A., Baeza, M., Bartrolí, A., Lafuente, J., Bartrolí, J., Benefits of carbon dioxide as pH reducer in chlorinated indoor swimming pools. *Chemosphere* 80 (2010) 428–432.
- [30] Simpson, R., Acevedo, C., Almonacid, S., Mass transfer of CO₂ in MAP systems: Advances for non-respiring foods. *Journal of Food Engineering* 92 (2009) 233–239.
- [31] Hansen, A. Å., Moen, B., Rødbotten, M., Berget, I., Pettersen M. K., Effect of vacuum or modified atmosphere packaging (MAP) in combination with a CO₂ emitter on quality parameters of cod loins (*Gadus morhua*). *Food Packaging and Shelf Life* 9 (2016) 29–37.
- [32] Nowak, B., Mueffling, T. V., Hartung, J., Effect of different carbon dioxide concentrations and exposure times in stunning of slaughter pigs: Impact on animal welfare and meat quality. *Meat Science* 75 (2007) 290–298.
- [33] Becerril-Herrera, M., Alonso-Spilsbury, M., Lemus-Flores, C., Guerrero-Legarreta, I., Olmos-Hernández, A., Ramírez-Necochea, R., Mota-Rojas, D., CO₂ stunning may compromise swine welfare compared with electrical stunning. *Meat Science* 81 (2009) 233–237.
- [34] Torrella, E., Sanchez, D., Llopis, R., Cabello, R., Energetic evaluation of an internal heat exchanger in a CO₂ transcritical refrigeration plant using experimental data. *International Journal of Refrigeration* 34 (2011) 40–49.

- [35] Jessop, P. G., Ikariya, T., Noyor, R... Homogeneous catalytic hydrogenation of supercritical carbon dioxide. *Nature* 368 **(1994)** 231-233.
- [36] Agnes, A., Opre, Z., Laurency, G., Joo, F., Water-soluble analogs of $[\text{RuCl}_3(\text{NO})(\text{PPh}_3)_2]$ and their catalytic activity in the hydrogenation of carbon dioxide and bicarbonate in aqueous solution. *Journal of Molecular Catalysis A: Chemical* 204–205 **(2003)** 143–148.
- [37] Gregory, G. L., Jenisch, L. M., Charles, B., Kociok-Köhn, G., Buchard, A., Polymers from Sugars and CO_2 : Synthesis and Polymerization of a D-Mannose-Based Cyclic Carbonate. *Macromolecules* 49 **(2016)** 7165–7169.
- [38] Smolinka, T., Fuels-Hydrogen Production. Water Electrolysis. *Encyclopedia of Electrochemical Power Sources* **(2009)** 394-413.
- [39] Marini, S., Salvi, P., Nelli, P., Pesenti, R., Villa, M., Berrenttoni, M., Zangari, G., Kirov, Y., Advanced alkaline water electrolysis. *Electrochimica* 82 **(2012)** 384–391.
- [40] Arico, A.S., Siracusano, S., Briguglio N., Baglio, V., Di Blasi, A., Antonucci, V., Polymer electrolyte membrane water electrolysis: status of technologies and potential applications in combination with renewable power sources. *Journal of Applied Electrochemistry* 43 **(2013)** 107–118.
- [41] Mansilla, C., Sigurvinsson, J., Bontemps, A., Maréchal, A., Werkoff, F., Heat management for hydrogen production by high temperature steam electrolysis. *Energy* 32 **(2007)** 423–430.
- [42] Hauch, A., Dalgaard Ebbesen, S., Højgaard Jensen, S., Mogensen, M., Highly efficient high temperature electrolysis. *Journal of Materials Chemistry* 18 **(2008)** 2331–2340.
- [43] Astbury, G. R., Hawksworth, S.J., Spontaneous ignition of hydrogen leaks: A review of postulated mechanisms. *International Journal of Hydrogen Energy* 32 **(2007)** 2178–2185.
- [44] Zitoun, R., Desbordes, D., Gueraud, C., Deshaies, B., Direct initiation of detonation in cryogenic gaseous $\text{H}_2\text{-O}_2$ mixtures. *Shock Waves* 4 **(1995)** 331-337.
- [45] Obtenido Enagas. Consultado:
https://www.enagas.es/enagas/es/Transporte_de_gas/TransporteYOperacion/MapaInfraestructuras
- [46] Ikäheimo, J., Kiviluoma, J., Weiss, R., Holttinena, H., Power-to-ammonia in future North European 100 % renewable power and heat system. *International Journal of Hydrogen Energy* 43, 36 **(2018)** 17295-17308.

- [47] Sánchez, A., Castellano, E., Martín, M., Vega, P., Evaluating ammonia as green fuel for power generation: A thermo-chemical perspective. *Applied Energy* 293 (2021) 116956.
- [48] Abdel-Aal, H.K., Sadik, M., Bassyouni, M., Shalabi M., A new approach to utilize Hydrogen as a safe fuel. *International Journal of Hydrogen Energy* 30 (2005) 1511–1514.
- [49] Panzone, C., Philippe, R., Chappaz, A., Fongarland, P., Bengaouer, A., Power-to-Liquid catalytic CO₂ valorization into fuels and chemicals: focus on the Fischer-Tropsch route. *Journal of CO₂ Utilization* 38 (2020) 314–347.
- [50] Ibañez, M., Sanz, O., Egaña, A., Reyero, I., Bimbela, F., Gadía, L. M., Montes, M., Performance comparison between washcoated and packed-bed monolithic reactors for the low-temperature Fischer-Tropsch synthesis. *Chemical Engineering Journal* 425 (2021) 130424.
- [51] Lee, B., Lee, H., Lim, D., Brigljevic, B., Cho, W., Cho, H. S., Kim, C. H., Lim, H., Renewable methanol synthesis from renewable H₂ and captured CO₂: How can power-to-liquid technology be economically feasible?. *Applied Energy* 279 (2020) 115827.
- [52] Pérez-Miqueo, I., Sanz, O., Montes, M., Highly Conductive Structured Catalytic Reactors for One-Step Synthesis of Dimethyl Ether. *Industrial and Engineering Chemistry Research* 60 (2021) 6676–6686.
- [53] Boletín Oficial del Estado (BOE) 185, Resolución de 21 de diciembre de 2012, de la Dirección General de Política Energética y Minas, por la que se modifica el protocolo de detalle PD-01 «Medición, Calidad y Odorización de Gas» de las normas de gestión técnica del sistema gasista. ISSN: 0212-033X
- [54] Consultado: https://www.iet.hsr.ch/fileadmin/user_upload/iet.hsr.ch/Power-to-Gas/Berichte_Illustrationen/HSR_Schlussbericht_PiDo_V3.pdf
- [55] Schieban, S., Grube, T., Robinius, M., Tietze, V., Kumar, B., Stolten, D., Power to gas: Technological overview, systems analysis and economic assessment for a case study in Germany. *International Journal of Hydrogen Energy* 40 (2015) 4285-4294.
- [56] Thema, M., Bauer, F., Sterner, M., Power-to-Gas: Electrolysis and methanation status review. *Renewable and Sustainable Energy Reviews* 112 (2019) 775–787.
- [57] Sabatier, P., Senderens, J. B., Comptes Rendus Des Séances De L'Académie Des Sciences, Section VI – Chimie. Paris: Imprimerie Gauthier-Villars (1902).

- [58] Che, M., Nobel Prize in chemistry 1912 to Sabatier: Organic chemistry or catalysis? *Catalysis Today* 218-219 **(2013)** 162-171.
- [59] Weatherbee, G. D., Bartholomew, C. H., Hydrogenation of CO₂ on group VIII metals: I. Specific activity of NiSiO₂. *Journal of Catalysis* 68, 1 **(1981)** 67-76.
- [60] Hashimotoa, K., Yamasaki, M., Fujimura, K., Matsui, T., Izumiya, K., Komori, M., El-Moneim, A. A., Akiyama, E., Habazaki, H., Kumagai, N., Kawashima, A., Asami, K., Global CO₂ recycling — novel materials and prospect for prevention of global warming and abundant energy supply. *Materials Science and Engineering A* 267 **(1999)** 200 – 206.
- [61] Sterner, M., Bioenergy and renewable power methane in integrated 100 % renewable energy systems. Limiting global warming by transforming energy system **(2009)**. ISBN: 978-3-89958-799-9.
- [62] Wang, W., Gong, J., Methanation of carbon dioxide: an overview. *Frontiers of Chemical Science and Engineering* 5, 1 **(2011)** 2-10.
- [63] Gao, J., Liu, Q., Gu, F., Liu, B., Zhong, Z., Su, F., Recent advances in methanation catalysts for the production of synthetic natural gas. *RCS Advances* 5 **(2015)** 22759.
- [64] Baraj, E., Vagaský, S., Hlinčík, T., Ciahotný, K., Tekáč, V., Reaction mechanisms of carbon dioxide methanation. *Chemical Papers* 70, 4 **(2016)** 395-403.
- [65] Vogt, C., Monai, M., Kramer, G. J., Weckhuysen, B. M., The renaissance of the Sabatier reaction and its applications on Earth and in space. *Nature Catalysis* 2 **(2019)** 188-197.
- [66] Park, J. N., McFarland, E. W., A highly dispersed Pd-Mg/SiO₂ catalyst active for methanation of CO₂. *Journal of Catalysis* 266 **(2009)** 92-97.
- [67] Wu, H. C., Chang, Y. C., Wu, J. H., Lin, J. H., Lin, I. K., Chen, C. S., Methanation of CO₂ and reverse water gas shift reactions on Ni/SiO₂ catalysts: the influence of particle size on selectivity and reaction pathway. *Catalysis Science & Technology* 5 **(2015)** 4154.
- [68] Weatherbee, G. D., Bartholomew, C. H., Hydrogenation of CO₂ on group VIII metals: II. Kinetics and mechanism of CO₂ hydrogenation on nickel. *Journal of Catalysis* 77, 2 **(1982)** 460-472.
- [69] Borgschulte, A., Gallandat, N., Probst, B., Suter, R., Callini, E., Ferri, D., Arroyo, Y., Erni, R., Geerlings, H., Züttel, A., Sorption enhanced CO₂ methanation. *Physical Chemistry* 15 **(2013)** 9620-9625.

- [70] Barrault, J., Alouche, A., Isotopic exchange measurements of the rate of interconversion of carbon monoxide and carbon dioxide over nickel supported on rare earth oxides. *Applied Catalysis* 58 (1990) 255-267.
- [71] Schaaf, T., Grünig, J., Schuster, M. R., Rothenfluh, T., Orth, A., Methanation of CO₂ – storage of renewable energy in gas distribution system. *Energy, Sustainability and Society* 4, 2 (2014) 1-14.
- [72] Gao, J., Wang, Y., Ping, Y., Hu, D., Xu, G., Gu, F., Su, F., A thermodynamic analysis of methanation reactions of carbon oxides for the production of synthetic natural gas. *RSC Advances* 12 (2012) 2358–2368.
- [73] Martin del Campo, J., Kopyscinski, J., Working diagrams to identify the operating range of a bubbling fluidized bed reactor for the CO₂ methanation. *The Canadian Journal of Chemical Engineering* 99 (2021) 803–812.
- [74] Stangeland, K., Kalai, D., Li, H., Yu, Z., The effect of temperature and initial methane concentration on carbon dioxide methanation on Ni based catalysts. *Energy Procedia* 105 (2017) 2016–2021.
- [75] Liu, L., Bernazzani, P., Chu, W., Luo, S. Z., Wang, B., Guo, Z., Polyelectrolyte Assisted Preparation of Nanocatalysts for CO₂ Methanation. *Engineered Science* 2 (2018) 74-81.
- [76] Mutz, B., Carvalho, H. W. P., Kleist, W., Grunwaldt, J. D., Dynamic transformation of small Ni particles during methanation of CO₂ under fluctuating reaction conditions monitored by operando X-ray absorption spectroscopy. *Journal of Physics: Conference Series* 712 (2016) 012050.
- [77] Liao, L., Chen, L., Ye, R. P., Tang, X., Liu, J., Robust nickel silicate catalysts with high Ni loading for CO₂. *Chemistry an Asian Journal* 16 (2021) 678–689.
- [78] Baraj, E., Vagaský, S., Hlinčík, T., Ciahotný, K., Tekáč, V., Reaction mechanisms of carbon dioxide methanation. *Chemical Papers* 70 (2016) 395–403.
- [79] Brooks, K. P., Hu, J., Zhu, H., Kee, R. J., Methanation of carbon dioxide by hydrogen reduction using the Sabatier process in microchannel reactors. *Chemical Engineering Science* 62 (2007) 1161-1170.
- [80] Dumesic, J.A., Huber, G.W., Boudart, M., Principles of Heterogeneous Catalysis. In Handbook of Heterogeneous Catalysis (eds G. Ertl, H. Knözinger, F. Schüth and J. Weitkamp) (2008).

- [81] Bartholomew, C. H., Mechanisms of catalyst deactivation. *Applied Catalysis A: General* 212 (2001) 17-60.
- [82] Bartholomew, C. H., Farrauto, R. J., Catalyst deactivation: Causes, Mechanisms, and Treatment. Fundamentals of industrial catalytic processes, 2^a ed. EUA: John Wiley & Sons, Inc. 260-336.
- [83] Maxted, E. B., The Poisoning of Metallic Catalysts. The Poisoning of Metallic Catalysts. *Advances in Catalysis* 3 (1951) 129-178.
- [84] Gardner, D. C., Bartholomew, C. H., Kinetics of Carbon Deposition during Methanation of CO. *Industrial & Engineering Chemistry Product Research and Development* 20, 1 (1981) 80-87.
- [85] Beierlein, D., Häussermann, Pfeifer, M., Schwarz, T., Stöwe, K., Traa, Y., Klemm, E., Is the CO₂ methanation on highly loaded Ni-Al₂O₃ catalysts really structure-sensitive? *Applied Catalysis B: Environmental* 247 (2019) 200-219.
- [86] Bartholomew, C. H., Sintering kinetics of supported metals: new perspectives from a unifying GPLE treatment. *Applied Catalysis A: General* 107, 1 (1993) 1-57.
- [87] Pham, H. N., Reardon, J., Datye, A., Measuring the strength of slurry phase heterogeneous catalysts. *Powder Technology* 103 (1999) 95-102.
- [88] Shen, W. J., Okumura, M., Matsumura, Y., Haruta, M., The influence of the support on the activity and selectivity of Pd in CO hydrogenation. *Applied Catalysis A: General* 213 (2001) 225-232.
- [89] Abdel-Mageed, A. M., Widmann, D., Olesen, S. E., Chorkendorff, I., Biskupek, J., Behm, R. J., Selective CO Methanation on Ru/TiO₂ Catalysts: Role and Influence of Metal-Support Interactions. *ACS Catalysis* 5 (2015) 6753-6763.
- [90] Perego, C., Villa, P., Catalyst preparation methods. *Catalysis Today* 34 (1997) 281-305.
- [91] M. Che, O. Clause, Ch. Marcilly, in: G. Ertl, H. Knözinger, J. Weitkamp (Eds.), Handbook of Heterogeneous Catalysis, vol. 1, Wiley/VCH, New York/Weinheim (1997) 191.
- [92] Öhman, L. O., Ganemi, B., Björnbom, E., Rahkamaa, K., Keiski, R. L., Paul, J., Catalyst preparation through ion-exchange of zeolite Cu-, Ni-, Pd-, CuNi- and CuPd-ZSM5. *Materials Chemistry and Physics* 73 (2002) 263-267.

- [93] Wang, L., Liu, H., Liu, Y., Chen, Y., Yang, S., Influence of preparation method on performance of Ni-CeO₂ catalysts for reverse water-gas shift reaction. *Journal of rare earths* 31, 6 (2013) 559.
- [94] Liu, J., Li, C., Wang, F., He, S., Chen, H., Zhao, Y., Wei, M., Evans, D. G., Duan, X., Enhanced low-temperature activity of CO₂ methanation over highly-dispersed Ni/TiO₂ catalyst. *Catalysis Science & Technology* 3 (2013) 2627.
- [95] Le, T. A., Kang, J. K., Lee, S. H., Park, E. D., CO and CO₂ Methanation Over Ni/ γ -Al₂O₃ Prepared by Deposition-Precipitation Method. *Journal of Nanoscience and Nanotechnology* 19, 6 (2019) 3252-3262.
- [96] Rönsch, S., Schneider, J., Matthischke, S., Schlüter, M., Götz, M., Lefebvre, J., Prabhakaran, P., Bajohr, S., Review on methanation – From fundamentals to current projects. *Fuel* 166 (2016) 276-296.
- [97] Wang, F., He, S., Chen, H., Wang, B., Zheng, L., Wei, M., Evans, D. G., Duan, X., Active Site Dependent Reaction Mechanism over Ru/CeO₂ Catalyst toward CO₂ Methanation. *Journal of American Chemical Society* 138 (2016) 6298–6305.
- [98] Chein, R. Y., Wang, C. C., Experimental Study on CO₂ Methanation over Ni/Al₂O₃, Ru/Al₂O₃, and Ru-Ni/Al₂O₃ Catalysts. *Catalysts* 10 (2020) 1112.
- [99] Yang, Y., Liu, J., Liu, F., Wu, D., Reaction mechanism of CO₂ methanation over Rh/TiO₂ catalyst. *Fuel* 276 (2020) 118093.
- [100] Yaccato, K., Carhart, R., Hagemeyer, A., Lesik, A., Strasser, P., Volpe Jr., A. F., Turner, H., Weinberg, H., Grasselli, R. K., Brooks, C., Competitive CO and CO₂ methanation over supported noble metal catalysts in high throughput scanning mass spectrometer. *Applied Catalysis A: General* 296 (2005) 30–48.
- [101] Beuls, A., Swalus, C., Jacquemin, M., Heyen, G., Karelovic, A., Ruiz, P., Methanation of CO₂: Further insight into the mechanism over Rh/ γ -Al₂O₃ catalyst. *Applied Catalysis B: Environmental* 113–114 (2012) 2–10.
- [102] Falbo, L., Martinelli, M., Visconti, C. G., Lietti, L., Bassano, C., Deiana, P., Kinetics of CO₂ methanation on a Ru-based catalyst at process conditions relevant for Power-to-Gas applications. *Applied Catalysis B: Environmental* 225 (2018) 354–363.

- [103] Karelavic, A., Ruiz, P., Mechanistic study of low temperature CO₂ methanation over Rh/TiO₂ catalysts. *Journal of Catalysis* 301 **(2013)** 141–153.
- [104] Li, W., Nie, X., Jiang, X., Zhang, A., Ding, F., Liu, M., Liu, Z., Guo, X., Song, C., ZrO₂ support imparts superior activity and stability of Co catalysts for CO₂ methanation. *Applied Catalysis B: Environmental* 220 **(2018)** 397–408.
- [105] Shin, H. H., Lu, L., Yang, Z., Kiely, C. J., McIntosh, S., Cobalt Catalysts Decorated with Platinum Atoms Supported on Barium Zirconate Provide Enhanced Activity and Selectivity for CO₂ Methanation. *American Chemical Society Catalysis* 6 **(2016)** 2811–2818.
- [106] Medina, J. C., Butala, S. T., Bartholomew, C. H., Lee, Milton, L., Low temperature iron- and nickel-catalyzed reactions leading to coalbed gas formation. *Geochimica et Cosmochimica Acta* 64, 4 **(2000)** 643–649.
- [107] Kirchner, J., Zambrzycki, C., Kureti, S., Güttel, R., CO₂ Methanation on Fe Catalysts Using Different Structural Concepts. *Journal of Industrial and Engineering Chemistry* 33 **(2016)** 99–107.
- [108] Visconti, C. G., Martinelli, M., Falbo, L., Infantes-Molina, A., Lietti, L., Forzatti, P., Iaquaniello, G., Palo, E., Picutti, B., Brignoli, F., CO₂ hydrogenation to lower olefins on a high surface area K-promoted bulk Fe-catalyst. *Applied Catalysis B: Environmental* 200 **(2017)** 530–542.
- [109] Zhang, Y., Qing, M., Wang, H., Liu, X. W., Liu, S., Wan, H., Li, L., Gao, X., Yang, Y., Wen, X. D., Li, Y. W., Comprehensive understanding of SiO₂-promoted Fe Fischer-Tropsch synthesis catalysts: Fe-SiO₂ interaction and beyond. *Catalysis Today* 368 **(2021)** 96–105.
- [110] Saito, M., Anderson, R. B., The activity of several molybdenum compounds for the methanation of CO₂. *Journal of Catalysis* 67, 2 **(1981)** 296–302.
- [111] Willner, I., Maidan, R., Mandler, D., Dür, H., Dör, G., Zegerle, K., Photosensitized Reduction of CO₂ to CH₄ and H₂ Evolution in the Presence of Ruthenium and Osmium Colloids: Strategies To Design Selectivity of Products Distribution. *Journal of American Chemical Society* 109 **(1987)** 6080–6086.
- [112] Zhou, P.L., Maloney, S. D., Gates, B. C., Design of a Stable, Selective Catalyst for CO Hydrogenation: Osmium in Basic Y Zeolite. *Journal of Catalysis* 129 **(1991)** 315–329.
- [113] Jackson, S. D., Moyes, R. B., Wells, P. B., Whyman, R., Chemisorption and Catalysis by Metal Clusters. *Journal of Catalysis* 86 **(1984)** 342–358.

- [114] Bahruji, H., Bowker, M., Hutchings, G., Dimitratos, N., Wells, P., Gibson, E., Jones, W., Brookes, C., Morgan, D., Lalev, G., Pd/ZnO catalysts for direct CO₂ hydrogenation to methanol. *Journal of Catalysis* 343 (2016) 133–146.
- [115] Park, J. N., McFarland, E. W., A highly dispersed Pd–Mg/SiO₂ catalyst active for methanation of CO₂. *Journal of Catalysis* 266 (2009) 92–97.
- [116] Kattel, S., Yan, B., Chen, J. G., Liu, P., CO₂ hydrogenation on Pt, Pt/SiO₂ and Pt/TiO₂: Importance of synergy between Pt and oxide support. *Journal of Catalysis* 343 (2016) 115–126.
- [117] Shin, H. H., Lu, L., Yang, Z., Kuely, C. J., McIntosh, S., Cobalt Catalysts Decorated with Platinum Atoms Supported on Barium Zirconate Provide Enhanced Activity and Selectivity for CO₂ Methanation. *American Chemical Society Catalysis* 6 (2016) 2811–2818.
- [118] Wambach, J., Baiker, A., Wokaun, A., CO₂ hydrogenation over metal/zirconia catalysts. *Physical Chemistry Chemical Physics* 1 (1999) 5071–5080.
- [119] Rui, N., Sun, K., Shen, C., Liu, C. J., Density functional theoretical study of Au₄/In₂O₃ catalyst for CO₂ hydrogenation to methanol: The strong metal-support interaction and its effect. *Journal of CO₂ Utilization* 42 (2020) 101313.
- [120] Zeng, L., Wang, Y., Li, Z., Song, Y., Zhang, J., Wang, J., He, X., Wang, C., Lin, W., Highly Dispersed Ni Catalyst on Metal–Organic Framework-Derived Porous Hydrous Zirconia for CO₂ Methanation. *ACS Applied Materials & Interfaces* 12 (2020) 17436–17442.
- [121] Rui, N., Zhang, X., Zhang, X., Zhang, F., Liu, Z., Cao, X., Xie, Z., Zou, R., Senanayake, S. D., Yang, Y., Rodriguez, J. A., Liu, C., Highly active Ni/CeO₂ catalyst for CO₂ methanation: Preparation and characterization. *Applied Catalysis B: Environmental* 282 (2021) 119581.
- [122] Shen, L., Xu, J., Zhu, M., Han, Y. F., Essential Role of the Support for Nickel-Based CO₂ Methanation Catalysts. *ACS Catalysis* 10 (2020) 14581–14591.
- [123] Chen, Y., Qiu, B., Zhang, Y., An active and stable nickel-based catalyst with embedment structure for CO₂ methanation. *Applied Catalysis B: Environmental* 269 (2020) 118801.
- [124] Jia, X., Zhang, X., Rui, N., Hu, X., Liu, C. J., Structural effect of Ni/ZrO₂ catalyst on CO₂ methanation with enhanced activity. *Applied Catalysis B: Environmental* 244 (2019) 159–169.

- [125] Ma, S., Tan, Y., Han, Y., Methanation of syngas over coral reef-like Ni/Al₂O₃ catalysts. *Journal of Natural Gas Chemistry* 20 (2011) 435–440.
- [126] Sun, D., Khan, F. M., Simakov, D. S. A., Heat removal and catalyst deactivation in a Sabatier reactor for chemical fixation of CO₂: Simulation-based analysis. *Chemical Engineering Journal* 329 (2017) 165–177.
- [127] Sehested, J., Gelten, J. A. P., Heleg, S., Sintering of nickel catalysts: Effects of time, atmosphere, temperature, nickel-carrier interactions, and dopants. *Applied Catalysis A: General* 309 (2006) 237–246.
- [128] Eizenberg, M., Blakely, J., M., Carbon monolayer phase condensation on Ni (111). *Surface Science* 82 (1979) 228–236.
- [129] Garbarino, G., Wang, C., Cavattoni, T., Finocchio, E., Riani, P., Flytzani-Stephanopoulos, M., Busca, G., A study of Ni/La-Al₂O₃ catalysts: A competitive system for CO₂ methanation. *Applied Catalysis B: Environmental* 248 (2019) 286–297.
- [130] Ye, R. P., Liao, L., Ramirez Reina, T., Liu, J., Chevella, D., Jin, Y., Fan, Liu, J., Engineering Ni/SiO₂ catalysts for enhanced CO₂ methanation. *Fuel* 285 (2021) 119151.
- [131] Jia, X., Zhang, X., Rui, N., Hu, X., Liu, C. J., Structural effect of Ni/ZrO₂ catalyst on CO₂ methanation with enhanced activity. *Applied Catalysis B: Environmental* 244 (2019) 159–169.
- [132] Zhou, R., Rui, N., Fan, Z., Liu, C. J., Effect of the structure of Ni/TiO₂ catalyst on CO₂ methanation. *International Journal of Hydrogen Energy* 41 (2016) 22017–22025.
- [133] Lin, S., Hao, Z., Shen, J., Chang, X., Huang, S., Li, M., Ma, X., Enhancing the CO₂ methanation activity of Ni/CeO₂ via activation treatment-determined metal-support interaction. *Journal of Energy Chemistry* 59 (2021) 334–342.
- [134] Xu, Z., Wen-king, S., Wei, C., Effect of glow discharge plasma treatment on the performance of Ni/SiO₂ catalyst in CO₂ methanation. *Journal of Fuel Chemistry Technology* 41, 1 (2013) 96–101.
- [135] Chen, X., Jin, J., Sha, G., Li, G., Zhang, B., Su, D., Williams, C. D., Liang, C., Silicon–nickel intermetallic compounds supported on silica as a highly efficient catalyst for CO methanation. *Catalysis Science & Technology* 4 (2014) 53.

- [136] Aziz, M. A. A., Jalil, A. A., Triwahyono, S., Sidik, S. M., Methanation of carbon dioxide on metal-promoted mesostructured silica nanoparticles. *Applied Catalysis A: General* 486 (2014) 115–122.
- [137] Aziz, M. A. A., Jalil, A. A., Triwahyono, S., Mukti, R. R., Taufiq, Y. H., Sazegar, M. R., Highly active Ni-promoted mesostructured silica nanoparticles for CO₂ methanation. *Applied Catalysis B: Environmental* 147 (2014) 359–368.
- [138] Yang, Y., Liu, J., Liu, F., Wu, D., Reaction mechanism of CO₂ methanation over Rh/TiO₂ catalyst. *Fuel* 276 (2020) 118093.
- [139] Zhang, J., Zhang, Q., Wang, X., Zhang, T., Tan, Y., Han, Y., Low-temperature methanation of syngas in slurry phase over Zr-doped Ni/ γ -Al₂O₃ catalysts prepared using different methods. *Fuel* 132 (2014) 211–218.
- [140] Tada, S., Shimizu, T., Kameyama, H., Haneda, T., Kikuchi, R., Ni/CeO₂ catalysts with high CO₂ methanation activity and high CH₄ selectivity at low temperatures. *International Journal of Hydrogen Energy* 37 (2012) 5527–5531.
- [141] Vilé, G., Colussi, S., Krumich, F., Trovarelli, A., Pérez-Ramírez, J., Opposite Face Sensitivity of CeO₂ in Hydrogenation and Oxidation Catalysis. *Angewandte Chemie* 53 (2014) 12069–12072.
- [142] Soykal, I. I., Sohn, H., Singh, D., Miller, J. T., Ozkan, U. S., Reduction Characteristics of Ceria under Ethanol Steam Reforming Conditions: Effect of the Particle Size. *ACS Catalysis* 4, 2 (2014) 585–592.
- [143] Mills, G. A., Steffgen, F. W., Catalytic Methanation. *Catalysis Reviews: Science and Engineering* 8, 1 (1974) 159–210.
- [144] Rahmani, S., Rezaei, M., Meshkani, F., Preparation of highly active nickel catalysts supported on mesoporous nanocrystalline γ -Al₂O₃ for CO₂ methanation. *Journal of Industrial and Engineering Chemistry* 20 (2014) 1346–1352.
- [145] Hubble, R. A., Lim, J. Y., Dennis, J. S., Kinetic studies of CO₂ methanation over a Ni/ γ -Al₂O₃ catalyst. *Faraday Discussions* 192 (2016) 192, 529.
- [146] Xu, Y., Chen, Y., Li, J., Zhou, J., Song, M., Zhang, X., Yin, Y., Improved low-temperature activity of NiCe/ γ -Al₂O₃ catalyst with layer structural precursor prepared by cold plasma for CO₂ methanation. *International Journal of Hydrogen Energy* 42 (2017) 13085–13091.

- [147] Navarro-Jaén, S., Navarro, J. C., Bobadilla, L. F., Centeno, M. A., Laguna, O. H., Odriozola, J. A., Size-tailored Ru nanoparticles deposited over γ -Al₂O₃ for the CO₂ methanation reaction. *Applied Surface Science* 483 (2019) 750–761.
- [148] Burtin, P., Brunelle, J. P., Pijolat, M., Soustelle, M., Influence of surface area and additives on the thermal stability of alumina catalyst supports, I: Kinetic data. *Applied Catalysis* 34 (1987) 225-238.
- [149] Duan, W., Wentzcovith, R. M., Thomson, K. T., First-principles study of high-pressure alumina polymorphs. *Physical Review B* 57 (1998) 10363.
- [150] Levin, I., Brandon, D., Metastable Alumina Polymorphs: Crystal Structures and Transition Sequences. *Journal of the American Ceramic Society* 81, 8 (1998) 1995–2012.
- [151] Yoshida, H., Watanabe, K., Iwasa, N., Fujita, S. I., Arai, M., Selective methanation of CO in H₂-rich gas stream by synthetic nickel-containing smectite based catalysts. *Applied Catalysis B: Environmental* 162 (2015) 93–97.
- [152] Mihet, M., Lazar, M. D., Methanation of CO₂ on Ni/ γ -Al₂O₃: Influence of Pt, Pd or Rh promotion. *Catalysis Today* 306 (2018) 294–299.
- [153] Liu, H., Zou, X., Wang, X., Lu, X., Ding, W., Effect of CeO₂ addition on Ni/Al₂O₃ catalysts for methanation of carbon dioxide with hydrogen. *Journal of Natural Gas Chemistry* 21 (2012) 703–707.
- [154] Ding, M., Tu, J., Zhang, Q., Wang, M., Tsubaki, N., Wang, T., Ma, L., Enhancement of methanation of bio-syngas over CeO₂-modified Ni/Al₂O₃ catalysts. *Biomass and Bioenergy* 85 (2016) 12-17.
- [155] Fayaz, F., Danh, H. T., Nguyen-Huy, C., Vu, K. B., Abdullah, B., Vo, D. V. N., Promotional Effect of Ce-dopant on Al₂O₃-supported Co Catalysts for Syngas Production via CO₂ Reforming of Ethanol. *Procedia Engineering* 148 (2016) 646 – 653.
- [156] Zhang, T., Ai, H., Liu, Q., La₂O₃-Promoted Ni/Al₂O₃ Catalyst for CO Methanation: Enhanced Catalytic Activity and Stability. *Energy Technology* 7 (2019) 1900531.
- [157] Riani, P., Valsamakis, I., Cavattoni, T., Sanchez Escribano, V., Busca, G., Garbarino, G., Ni/SiO₂-Al₂O₃ catalysts for CO₂ methanation: Effect of La₂O₃ addition. *Applied Catalysis B: Environmental* 284 (2021) 119697.

- [158] Ullah, S., Lovell, E. C., Tan, T. H., Xie, B., Kumar, P. V., Amal, R., Scott, J., Photoenhanced CO₂ methanation over La₂O₃ promoted Co/TiO₂ catalysts. *Applied Catalysis Catalysis B: Environmental* 294 (2021) 120248.
- [159] Liu, Q., Gu, F., Lu, X., Liu, Y., Li, H., Zhong, Z., Xu, G., Su, F., Enhanced catalytic performances of Ni/Al₂O₃ catalyst via addition of V₂O₅ for CO methanation. *Applied Catalysis A: General* 488 (2014) 37–47.
- [160] Fan, M. T., Miao, K. P., Lin, J. D., Zhang, H. B., Liao, D. W., Mg-Al oxide supported Ni catalysts with enhanced stability for efficient synthetic natural gas from syngas. *Applied Surface Science* 307 (2014) 682–688.
- [161] Guo, M., Lu, G., The effect of impregnation strategy on structural characters and CO₂ methanation properties over MgO modified Ni/SiO₂ catalysts. *Catalysis Communications* 54 (2014) 55–60.
- [162] Veselovskaya, J. V., Derevschikov, V. S., Kardash, T. Y., Stonkus, O. A., Trubitsina, T. A., Okunev, A. G., Direct CO₂ capture from ambient air using K₂CO₃/Al₂O₃ composite sorbent. *International Journal of Greenhouse Gas Control* 17 (2013) 332–340.
- [163] Duyar, M. S., Arellano Treviño, M. A., Farrauto, R. J., Dual function materials for CO₂ capture and conversion using renewable H₂. *Applied Catalysis B: Environmental* 168–169 (2015) 370–376.
- [164] Duyar, M. S., Wang, S., Arellano-Treviño, M. A., Farrauto, R. J., CO₂ utilization with a novel dual function material (DFM) for capture and catalytic conversion to synthetic natural gas: An update. *Journal of CO₂ Utilization* 15 (2016) 65–71.
- [165] Bermejo-López, A., Pereda-Ayo, B., González-Marcos, J. A., González-Velasco, J. R., Ni loading effects on dual function materials for capture and in-situ conversion of CO₂ to CH₄ using CaO or Na₂CO₃. *Journal of CO₂ Utilization* 34 (2019) 576–587.
- [166] Tsiotsias, A. I., Charisiou, N. D., Yentekakis, I. V., Goula, M. A., Capture and Methanation of CO₂ Using Dual-Function Materials (DFMs). *Chemistry Proceedings 2* (2020) 35.
- [167] Bobadilla, L. F., Riesco-García, J. M., Penelás-Pérez, G., Urakawa, A., Enabling continuous capture and catalytic conversion of flue gas CO₂ to syngas in one process. *Journal of CO₂ Utilization* 14 (2016) 106–111.
- [168] Wang, S., Farrauto, R. J., Karp, S., Jeon, S. K., Schruck, E. T., Parametric, cyclic aging and characterization studies for CO₂ capture from flue gas and catalytic conversion to synthetic

- natural gas using a dual functional material (DFM). *Journal of CO₂ Utilization* 27 (2018) 390–397.
- [169] Proaño, L., Tello, E., Arellano-Treviño, M. A., Wang, S., Farrauto, R. J., Cobo, M., *In-situ* DRIFTS study of two-step CO₂ capture and catalytic methanation over Ru, "Na₂O"/Al₂O₃ Dual Functional Material. *Applied Surface Science* 479 (2019) 25-30.
- [170] Tsiotsias, A. I., Charisiou, N. D., Yentekakis, I. V., Goula, M. A., The Role of Alkali and Alkaline Earth Metals in the CO₂ Methanation Reaction and the Combined Capture and Methanation of CO₂. *Catalysts* 10 (2020) 812.
- [171] Cimino, S., Russo, R., Lisi, L., Insights into the cyclic CO₂ capture and catalytic methanation over highly performing Li-Ru/Al₂O₃ dual function materials. *Chemical Engineering Journal* 428 (2022) 131275.
- [172] Ronald M. de Deugd, R. M., Freek Kapteijn, F., Jacob A. Moulijn, J. A., Using monolithic catalysts for highly selective Fischer–Tropsch synthesis. *Catalysis Today* 79–80 (2003) 495-501.
- [173] Kapteijn, F., de Deugd, R. M., Moulijn, J. A., Fischer–Tropsch synthesis using monolithic catalysts. *Catalysis Today* 105 (2005) 350–356.
- [174] Almeida, L. C., González, O., Sanz, O., Paul, A., Centeno, M. A., Odriozola, J. A., Montes, M., Fischer–Tropsch catalyst deposition on metallic structured supports. *Studies in Surface Science and Catalysis* 167 (2007) 79-84.
- [175] Visconti, C. G., Tronconi, E., Lietti, L., Groppi, G., Forzatti, P., Cristiani, C., Zennaro, R., Rossini, S., An experimental investigation of Fischer–Tropsch synthesis over washcoated metallic structured supports. *Applied Catalysis A: General* 370 (2009) 93–101.
- [176] Merino, D., Sanz, O., Montes, M., Effect of the thermal conductivity and catalyst layer thickness on the Fischer–Tropsch synthesis selectivity using structured catalysts. *Chemical Engineering Journal* 327 (2017) 1033–1042.
- [177] Montebelli, A., Visconti, C. G., Groppi, G., Tronconi, E., Kohler, S., Venvik, H. J., Myrstad, R., Washcoating and chemical testing of a commercial Cu/ZnO/Al₂O₃ catalyst for the methanol synthesis over copper open-cell foams. *Applied Catalysis A: General* 481 (2014) 96.
- [178] Baracchini, G., Machoke, A. G. F., Klumpp, M., Wen, R., Arnold, P., Schwieger, W., Dittmeyer, R., Structured catalysts for the direct synthesis of dimethyl ether from synthesis gas: A

- comparison of core@shell versus hybrid catalyst configuration. *Catalysis Today* 342 (2020) 46-58.
- [179] Pérez-Miqueo, I., Sanz, O., Montes, M., Highly Conductive Structured Catalytic Reactors for One-Step Synthesis of Dimethyl Ether. *Industrial & Engineering Chemistry Research* 60, 18 (2021) 6676–6686.
- [180] Ho, P. H., Sanghez de Luna, G., Poggi, A., Nota, M., Rodríguez-Castellón, E., Fornasari, G., Vaccari, A., Benito, P., Ru–CeO₂ and Ni–CeO₂ Coated on Open-Cell Metallic Foams by Electrodeposition for the CO₂ Methanation. *Industrial & Engineering Chemistry Research* 60, 18 (2021) 6730–6741.
- [181] Stefano Cimino, S., Elisabetta Maria Cepollaro, E. M., Lisi, L., Fasolin, E., Musiani, M., Vázquez-Gómez, L., Ru/Ce/Ni Metal Foams as Structured Catalysts for the Methanation of CO₂. *Catalysts* 11, 1 (2021) 13.
- [182] Tesis Doctoral Oihane Sanz Iturralde. Universidad del País Vasco (UPV/EHU) (2007).
- [183] Campati, M., Fornasari, G., Vaccari, A., Fundamentals in the preparation of heterogeneous catalysts. *Catalysis today* 77 (2003) 299-314.
- [184] Gandía, L. M., Arzamendi, G., Diéguez, P., Renewable Hydrogen Technologies: Production, Purification, Storage, Applications and Safety. Elsevier (2013). ISBN: 978-0-444-56352-1.
- [185] L Garetto, T., Legorburu, I., Montes, M., Eliminación de emisiones atmosféricas de COVs por catálisis y adsorción. Ediciones CYTED (2008). ISBN: 978-84-96023-64-2.
- [186] Sanz, O., Banús, E. D., Goya, A., Larumbe, H., Delgado, J. J., Monzón, A., Montes, M., Stacked wire-mesh monoliths for VOCs combustion: Effect of the mesh-opening in the catalytic performance. *Catalysis Today* 296 (2017) 76–83.
- [187] Buciuman, F. C., Krausheer-Czarnetzki, K., Ceramic Foam Monoliths as Catalyst Carriers. 1. Adjustment and Description of the Morphology. *Industrial & Engineering Chemistry Research* 42 (2003) 1863-1869.
- [188] Gibson, L., Ashby, M., Introduction. In Cellular Solids: Structure and Properties (Cambridge Solid State Science Series, pp. 1-14) (1997) Cambridge: Cambridge University Press.
- [189] Bianchi, E., Heidig, T., Visconti, C. G., Groppi, G., Freund, H., Tronconi, E., Heat transfer properties of metal foam supports for structured catalysts: Wall heat transfer coefficient. *Catalysis Today* 216 (2013) 121– 134.

- [190] Egaña, A., Sanz, O., Merino, D., Moriones, X., Montes, M., Fischer–Tropsch Synthesis Intensification in Foam Structures. *Industrial & Engineering Chemistry Research* 57, 31 (2018) 10187-10197.
- [191] Richardson, J. T., Peng, Y., Remue, D., Properties of ceramic foam catalyst supports: pressure drop. *Applied Catalysis A: General* 204 (2000) 19–32.
- [192] Giani, L., Groppi, G., Tronconi, E., Mass-Transfer Characterization of Metallic Foams as Supports for Structured Catalysts. *Industrial & Engineering Chemistry Research* 44 (2005) 4993–5002.
- [193] Bianchi, E., Heidig, T., Visconti, C. G., Groppi, G., Freund, H., Tronconi, E., An appraisal of the heat transfer properties of metallic open-cell foams for strongly exo-/endo-thermic catalytic processes in tubular reactors. *Chemical Engineering Journal* 198–199 (2012) 512–528.
- [194] Visconti, C. G., Groppi, G., Tronconi, E., Accurate prediction of the effective radial conductivity of highlyconductive honeycomb monoliths with square channels. *Chemical Engineering Journal* 223 (2013) 224–230.
- [195] Laguna, O. H., Domínguez, M. I., Centeno, M. A., Odriozola, J. A., Chapter 4- Catalysts on Metallic Surfaces: Monoliths and Microreactors. *New Materials for Catalytic Applications* (2016) 81-119.
- [196] Tao, T., Torns, J. M., Usiak, B. P., In-situ theta alumina coated monolithic catalyst supports. Corning Inc., US, (2005) Patent N°.: US 6,903,051 B2.
- [197] Agrafiotis, C., Tsetsekou, A., Ekonomakou, A., The effect of particle size on the adhesion properties of oxide washcoats on cordierite honeycombs. *Journal of Materials Science Letters* 18 (1999) 1421- 1424.
- [198] Meille, V., Review on methods to deposit catalysts on structured surfaces. *Applied Catalysis A: General* 315 (2006) 1–17.
- [199] Vallar, S., Houivet, D., El Fallah, E., Kervadec, D., Haussonne, J. M., Oxide Slurries Stability and Powders Dispersion: Optimization with Zeta Potential and Rheological Measurements. *Journal of the European Ceramic Society* 19 (1999) 1017-1021.
- [200] Zetasizer Nanosizer User Manual.

- [201] Abedini, S., Parvin, N., Ashtari, P.. Preparation, characterization and microstructural optimization of a thin γ -alumina membrane on a porous stainless steel substrate. *Materials Science and Engineering A* 533 **(2012)** 1–8.
- [202] Antsiferov, V. N., Khramtsov, V. D., Stabilization of water suspensions of metal powders. *Journal of Engineering Physics and Thermophysics* 64, 5 **(1993)** 475–478.
- [203] Almeida, L. C., Echave, F. J., Sanz, O., Centeno, M. A., Odriozola, J. A., Montes, M., Washcoating of metallic monoliths and microchannel reactors. *Studies in Surface Science and Catalysis* 175 **(2010)** 25-33.
- [204] Danacia, S., Protasovaa, L., Lefeverea, J., Bedelb, L., Guiletc, R., Marty, P., Efficient CO₂ methanation over Ni/Al₂O₃ coated structured catalyst. *Catalysis Today* 273 **(2016)** 234–243.
- [205] Men, Y., Kolb, G., Zapf, R., O’Connell, M., Ziogas, A., Methanol steam reforming over bimetallic Pd–In/Al₂O₃ catalysts in a microstructured reactor. *Applied Catalysis A: General* 380 (2010) 15–20.
- [206] Reyero, I., Moral, A., Bimbela, F., Radosevic, J., Sanz, O., Montes, M., Gandía, L. M., Metallic monolithic catalysts based on calcium and cerium for the production of biodiesel. *Fuel* 182 **(2016)** 668–676669.
- [207] Pennemann, H., Dobra, M., Wichert, M., Kolb, G., Optimization of Wash-Coating Slurries as Catalyst Carrier for Screen Printing into Microstructured Reactors. *Chemical Engineering & Technology* 36, 6 **(2013)** 1033–1041.
- [208] Lefevere, J., Gysen, M., Mullens, S., Meynen, V., Van Noyen, J., The benefit of design of support architectures for zeolite coated structured catalysts for methanol-to-olefin conversion. *Catalysis Today* 216 **(2013)** 18– 23.
- [209] Rodrigues, C. P., Krалеva, E., Ehrich, H., Noronha, F. B., Structured Reactors as an Alternative to Fixed-bed Reactors: Influence of catalyst preparation methodology on the partial oxidation of ethanol. *Catalysis Today* 273 **(2016)** 12–24.
- [210] Germani, G., Stefanescu, A., Schuurman, Y., van Veen, A. C., Preparation and characterization of porous alumina-based catalyst coatings in microchannels. *Chemical Engineering Science* 62 **(2007)** 5084–5091.
- [211] Shigapov, A. N., Graham, G. W., McCabe, R. W., Peck, M. P., Plummer Jr., H. K., The preparation of high-surface-area cordieritemonolith by acid treatment. *Applied Catalysis A: General* 182 **(1999)** 137-146.

- [212] Hosseini, S., Marahel, E., Bayesti, I., Abbasi, A., Chuah Abdullah, L., Choong, T. S. Y., CO₂ adsorption on modified carbon coated monolith: effect of surface modification by using alkaline solutions. *Applied Surface Science* 324 (2015) 569–575.
- [213] Chapman, L. R., Vigor, C. W., Watton, J. F., Enhanced oxide whisker growth on peeled Al-containing stainless steel foil. US Pat. US4331631A (1982).
- [214] Wu, D., Zhang, Y., Li, Y., Mechanical stability of monolithic catalysts: Improving washcoat adhesion by FeCrAl alloy substrate treatment. *Journal of Industrial and Engineering Chemistry* 56 (2017) 175–184.
- [215] Villegas, L., Masset, F., Guilhaume, N., Wet impregnation of alumina-washcoated monoliths: Effect of the drying procedure on Ni distribution and on autothermal reforming activity. *Applied Catalysis A: General* 320 (2007) 43–55.
- [216] Ciambello, P., Palma, V., Palo, E., Comparison of ceramic honeycomb monolith and foam as Ni catalyst carrier for methane autothermal reforming. *Catalysis Today* 155 (2010) 92–100.
- [217] Blažek, M., Žalud, M., Kočí, P., York, A., Schlepütz, M., Stampanoni, M., Novák, V., Washcoating of catalytic particulate filters studied by time-resolved X-ray tomography. *Chemical Engineering Journal* 409 (2021) 128057.
- [218] Bai, H., Theuerkauf, J., Gillis, P. A., Witt, P. M., A Coupled DEM and CFD Simulation of Flow Field and Pressure Drop in Fixed Bed Reactor with Randomly Packed Catalyst Particles. *Industrial & Engineering Chemistry Research* 48, 8 (2009) 4060–4074.
- [219] Miroliaei, A. R., Shahraki, F., Atashi, H., Computational fluid dynamics simulations of pressure drop and heat transfer in fixed bed reactor with spherical particles. *Korean Journal of Chemical Engineering* 28, 6 (2011) 1474–1479.
- [220] Pashchenko, D., Karpilov, I., Mustafin, R., Numerical calculation with experimental validation of pressure drop in a fixed-bed reactor filled with the porous elements. *AIChE Journal* 66 (2020) 16937.
- [221] Bustinza, A., Frías, M., Liu, Y., García-Bordejé, E., Mono- and bimetallic metal catalysts based on Ni and Ru supported on alumina-coated monoliths for CO₂ methanation. *Catalysis Science & Technology* 10 (2020) 4061–4071.

- [222] Stiegler, T., Meltzer, K., Tremel, A., Baldauf, M., Wasserscheid, P., Albert, J., Development of a Structured Reactor System for CO₂ Methanation under Dynamic Operating Conditions. *Energy Technology* 7 (2019) 1900047.
- [223] Huynh, H. L., Mekonnen Tucho, W., Shen, Q., Yu Z., Bed packing configuration and hot-spot utilization for low-temperature CO₂ methanation on monolithic reactor. *Chemical Engineering Journal* 428 (2022) 1311062.
- [224] Ratchahat, S., Sudoh, M., Suzuki, Y., Kawasaki, W., Watanabe, R., Fukuhara, C., Development of a powerful CO₂ methanation process using a structured Ni/CeO₂ catalyst. *Journal of CO₂ Utilization* 24 (2018) 210–219.
- [225] Danaci, S., Protasova, L., Snijkers, F., Bouwen, W., Bengaouer, A., Marty, P., Innovative 3D-manufacture of structured copper supports post-coated with catalytic material for CO₂ methanation. *Chemical Engineering & Processing: Process Intensification* 127 (2018) 168–177.
- [226] García-Moncada, N., Navarro, J. C., Odriozola, J. A., Lefferts, L., Faria, J. A., Enhanced catalytic activity and stability of nanoshaped Ni/CeO₂ for CO₂ methanation in micro-monoliths. *Catalysis Today* (2021). Disponible online: <https://doi.org/10.1016/j.cattod.2021.02.014>.
- [227] Ricca, A., Truda, L., Palma, V., Study of the role of chemical support and structured carrier on the CO₂ methanation reaction. *Chemical Engineering Journal* 377 (2019) 120461.
- [228] Bengaouer, A., Ducamp, J., Champon, I., Try, R., Performance Evaluation of Fixed-Bed, Millistructured, and Metallic Foam Reactor Channels for CO₂ Methanation. *The Canadian Journal of Chemical Engineering* 96 (2018) 1938–1945.
- [229] Navarro, J. C., Centeno, M. A., Laguna, O. H., Odriozola, J. A., Ru-Ni/MgAl₂O₄ structured catalyst for CO₂ methanation. *Renewable Energy* 161 (2020) 120-132.
- [230] Martínez Tejada, L. M., Domínguez, M. I., Sanz, O., M. A. Centeno, Odriozola, J. A., Au/CeO₂ metallic monolith catalysts: influence of the metallic substrate. *Gold Bull* 46 (2013) 221-231.
- [231] Benito, P., de Nolf, W., Nuyts, G., Monti, M., Fornasari, G., Basile, F., Janssens, K., Ospitali, F., Scavetta, E., Tonelli, D., Vaccari, A., Role of Coating-Metallic Support Interaction in the Properties of Electrosynthesized Rh-Based Structured Catalysts. *ACS Catalysis* 4 (2014) 3779–3790.

- [232] Navarro, J. C., Centeno, M. A., Oscar H. Laguna, O. H., Odriozola, J. A., Policies and Motivations for the CO₂ Valorization through the Sabatier Reaction Using Structured Catalysts. A Review of the Most Recent Advances. *Catalysts* 8 (2018) 578.
- [233] Frey, M., Romero, T., Roger A. C., Edouard, D., Open cell foam catalysts for CO₂ methanation: Presentation of coating procedures and in-situ exothermicity reaction study by infrared thermography. *Catalysis Today* 273 (2016) 83–90.
- [234] Cimino, S., Cepollaro, E. M., Lisi, L., Fasolin, S., Musiani, M., Vázquez-Gómez, L., Ru/Ce/Ni Metal Foams as Structured Catalysts for the Methanation of CO₂. *Catalysts* 11 (2021) 13.
- [235] Hernandez Lalinde, J. A., Jiang, J., Jai, G., Kopyscinski, J., Preparation and characterization of Ni/Al₂O₃ catalyst coatings on FeCrAl-loy plates used in a catalytic channel reactor with in-situ spatial profiling to study CO₂ methanation. *Chemical Engineering Journal* 357 (2019) 435-446.
- [236] Vita, A., Italiano, C., Pino, L., Laganà, M., Ferraro, M., Antonucci, V., High-temperature CO₂ methanation over structured Ni/GDC catalysts: Performance and scale-up for Power-to-Gas application. *Fuel Processing Technology* 202 (2020) 1063652.
- [237] Fukuhara, C., Hayakawa, K., Suzuki, Y., Kawasaki, W., Watanabe, R., A novel nickel-based structured catalyst for CO₂ methanation: A honeycomb-type Ni/CeO₂ catalyst to transform greenhouse gas into useful resources. *Applied Catalysis A: General* 532 (2017) 12–18.
- [238] Danaci, S., Protasovaa, L., Lefeverea, J., Bedelb, L., Guiletc, R., Marty, P., Efficient CO₂ methanation over Ni/Al₂O₃ coated structured catalyst. *Catalysis Today* 273 (2016) 234–243.

2

Parte Experimental

2.1.	PREPARACIÓN DEL SOPORTE	75
2.2.	PREPARACIÓN DEL CATALIZADOR	76
2.2.1.	CATALIZADOR EN POLVO	76
2.2.1.1.	IMPREGNACIÓN A VOLUMEN DE PORO	76
2.2.1.2.	PRECIPITACIÓN-DEPÓSITO	77
2.2.1.3.	TODO-EN-UNO	78
2.2.2.	CATALIZADOR ESTRUCTURADO	78
2.2.2.1.	CONSTRUCCIÓN DE LOS SUSTRATOS ESTRUCTURADOS	79
a.	Monolitos metálicos	79
b.	Espumas	82
2.2.2.2.	PRETRATAMIENTO DE LOS SUSTRATOS ESTRUCTURADOS	82
a.	FeCrAl	83
b.	Aluminio	83
c.	Latón	84
2.2.2.3.	PREPARACIÓN DE LA SUSPENSIÓN DEL CATALIZADOR	84
a.	Suspensión todo-en-uno	84
2.2.2.4.	RECUBRIMIENTO DE LOS SUSTRATOS ESTRUCTURADOS	84
2.3.	MÉTODOS DE CARACTERIZACIÓN	85
2.3.1.	POTENCIAL Z: MICROELECTROFORESIS POR VELOCIMETRÍA DE LÁSER DOPPLER	85
2.3.2.	TAMAÑO DE PARTÍCULA: DISPERSIÓN DINÁMICA DE LUZ	87
2.3.3.	REOMETRÍA: VISCOSIMETRÍA ROTACIONAL	88
2.3.4.	TEST DE ADHERENCIA	90
2.3.5.	POROSIMETRÍA DE MERCURIO	90
2.3.6.	ANÁLISIS TERMOGRAVIMÉTRICO	92
2.3.7.	ADSORCIÓN FÍSICA: FISISORCIÓN DE N ₂	93
2.3.8.	ADSORCIÓN QUÍMICA: QUIMISORCIÓN DE CO E H ₂	96
a.	Quimisorción de CO e H ₂ en estático	97
b.	Quimisorción de CO en dinámico	100
2.3.9.	REDUCCIÓN A TEMPERATURA PROGRAMADA CON H ₂	101
2.3.10.	DESORCIÓN A TEMPERATURA PROGRAMADA DE CO ₂	102
2.3.11.	DIFRACCIÓN DE RAYOS X	103
2.3.12.	MICROSCOPIA	105

a.	Microscopía óptica	106
b.	Microscopía electrónica: de barrido y de transmisión	107
2.4.	TEST DE ACTIVIDAD CATALÍTICA	109
2.4.1.	ZONA DE ALIMENTACIÓN	110
2.4.2.	ZONA DE REACCIÓN	110
2.4.3.	ZONA DE ANÁLISIS	112
2.4.4.	TRATAMIENTO DE DATOS	114
2.5.	REFERENCIAS	117

2.1. Preparación del soporte

Los soportes utilizados son la alúmina (Al_2O_3) y el lantano-alúmina ($\text{La-Al}_2\text{O}_3$). Para la obtención de esta última, se modifica con lantano la alúmina. La Al_2O_3 de partida es una alúmina Spheralite (Procatalyse Spheralite SC505) molida en un molino de discos durante 10 minutos. Antes del uso de ambos soportes, se calcinan con una rampa de $2\text{ }^\circ\text{C}/\text{min}$ hasta $500\text{ }^\circ\text{C}$ y se mantiene a dicha temperatura durante 2 h para eliminar la posible humedad.

La preparación de lantano-alúmina se realiza por impregnación a volumen de poro incipiente. Este método requiere la determinación del volumen de poro de la alúmina de partida para posteriormente añadir el volumen equivalente de una disolución de nitrato de lantano. La medida del volumen de poro se realiza añadiendo el agua destilada necesaria para llenar dichos poros, momento que se detecta por el inicio del apelmazamiento de la alúmina al no entrar más agua en los poros y quedarse entre las partículas. A continuación, se prepara una disolución de la sal de lantano ($\text{LaN}_3\text{O}_9 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$, Merk[®]) con un volumen total igual al volumen de poro del soporte del que partimos. Se añade la cantidad necesaria de sal para que el sólido final contenga un 3 % de lantano.

Para obtener pequeñas cantidades, simplemente se añade gota a gota la disolución al soporte y se mezclan con una espátula. Sin embargo, para poder preparar grandes cantidades (500 g), es necesario el uso de un mezclador y un pulverizador. Para ello, se introduce esta disolución en un pulverizador y la alúmina en un mezclador de sólidos, que asemeja una pequeña hormigonera conectada a un controlador (Tholz[®] MLD), que la hace girar a una velocidad de 30 r.p.m. a $26\text{ }^\circ\text{C}$. Se va pulverizando poco a poco la disolución hasta que la alúmina queda completamente impregnada. En ese momento la velocidad se aumenta a 70 r.p.m. y se deja unos 5 minutos. El soporte se seca 12 h a $120\text{ }^\circ\text{C}$ y finalmente, se calcina a $900\text{ }^\circ\text{C}$ durante 6 h con una rampa de $2\text{ }^\circ\text{C}/\text{min}$ colocándolo de forma extendida en una bandeja suficientemente amplia (17,5 x 30 x 4,5 cm).

2.2. Preparación del catalizador

2.2.1. Catalizador en polvo

Los catalizadores en polvo sobre los soportes antes citados fueron preparados por 3 métodos diferentes: impregnación a volumen de poro (IP), precipitación-depósito (PD) y una impregnación húmeda un poco especial que denominamos todo en uno (TU).

Todos ellos constan de 4 etapas: introducción de la fase activa, secado, calcinación y activación del catalizador. Para la introducción de la fase activa, se ponen en contacto la sal precursora de dicha fase activa y el soporte siguiendo diferentes metodologías. A continuación, se realiza el secado a temperaturas comprendidas entre la temperatura ambiente y los 250 °C, para eliminar el disolvente en el que suele estar disuelta la sal. Esta etapa es importante ya que puede afectar en la distribución de la fase activa. Posteriormente, se lleva a cabo la calcinación del catalizador en aire u oxígeno, a temperaturas que pueden ir desde los 200 hasta los 1200 °C, para descomponer las sales precursoras y producir sus correspondientes óxidos metálicos. Esta etapa, además de propiciar la descomposición de posibles restos de las sales precursoras o aditivos, puede modificar las propiedades físicas y químicas del catalizador. Esto puede alterar el tamaño y la distribución de los poros, y, comprometer la actividad, la selectividad, la estabilidad y la resistencia mecánica del catalizador final. Finalmente, la activación es necesaria para obtener la fase activa en reacción, que se realiza mediante la reducción del catalizador mediante un flujo de H₂ a temperaturas similares a las de la reacción. Este último, generalmente, se realiza ya en el reactor antes de realizar la reacción.

2.2.1.1. Impregnación a volumen de poro

La fase activa se introduce mediante el método de impregnación a volumen de poro, también llamado impregnación seca o a humedad incipiente. Se determina con agua destilada el volumen de poro del soporte, que ha sido previamente calcinado a 500 °C durante 2h con una rampa de 2 °C/min. A continuación, se prepara la una disolución de la sal precursora en agua destilada cuyo volumen total sea el volumen de poro total del soporte a utilizar. La cantidad de sal precursora variará en función del porcentaje final que se desee que contenga el catalizador. Dicha disolución, se añade gota a gota al soporte hasta finalizar la impregnación. Finalmente, el catalizador se seca a 120 °C durante 2 h y se calcina a 450 °C durante 2 h con una rampa de 2 °C/min.

2.2.1.2. Precipitación-depósito

Para preparar este catalizador se sigue el método detallado a continuación, desarrollado por van Reijen y cols. [1]. El montaje experimental utilizado se representa en la Figura 2.1.

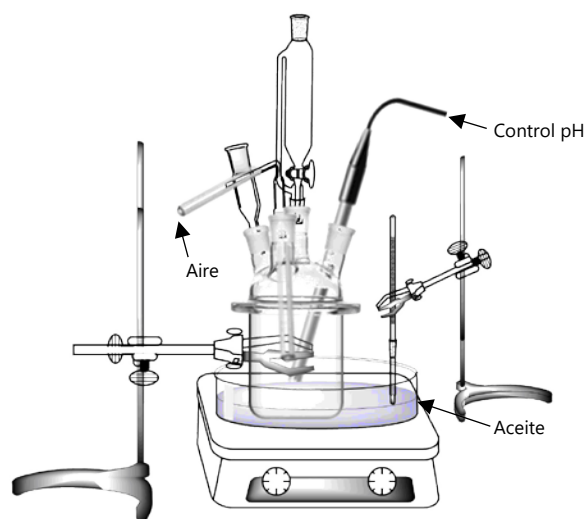


Figura 2.1. Montaje experimental del método de preparación precipitación-depósito.

Inicialmente, se prepara la solución acuosa del nitrato de níquel, añadiendo 20 g de la sal precursora ($\text{Ni}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$, Merk®) y 1 mL de ácido nítrico concentrado (65 % HNO_3 , PanReac®), a 20 mL de agua destilada. A continuación, se incorpora lentamente bajo agitación 25 mL de amoníaco concentrado (NH_3 , Merk®).

Mediante la adición de una solución acuosa de hidróxido de sodio (NaOH , Merk®) 2 M se incrementa el pH de 9 a 10,5, y a continuación, se añade el soporte ($\text{La-Al}_2\text{O}_3$ o Al_2O_3). Tras 30 minutos, la disolución se calienta en un baño de aceite hasta los 90 °C, mientras se borbotea un flujo de aire durante 210 minutos. Se coloca a reflujo con un refrigerante, que permite la eliminación del amoníaco sin una pérdida excesiva de agua, lo que da lugar a un descenso del pH hasta un valor constante de 7,5.

El producto se filtra con vacío y agitación constante, hasta que las aguas de lavado adquieran una conductividad inferior a 25 $\mu\text{S}/\text{cm}$.

Finalmente, el producto obtenido se seca a 80 °C durante 6 h y, posteriormente, se calcina en la mufla a 450 °C durante 2 h con una rampa de 5 °C/min.

2.2.1.3. Todo-en-uno

Este método es un caso particular de impregnación húmeda o con exceso de solución. Se basa en la preparación de una suspensión que contenga el soporte catalítico, los precursores de la fase activa y los aditivos necesarios para optimizar las propiedades de esta suspensión, para poder ser empleada en el recubrimiento por inmersión de sustratos estructurados. En este caso los aditivos utilizados fueron la alúmina coloidal (AL20 de Nyacol® Nano Technologies, Inc) y el polímero poli(vinil alcohol) (Mowiol® 4-88 Mw~31000, Merk®). El Nyacol AL20 es una dispersión acuosa de alúmina al 20 % (p/p). Su uso en la suspensión permite mejorar su estabilidad y promover la adhesión de la capa catalítica en la preparación de catalizadores estructurados. Por otro lado, el PVA es un polímero que se utiliza para modificar las propiedades reológicas de la suspensión y reducir la tensión superficial durante el secado.

Cabe mencionar, que a partir de esta suspensión no solo es posible la obtención del catalizador en polvo, sino que también se puede catalizador estructurado como se verá más adelante.

El proceso para la obtención del catalizador en polvo se describe a continuación. En el caso de añadir PVA en la formulación es necesaria su disolución previa en agua destilada, esto se favorece calentando el agua a 80 °C al "baño maría" y con agitación continua. Una vez disuelto, se retira y se deja enfriar hasta temperatura ambiente. En caso de una formulación sin PVA, nos saltaríamos estos pasos. A continuación, manteniendo siempre la agitación, se añade la sal precursora hasta su disolución, tras lo cual se incorpora lentamente el soporte y posteriormente la alúmina coloidal. El pH de la suspensión se ajusta a 4 añadiendo ácido nítrico (65 % HNO₃, PanReac®) con un pH-metro (Hach sensION™+ PH3). Tras 12 h en agitación, las suspensiones se evaporaron a 80 °C y se secaron a 120 °C durante 12 h. Finalmente, el catalizador se calcinó durante 2 h a 500 °C con una rampa de 2 °C/min.

2.2.2. Catalizador estructurado

Los catalizadores estructurados están formados por un catalizador depositado sobre un sustrato estructurado. Su preparación consta de diferentes etapas. Es necesaria la

preparación y pretratamiento del sustrato, que puede ir desde un monolito, hasta una espuma. Por otro lado, se debe preparar una suspensión del catalizador de interés para su deposición sobre el sustrato mediante recubrimiento por inmersión. Finalmente, es necesario la calcinación del mismo. A continuación, se detalla con mayor profundidad los pasos a seguir para su preparación.

2.2.2.1. Construcción de los sustratos estructurados

Como se ha mencionado anteriormente, existen múltiples materiales y tipos de sustrato, que requieren diferentes métodos de montaje y pretratamiento en cada caso.

a. Monolitos metálicos

Los monolitos son cilindros con canales paralelos que lo atraviesan longitudinalmente. Para montar los monolitos metálicos, tanto de FeCrAl como de aluminio o latón, el procedimiento es el mismo. Estos están compuestos de una lámina lisa y otra corrugada que se enrollan sobre sí mismas. Para ello, se cortaron dos tiras del metal de diferentes longitudes con ayuda de un cúter. El tamaño de cada una de ellas variará en función de la densidad de celda deseada, que se denominarán de R1 a R4 (Tabla 2.1 y 2.2).

Tabla 2.1. Dimensiones y propiedades de los diferentes monolitos de FeCrAl y latón.

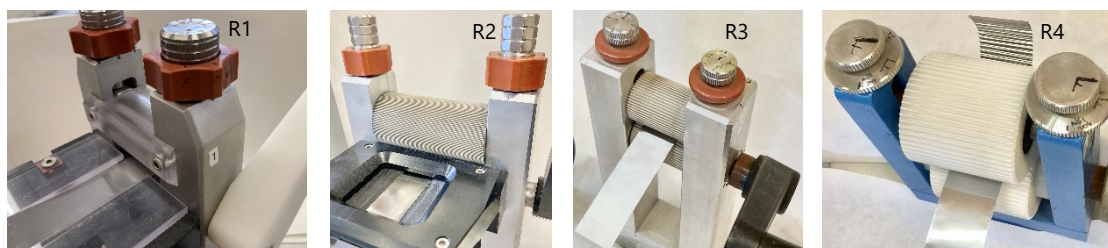
Tipo de Monolito	R1	R2	R3	R4
Espesor de la lámina (μm)	50	50	50	50
Anchura de las láminas (cm)	3	3	3	3
Longitud placa lisa (cm)	36	29	17	15
Longitud placa corrugada (cm)	52	40	25	20,5
Diámetro monolito (cm)	16	16	16	16
Densidad de celda monolito (cpsi)	2360	1330	465	289
Superficie geométrica monolito (cm^2)	521	420	260	207

Una de ellas debe ser más larga, ya que al corrugar su longitud se reduce, y, al final, debe ser de la misma longitud que la placa lisa. Todas ellas se lavaron con agua y jabón con una esponja para eliminar la posible suciedad que pueda haber en las mismas. Tras su secado, se volvieron a limpiar con acetona y con ayuda de un tejido suave asegurando una buena limpieza y secado.

Tabla 2.2. Dimensiones y propiedades de los diferentes monolitos de aluminio.

Tipo de Monolito	R1	R4
Espesor de la lámina (μm)	80	80
Anchura de las láminas (cm)	3	3
Longitud placa lisa (cm)	36	15
Longitud placa corrugada (cm)	52	20,5
Diámetro monolito (cm)	16	16
Densidad de celda monolito (cpsi)	2248	274
Superficie geométrica monolito (cm^2)	455	142

A continuación, se procedió a corrugar la lámina más larga con ayuda de dispositivos de diseño propio, denominados corrugadoras (Figura 2.2). Estos consisten en dos rodillos dentados engranados con una pequeña tolerancia por la que se hace pasar la lámina, formándose así la corrugación que dará lugar a los canales al enrollarla con la lámina lisa. La separación entre rodillos es regulable para poder ajustarlos en función del espesor y el material de la lámina. Además, se utilizaron 4 corrugadoras con distancia entre crestas y profundidad de la hendidura de los rodillos diferentes, en función del tamaño de canal deseado desde R1 a R4. Obviamente, el tamaño de canal condicionará la densidad de celda del monolito.

**Figura 2.2. Corrugadoras para monolitos.**

El enrollado de las láminas para la obtención del monolito cilíndrico se realizó con ayuda de unas varillas de acero unidas a una manivela (Figura 2.3). Se colocó la lámina corrugada sobre la lisa, haciéndolas coincidir en el extremo, y ambas se introdujeron entre las varillas de acero dejándolas fijas. Sujetando el extremo opuesto, se hace girar el eje de las varillas con ayuda de una manivela y las placas se enrollan sobre si mismas. Al completar el enrollado, se introdujeron en una anilla que posee un diámetro interno 16 mm, con dos objetivos. El primero de ellos, asegurar que el diámetro final del monolito se ajusta a los 16 mm, y, el segundo, mantener las placas enrolladas para

poder fijarlas con alambre (hilo Kanthal® 0,3 mm, Bulten Kanthal AB). En la Figura 2.4 se muestra un ejemplo de los monolitos de FeCrAl de diferente densidad de celda.

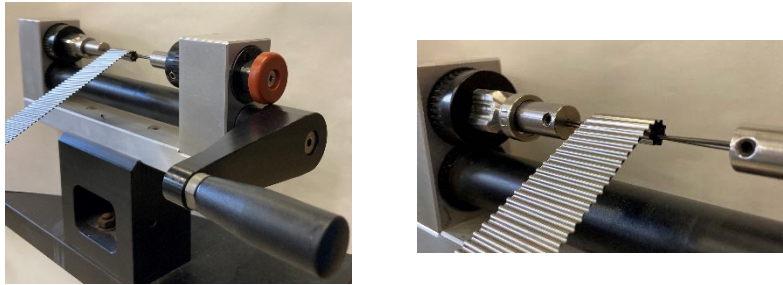


Figura 2.3. Equipo de enrollado de láminas para el montaje de monolitos.



Figura 2.4. Tipos de monolitos de FeCrAl obtenidos.

Para poder hacer medidas de la temperatura en diferentes posiciones del monolito es necesario realizar orificios longitudinales en los que se puedan introducir vainas de termopares. Estos orificios se realizaron con una fresadora Proxxon MF 70 con fresas de acero de 1,7 mm de diámetro. Se realizan tres orificios longitudinales, el primero en el centro, otro a 4 mm del centro hacia un lado y otro a 7 mm del centro en dirección opuesta como se muestra en la Figura 2.5.

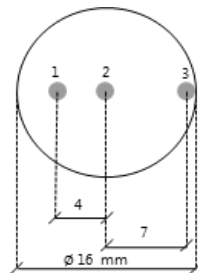


Figura 2.5. Esquema de la posición de los orificios en los sustratos estructurados.

Los orificios se realizan antes del pretratamiento excepto en el caso del FeCrAl, ya que tras el tratamiento este material es menos flexible lo que facilita el taladrado.

b. Espumas

Las espumas de FeCrAl se cortan a partir de placas de espuma (BRC2005-08 Metpore[®]) suministradas por Selee Corporation, y las de aluminio a partir de placas (Duocel[®]) suministradas por ERG Aerospace (Tabla 2.3). Para obtener las muestras cilíndricas de 16 mm de diámetro, como en los monolitos, estas placas se cortan mediante un taladro provisto de una broca hueca con filo de diamante (Outil Diamant). La altura de las espumas viene fijada por el espesor de la placa, que en el caso del FeCrAl es 25 mm y en el del aluminio 30 mm. Una vez cortadas las muestras cilíndricas, es necesario hacer orificios en los que poder colocar la vaina del termopar, para medir la temperatura en diferentes puntos de la espuma, tal y como se realiza en los monolitos.

Tabla 2.3. Propiedades de las espumas empleadas.

Tipo	E40	E60	E10	E20	E40
Material	FeCrAl	FeCrAl	Aluminio	Aluminio	Aluminio
Diámetro (mm)	16	16	16	16	16
Longitud (mm)	25	25	30	30	30
Densidad de poro (ppi) ^a	40	60	10	20	40
Porosidad [2]	0,942	0,949	0,919	0,915	0,918
Superficie geométrica (cm ² /sustrato) ^a	115	159	43,4	72,3	105

^a Información suministrada por el fabricante

2.2.2.2. Pretratamiento de los sustratos estructurados

El pretratamiento de los sustratos difiere en función del material. A continuación, en la Tabla 2.4 se detallan diferentes propiedades de cada material cuyos datos han sido suministrados por los fabricantes.

Tabla 2.4. Propiedades de las aleaciones utilizadas como sustrato estructurado.

Aleación	Composición química	Conductividad térmica ($Wm^{-1}K^{-1}$) 200-800°C	Punto de fusión (°C)
FeCrAl	72,8 % Fe, 22,0 % Cr, 5,0 % Al, 0,1 % Y, 0,1 % Zr	11 - 20	1380 - 1490
Aluminio	0,05-30,0 % Si, 0,70-1,3 % Fe, 0,05 % Cu, 0,10 % Zn, Balance Al	109 - 121	660
Latón	61,5-64,0 % Cu Balance Zn	200 - 235	916

a. FeCrAl

Los monolitos se calcinan habiendo sido lavados, introduciéndolos en agua y jabón en un baño de ultrasonidos durante 30 minutos. Tras aclararlos, se repite el proceso, pero en este caso sumergidos en acetona. El tratamiento térmico se realiza a 900 °C durante 22 h con una rampa de 10 °C/min. Este proceso se realiza para la obtención de una capa protectora de alúmina, que además aporta compatibilidad química con el catalizador y rugosidad en superficie, favoreciendo la adherencia del recubrimiento. En el caso del FeCrAl, se promueve la migración parcial del aluminio a la superficie, que en determinadas condiciones produce estructuras con forma de aguja denominadas *whiskers*, que favorecen la adhesión entre el catalizador y el sustrato [3].

b. Aluminio

El aluminio en contacto con el oxígeno del aire produce una fina capa de alúmina en la superficie que actúa de barrera protectora frente a la corrosión, pero no presenta rugosidad en superficie. Por ello, para la obtención de dicha rugosidad se le realiza un pretratamiento que consiste en un ataque básico mediante el uso de un detergente comercial de lavavajillas (Finish® All in One) [4]. Para lo cual, se calientan 1,5 L de agua destilada hasta los 70 °C, tras lo que se disuelven 0,5 g de detergente. Bajo agitación continua, que garantice que el líquido recorre los canales del monolito, se sumergen estos durante 40 min. A continuación, se lavan con abundante agua destilada, se secan en una estufa a 120 °C durante una hora, y se calcinan con una rampa de 10 °C/min a 500 °C durante 2 h en una mufla. En el caso de las espumas de aluminio, la superficie es altamente rugosa debido al proceso de fabricación, por lo que el pretratamiento solo consta del último paso descrito, la calcinación.

c. Latón

El proceso con el latón es similar al del FeCrAl, pero difiere el proceso de calcinación, ya que a 900 °C el latón se fundiría. En este caso, la calcinación se realiza con una rampa de 10 °C/min hasta los 550 °C y se mantiene 18 h a esa temperatura. La superficie de la aleación queda recubierta de forma una capa de óxido homogénea y bien adherida sobre la superficie que garantiza una adecuada deposición del catalizador [5].

2.2.2.3. Preparación de la suspensión del catalizador

a. Suspensión todo-en-uno

La suspensión se prepara por el método todo-en-uno descrito en el apartado 2.2.1.3. Su empleo en el recubrimiento por inmersión (*washcoating*) permite recubrir sustratos estructurados, a la vez que se lleva a cabo la preparación del catalizador en una sola etapa. Tras el ajuste del pH y dejar la suspensión en agitación durante 12 h, se puede utilizar para el recubrimiento de los sustratos. En todos los casos la formulación incluye PVA como aditivo.

2.2.2.4. Recubrimiento de los sustratos estructurados

Todos los sustratos estructurados se recubren mediante recubrimiento por inmersión o *washcoating*. Para ello, los sustratos se introducen con ayuda de un accionador de una bomba de jeringa, que permite controlar la velocidad de inmersión en la suspensión (3 cm/min). Posteriormente, se mantienen sumergidos durante 1 minuto, tras lo que se hacen emerger a la misma velocidad. El exceso de suspensión se elimina mediante el centrifugado de los sustratos a 400 r.p.m. durante 1 minuto. A continuación, se secan durante 30 minutos a 120 °C para eliminar el agua y generar la capa de catalizador sobre el sustrato. Este proceso se repite hasta alcanzar la cantidad deseada de catalizador depositado. Finalmente, la calcinación de los catalizadores estructurados se realiza en las mismas condiciones que la calcinación de los catalizadores en polvo, es decir, a 500 °C durante 2 horas con una rampa de 2 °C/min.

2.3. Métodos de Caracterización

2.3.1. Potencial Z: microelectroforesis por velocimetría de láser doppler

Una de las propiedades determinantes en la estabilidad de las suspensiones de sólidos o dispersiones coloidales es la carga de las partículas presentes. Cuando un sólido se dispersa en un medio se genera una interacción, entre las propias partículas del sólido, y, entre estas y el dispersante, hasta llegar a un equilibrio entre fuerzas de repulsión y atracción. Las propiedades de las suspensiones como su estabilidad, son función principalmente de la interacción entre las partículas individuales del sólido. La estabilidad aumenta cuando existen fuerzas de repulsión entre ellas, esto ocurre cuando su carga es suficientemente alta. En el caso contrario, la carga de las partículas es baja y se generan fuerzas de atracción por las cuales las partículas se pueden agregar y desestabilizar la suspensión.

Una manera efectiva de conocer el comportamiento de las partículas en suspensión sería el estudio de la carga superficial de la partícula y su correspondiente potencial. Pero, estos no se pueden medir directamente, por lo que se recurre al estudio del potencial Z, que es un parámetro que da información acerca del potencial de la superficie y de la fuerza de repulsión entre partículas. Este parámetro viene definido en el modelo de doble capa [6], que describe la secuencia de etapas que ocurren alrededor de una partícula cargada (Figura 2.6).

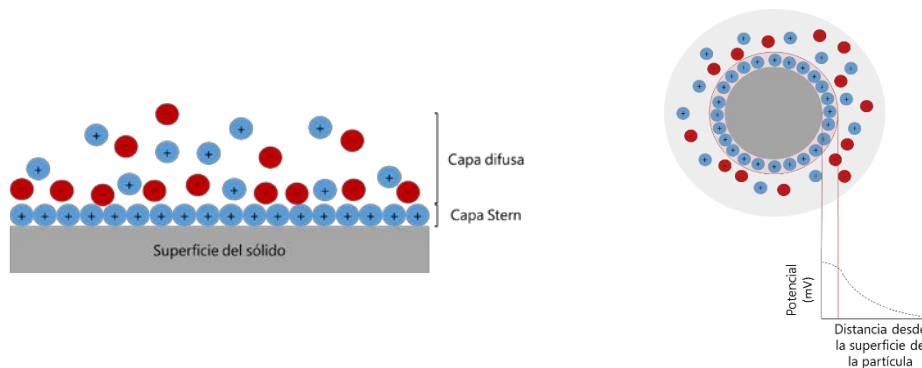


Figura 2.6. Esquema la interacción de una partícula sólida en suspensión que describe el modelo de la doble capa.

Este modelo explica que cuando una partícula está cargada, se genera una capa rígida de iones adyacente a la superficie del coloide, denominada capa Stern, que estará opuestamente cargada a la partícula. Los siguientes iones serán atraídos por la carga de la partícula, pero repelidos por la carga de la capa Stern, generándose la denominada capa difusa.

La superficie de corte hidrodinámico o plano de deslizamiento, es el límite que separa la zona en la que los iones y las partículas forman una entidad estable y los iones mueven junto con ella si esta se mueve, y la zona en la que los iones no viajan con la partícula. El potencial Z se denomina al potencial en este límite, donde se unen la capa Stern y la capa difusa. Este valor se puede obtener mediante la determinación de la movilidad electroforética y aplicando la ecuación de Henry (5).

$$U_E = (2 \epsilon z f(K_a)) / 3 \eta \quad (2.1)$$

Donde, U_E la movilidad electroforética, ϵ la constante dieléctrica, z es el potencial zeta, $f(K_a)$ la función de Henry y η la viscosidad. Se consideran dos aproximaciones de valores para la determinación de $f(K_a)$ que pueden ser 1,5 ó 1,0.

La aproximación de Smoluchowski se puede aplicar cuando las medidas se realizan en medios acuosos y con una concentración moderada de electrolitos, y, en consecuencia, a $f(K_a)$ se le asigna el valor 1,5. Esto se ajusta en dispersiones de partículas, de tamaños aproximados a 0,2 μm o superiores, en soluciones salinas cuya concentración de electrolitos sea superior a 10^{-3} M.

La magnitud de este potencial indica la estabilidad del sistema, y, puede tomar valores negativos o positivos. Cuando el potencial de las partículas en suspensión tiene un valor alto, negativo o positivo, estas se repelerán entre sí favoreciendo la estabilidad de la suspensión. Sin embargo, si tiene valores bajos, entonces estas se unen y flocculan. En general, se considera que el rango en el que una suspensión pasa de ser estable a inestable es cuando el potencial zeta toma valores comprendidos entre los -30 a los +30 mV [7].

Hay que tener en consideración que uno de los factores más influyentes en el valor del potencial es el pH, ya que controla la polarización de la superficie de los óxidos en suspensión. La representación de la variación del potencial zeta frente al pH permite conocer el pH adecuado para obtener una suspensión estable.

El equipo utilizado para estas medidas es el ZetaSizer Nano ZS (Malvern Instrument®), que se basa en la técnica de microelectroforesis por velocimetría de láser doppler.

Para realizar dicha medida, la muestra se prepara añadiendo 20 mg de sólido en 50 mL de una disolución acuosa de NaCl como electrolito, con una concentración de 1 mM/L. El pH con valores comprendidos entre 2 y 10 se ajusta mediante el uso de con HNO_3 y NH_4OH . Posteriormente, se somete a un baño ultrasónico durante 1 h a 20 °C para asegurar su dispersión, tras lo cual, se mantiene en agitación orbital durante 24 h. El pH se comprueba de nuevo antes de la medida, y se vuelve a ajustar si es necesario.

2.3.2. Tamaño de partícula: Dispersión dinámica de luz

El tamaño de partícula es importante porque influye en la estabilidad de la suspensión, interviniendo en la velocidad de sedimentación de las partículas, y en la adhesión de los catalizadores sobre los sustratos estructurados [6]. La dispersión dinámica de la luz (DLS), también denominada espectroscopía de correlación de fotones (PCS) o la velocimetría Doppler con láser, es una técnica físico-química empleada para la determinación del tamaño de las partículas presentes en una suspensión.

El análisis se realiza haciendo incidir un rayo láser en la muestra. Parte del haz de luz atraviesa la muestra, y, otra parte, será dispersada por las partículas presentes en todas las direcciones, dando lugar a un patrón de intensidades. El detector recogerá la intensidad de la luz dispersada en una posición concreta, pero hay que tener en consideración que la intensidad dependerá del ángulo en el que se encuentre. Por ello, para el cálculo del tamaño de partícula es necesario conocer la disposición geométrica de los detectores y la de la fuente de luz.

La intensidad está relacionada con la velocidad del movimiento de las partículas, que a su vez se ve influenciada por el tamaño de las mismas. Las partículas de menor tamaño se difunden de forma más rápida cuando están suspendidas, lo que implica que se acelere la variación de la intensidad de dispersión. Por el contrario, cuando las partículas tienen un mayor tamaño, esta variación se hace más lenta.

Se utilizan diversas aproximaciones en función del tamaño de partícula respecto a la longitud de onda utilizada. Cuando el tamaño es del orden de los nanómetros, los diámetros son menores que la longitud de onda del haz incidente se utiliza, se aplica la aproximación de Rayleigh. Cuando este es mayor que la longitud de onda empleada se recurre a la aproximación de Fraunhofer. Pero, cuando los diámetros de las partículas son similares a la longitud de onda de haz incidente, o, cuando el índice de refracción

de la partícula es parecido al de medio de dispersión, se utiliza la teoría formulada por Gustav Mie.

La teoría Mie predice con precisión el comportamiento de dispersión de la luz de todos los materiales en todas las condiciones, pero se basa en varias suposiciones: que todas las partículas son esféricas y homogéneas, que se conocen las propiedades ópticas de las partículas (índice de refracción) y que no hay error en la distribución de la intensidad. Así, cada tamaño de partícula tendrá su propio patrón de dispersión característico. Teniendo esto en cuenta, mediante esta teoría es posible conocer la distribución de tamaños de las partículas.

El equipo utilizado es el Mastersizer 200 (Malvern Malvern Instrument®), cuyo rango de medida está comprendido entre 0,02 y 2000 μm y no se requiere calibración ya que las medidas realizadas son absolutas.

La muestra se prepara dispersando 100 mg de muestra en 20 mL de agua destilada al mismo pH que la suspensión a analizar. Posteriormente, se somete a un baño de ultrasonidos durante 2 h a 20 °C y se realiza el análisis con unos 3 mL.

El resultado del análisis proporciona los siguientes datos:

- D [3,4]: diámetro medio del volumen equivalente o media de De Broucker (μm).
- Distribución de tamaños: representación del volumen de partículas (%) frente al tamaño de partículas (μm).

2.3.3. Reometría: viscosimetría rotacional

La reología estudia el flujo y la deformación de la materia. Una de las propiedades físicas fundamentales en la reología de un fluido es su viscosidad, que se define como la oposición de un fluido a las deformaciones en tracción o cizalla, debida a las fuerzas de cohesión moleculares.

Cuando un fluido sigue el modelo ideal de líquido Newtoniano la viscosidad dinámica, que es la relación entre un esfuerzo cortante (τ_{yx}) y el gradiente de cantidad de movimiento en la dirección normal al esfuerzo ($\delta u_x / \delta x$), no depende del esfuerzo cortante, pero no todos los fluidos siguen este modelo. La mayoría de los fluidos no tienen comportamiento Newtoniano, en estos casos la viscosidad dinámica es función del esfuerzo constante.

$$\tau_{yx} = \mu \cdot (\delta u_x / \delta x) \quad (2.2)$$

Cuando la viscosidad aumenta con la velocidad de cizalla, el comportamiento de ese fluido se denomina dilatante, y, por el contrario, cuando la viscosidad disminuye se denomina pseudoplástico. El conocimiento de este comportamiento es primordial, ya que en el proceso de recubrimiento de los sustratos estructurados, descrito en el apartado 2.2.2.4, este se somete a velocidades de cizalla diferentes. Cuando el sustrato se sumerge en la suspensión, la velocidad de cizalla a la que la suspensión está sometida es baja [8], del orden de $10\text{-}100\text{ s}^{-1}$. Sin embargo, cuando el exceso se elimina por centrifugación esta velocidad de cizalla es alta.

Esta propiedad se puede medir mediante el uso de reómetros, que permiten someter a la muestra a esfuerzos controlados y medir las deformaciones producidas, o viceversa. La técnica utilizada en este trabajo para su medida es la viscosimetría rotacional de cilindros concéntricos, que se basa en el flujo de torsión de Couette. Este flujo tiene lugar cuando a un fluido, contenido en el espacio anular entre dos cilindros, se le somete al movimiento de uno de los cilindros mientras el otro permanece fijo, dando lugar a un flujo laminar. En este caso, la viscosidad queda definida como:

$$\eta = M_T l / (4 \pi^2 R^3 L_c \omega) \quad (2.3)$$

Donde M_T es el momento de par de torsión, l la distancia entre cilindros, R_c el radio del cilindro, L_c la longitud del cilindro y ω la velocidad angular.

Las medidas se realizan en el equipo AR 1500_{ex} (TA Instruments®) usando como geometría un cilindro de 28 mm de diámetro y 42 mm longitud, que se utiliza para líquidos de baja viscosidad. Para el análisis, el cilindro interior o husillo sumergido en la suspensión (6,6 mL), se hace rotar y se mide la resistencia que ejerce el fluido a una velocidad de giro concreta, lo que equivale a una velocidad de cizalla determinada. El equipo realiza ciclos variando la velocidad de cizalla, tomando valores desde $0,0003$ hasta 3600 s^{-1} , calcula el par de torsión en cada punto, y con ello la viscosidad, mostrado como resultado la representación gráfica de la viscosidad frente a la velocidad de cizalla.

Se tomaron como resultado la viscosidad correspondiente a 10 s^{-1} , que equivaldría a velocidades bajas (sumersión de los sustratos), y su valor a 1000 s^{-1} , velocidad alta (centrifugado del sustrato recubierto) [2].

2.3.4. Test de adherencia

Este test mide la adherencia de un recubrimiento de catalizador al sustrato estructurado sobre el que está depositado en condiciones drásticas. Mediante esta técnica se mide la pérdida de peso producida al someter la muestra a un baño de ultrasonidos, para ello se sigue un método descrito por Ohkubo y cols. [9].

Este consiste inicialmente en sumergir el catalizador estructurado en un vial con un disolvente, éter de petróleo (OPPAC S.A.), cubierto con una tapa que lleva incrustada la aguja hipodérmica. Esta aguja permite la salida de los posibles gases generados durante el test, minimizando la evaporación del disolvente. El vial se introduce entonces en baño ultrasónico Bandelin (Sonorex Digitec DT 510, 160 W_{eff}) durante 30 min, tras lo cual el catalizador se extrae del vial y se seca a 120 °C durante 30 min. A continuación, se calcina en las mismas condiciones utilizadas en la obtención del catalizador, es decir, a 500 °C durante 2 h con una rampa de 2 °C/min. El catalizador se pesa antes y después del test para determinar gravimétricamente el porcentaje de recubrimiento que se mantiene adherido. La adherencia se expresa en porcentaje del peso de recubrimiento catalítico que permanece sobre el sustrato tras el test. El cálculo se realiza aplicando la siguiente ecuación:

$$\text{Adherencia (\%)} = (P_R^f \times 100) / P_R^i \quad (2.4)$$

$$\text{Adherencia (\%)} = ((P_M^f - P_S) \times 100) / (P_M^i - P_S) \quad (2.5)$$

Donde P_R^i es el peso inicial recubrimiento, P_R^f es el peso del recubrimiento tras el test, P_M^i el peso de la muestra antes de calcinar, es decir, del recubrimiento y el sustrato, P_M^f el peso de la muestra después de la calcinación y P_S el peso del sustrato.

Se considera una adherencia adecuada del recubrimiento al sustrato aquellas que superen el 80 %, buena o muy buena a partir de 90-95 % y a partir de 95 % excelente.

2.3.5. Porosimetría de mercurio

La porosimetría de intrusión de mercurio es una técnica que se basa en la medida de la intrusión progresiva de mercurio en una estructura porosa bajo presión controlada. Suele ser utilizada en la obtención de información sobre la porosidad de los sólidos, en casos en los que la adsorción de gases no lo permite como pueden ser los sólidos

macroporosos (> 50 nm). Pero esta técnica también permite conocer la densidad aparente de los sólidos, que en nuestro caso se utilizará para la estimación del espesor la capa catalítica en los catalizadores estructurados, que se define como:

$$t_{\text{capa}} = (P_{\text{Cat.}}) / (\rho_{\text{ap}} \cdot S_L) \quad (2.6)$$

Donde $P_{\text{Cat.}}$ es el peso del catalizador, ρ_{ap} la densidad aparente del catalizador y S_L la superficie lateral del sustrato.

El mercurio es una sustancia líquida a temperatura ambiente, que debido a su alta tensión superficial tiene una baja capacidad de mojar las superficies de un sólido. Es por ello, que este compuesto no se introduce en los poros por capilaridad, y se debe forzar mediante la aplicación de presión externa. El llenado de los poros grandes requiere presiones bajas, mientras los poros de tamaño pequeño precisan de la aplicación de presiones mucho mayores. Como describe la ecuación de Washburn, la presión es inversamente proporcional al diámetro de estos poros.

$$d_p = (-4 \gamma \cos\theta) / P \quad (2.7)$$

Donde d_p es el diámetro de poro, γ la tensión superficial, θ el ángulo de contacto y P la presión aplicada. Así, partiendo de los datos obtenidos de presión e intrusión, y mediante la ecuación 2.7, el instrumento consigue calcular distribuciones de volumen y tamaño. Por otro lado, mediante el conocimiento del volumen de mercurio utilizado para llenar los poros a través de este análisis, es posible el cálculo de la densidad aparente con la siguiente Ecuación 2.8.

$$\text{Densidad} = \text{peso de la capa catalítica} / \text{volumen de la capa catalítica} \quad (2.8)$$

El equipo donde se realizaron las medidas es un Autopore IV 9500 (Micromeritics®) se divide en dos partes: el sistema de baja presión y el de alta presión. El resultado final será la combinación de los análisis realizados en cada parte, ya que cada una de ellas permite realizar las medidas en rangos diferentes de presión. En el de baja presión, la presión máxima que se puede alcanzar es de 30 psia, donde se consigue el llenado de poros grandes. Sin embargo, en el de alta presión, el valor de presión que se puede alcanzar es de 30000 psia, lo que implica el llenado de los poros de menor tamaño. Para poder realizar el análisis en ambos casos se utiliza un penetrómetro, que es tanto el soporte de la muestra como una parte del sistema para medir el volumen del mercurio que penetra en la muestra. El penetrómetro se compone de un bulbo, donde se coloca la muestra, unido a un vástago capilar. Las dimensiones del bulbo varían en función del tipo de muestra a analizar, en este caso, para catalizadores estructurados su volumen es de 5 cm³, que permite albergar sustratos estructurados de 13 mm de

diámetro y 15 mm de largo. Por ello, es necesario prepararlos con las dimensiones apropiadas específicamente para este análisis, ya que difieren de las dimensiones estándar utilizadas en el resto de las medidas.

El cálculo del volumen de la capa catalítica que recubre un sustrato en un catalizador estructurado, se realiza mediante esta técnica, y se calcula mediante siguiente ecuación:

$$V_{\text{capa catalítica}} = V_{\text{capa+sustrato+penetrómetro}} - V_{\text{sustrato}} - V_{\text{penetrómetro}} \quad (2.9)$$

Para poder realizar este cálculo se llevan a cabo 3 medidas:

1. Penetrómetro sin muestra
2. Penetrómetro con el sustrato
3. Penetrómetro con el sustrato recubierto

Para ello, se inserta el penetrómetro horizontalmente en el sistema de baja presión. Primero, se realiza el desgasificado, llegando hasta 50 μm de Hg durante 5 min. A continuación, la válvula de mercurio se abre llenando el penetrómetro por completo y el exceso se elimina a través de una tercera válvula. Se va aplicando presión de manera controlada desde 0,1 hasta 30 psia. El penetrómetro se extrae del sistema de baja presión, y se coloca en el sistema de alta presión. Para ello, se sumerge en vertical, con el bulbo en la parte inferior, en un fluido hidráulico (aceite). El sistema es idéntico al de baja presión, excepto que la presión es generada por un ariete accionado por un motor, en lugar de una bomba y un intensificador. El aumento en la presión del fluido se transmite al mercurio en el penetrómetro a través de su vástago capilar abierto. La presión se varía desde los 30 hasta los 30000 psia. A medida que el mercurio penetra en los poros de la muestra, su nivel en el capilar cae y se registra la cantidad capacitivamente que equivale al volumen de los poros.

El penetrómetro se pesa antes y después de cada análisis, es decir, con y sin mercurio, con el objetivo de conocer el volumen de mercurio introducido en cada uno.

2.3.6. Análisis termogravimétrico

El análisis termogravimétrico (TGA) es una de las técnicas del análisis térmico en la cual se determina el cambio en la masa, ya sea como pérdida o como ganancia, de una muestra en función de la temperatura y/o el tiempo en una atmósfera controlada. Mediante este cambio se pueden estudiar procesos de descomposición, estabilidad térmica o cuantificar sustancias que puedan estar adsorbidas.

Como se ha explicado anteriormente (Apartado 2.2) la etapa final en la obtención de los catalizadores es una calcinación a 500 °C, que además de permitir la generación del óxido metálico, puede eliminar restos del precursor y los aditivos utilizados. Mediante esta técnica se comprueba si estos se consiguen eliminar a la temperatura de calcinación utilizada.

El equipo en el que se llevaron a cabo las medidas es el TGA Q500 de TA Instruments®. Para realizar el análisis, tras la selección del tipo de cestillo utilizado (platino), se tara el cestillo sin muestra. A continuación, se cargan unos 10 mg de la muestra, se selecciona el programa al que se someterá y se comienza el experimento. Las muestras fueron analizadas utilizando dos programas. El primero se utiliza para conocer la variación del peso de la muestra, sin calcinar, en las condiciones de calcinación. Este consta de un equilibrado del sistema hasta los 40 °C, y, posteriormente, bajo una atmosfera de aire, se aumenta la temperatura con una rampa de 2 °C/min hasta los 500 °C y se mantiene a esa temperatura durante 2 h. El segundo se realiza a la muestra ya calcinada, permitiendo verificar si tras la calcinación la muestra pierde peso debido al aditivo o precursor remanente. Para ello, como en el primer caso, tras el equilibrado se realiza un aumento de la temperatura hasta los 800 °C con una rampa de 10 °C/min en una atmósfera de gas oxidante (aire).

2.3.7. Adsorción física: fisisorción de N₂

En las reacciones gaseosas catalizadas por sólidos, al menos uno de los reactivos se une por adsorción a la superficie del sólido, esta unión puede ser física o química. El estudio de este fenómeno da información acerca de propiedades del catalizador.

La fisisorción de N₂ es una técnica ampliamente utilizada para la caracterización de las propiedades texturales de sólidos porosos. Esta se basa en la adsorción física sobre la superficie de un sólido a través de interacciones de tipo débil, como fuerzas de tipo van der Waals. Esta se produce a baja temperatura y llega a un equilibrio rápidamente reversible. La adsorción de la molécula sonda tiene lugar en la superficie completa del sólido, no se trata de una interacción específica, lo que permite estudiar las propiedades texturales, como la superficie específica (S_{BET}), el volumen de poro (V_p), y el tamaño de poro (d_p) y su distribución.

Esta técnica consta de dos partes que se dan en zonas diferenciadas en el equipo: la zona de pretratamiento y la zona de análisis. La muestra va colocada en una celda de borosilicato, que varía según la muestra a analizar, como se observa en la Figura 2.7.

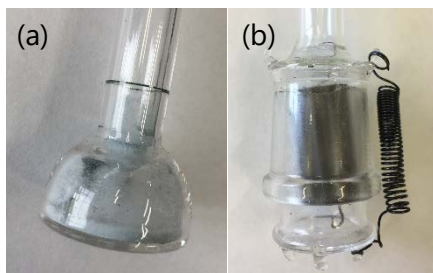


Figura 2.7. Soportes de muestras para: (a) catalizador en polvo y (b) catalizador estructurado.

La zona de pretratamiento consta de dos puertos, en los que se realiza la desgasificación de las muestras para lo que se las somete a calor y vacío, de manera que los poros de la muestra queden vacíos de vapor de agua u otras posibles sustancias que estén fisiorbidas.

Una vez realizada la desgasificación de la muestra, se coloca en el puerto de la zona de análisis. Se procede a introducir el N_2 como adsorbato, manteniendo la temperatura a $196\text{ }^\circ\text{C}$ se va variando la presión relativa de la muestra, desde valores de 0,01 hasta valores cercanos a 1, y se mide el volumen que queda adsorbido en la superficie de la muestra. Una vez llegado a un punto próximo a la saturación, donde se considera que los poros de la muestra están llenos, se realiza la desorción disminuyendo la presión relativa y registrando el volumen de gas adsorbido a cada presión relativa. El equipo representa los valores del volumen de N_2 adsorbido frente a la presión relativa, dando lugar a una isoterma adsorción-desorción, cuya forma da información sobre el tipo de porosidad presente en la muestra.

El tratamiento de los datos obtenidos se hace aplicando diversos métodos para obtener la superficie específica, el volumen de poro, el tamaño o diámetro de poro y la distribución de tamaños de poro.

El método BET, desarrollado por Stephen Brunauer, Paul Hugh Emmett y Edward Teller, se utiliza para la obtención de la superficie específica de los sólidos analizados (S_{BET}) y parte de 4 hipótesis. Estas son: que los sitios de adsorción están definidos son homogéneos, que la adsorción se da en multicapas, que no existen interacciones laterales y que hay un equilibrio dinámico de adsorción-desorción. Partiendo de estas hipótesis desarrollaron la siguiente ecuación:

$$P/P_0 / V_{\text{ads}} (1-P/P_0) = 1/V_{\text{mC}} + C-1/V_{\text{mC}} (P/P_0) \quad (2.10)$$

Donde P es la presión, P_0 la presión de saturación del adsorbato, V_m el volumen de adsorbato que corresponde a la monocapa, C la constante BET, que es función de la fuerza de adsorción, y V_{ads} es el volumen de gas adsorbido a una determinada presión relativa (P/P_0).

El cálculo a partir de este método solo se puede aplicar a isothermas de tipo II y IV (Figura 2.8) y a presiones relativas comprendidas entre 0,05 y 0,30 donde se cumplen las hipótesis del método.

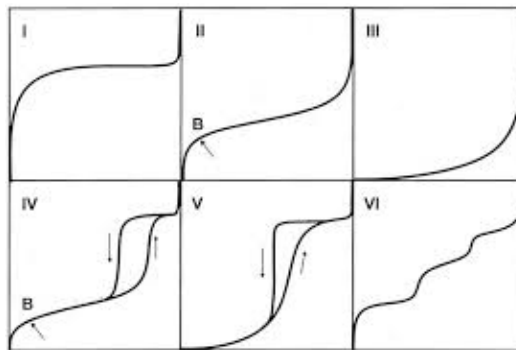


Figura 2.8. Tipos de isoterma.

Mediante la representación de $P/P_0 / V_{ads} (1-P/P_0)$ frente a P/P_0 , se calculan los valores de V_m y C , y aplicando la siguiente ecuación, la superficie específica:

$$S_{BET} = V_{mol} N_A a_m / V_{mol} \quad (2.11)$$

Donde N_A es el número de Avogadro, a_m el área de la molécula de adsorbato y V_{mol} es el volumen molar.

El volumen de poro se calcula a través de la aplicación de la Regla de Gurvitsch que considera que cuando la presión relativa está entre 0,95 y 0,98, la cantidad de gas adsorbido corresponde al volumen total de poros.

$$V_p = V_{a0} (\rho_l / \rho_g) \quad (2.12)$$

Donde V_{a0} (saturación) es el volumen de todos los poros, ρ_l es la densidad del adsorbato líquido y ρ_g la densidad del adsorbato en estado gaseoso (NPT). Y aplicando los datos correspondientes al uso de N_2 como molécula sonda la ecuación se reduce a:

$$V_p(\text{cm}^3/\text{g}) = 0,00156 V_{a_0} (\text{cm}^3\text{N}/\text{g}) \quad (2.13)$$

El tamaño de poro equivalente es el diámetro de poro que se obtiene considerando que el poro es un cilíndrico con la misma relación de volumen a superficie lateral (SL) que el de la muestra, y se aplica considerando la superficie específica obtenida por el método BET y el volumen de poro mediante la Regla de Gurvitsch como se recoge en la siguiente ecuación.

$$d_p = 4 V_p / S_{\text{BET}} \quad (2.14)$$

La distribución del tamaño de los poros se obtiene por el método BJH (Barrett-Joyner-Halenda). Este método describe como a través de realizar un vaciado imaginario de manera gradual del gas condensado en los poros, se consigue realizar el cálculo del tamaño de poro correspondiente a cada valor de presión relativa. Para ello, mediante los valores obtenidos en el análisis de desorción, aplicando la ecuación de Kelvin en cada presión relativa, se obtiene una distribución de los tamaños de poro.

$$r_k = -2V_{\text{mol}} \sigma \cos\phi / [RT \ln(P/P_0)] \quad (2.15)$$

Donde r_k es el radio del Kelvin, V_{mol} el volumen molar del adsorbato líquido, σ es la tensión superficial, ϕ el ángulo de mojadura, R la constante de los gases ideales, T la temperatura absoluta, P la presión de vapor del líquido en el capilar y P_0 la presión de vapor del líquido con superficie plana.

El equipo en el que se llevan a cabo las medidas es el ASAP 2020 de Micromeritics®. El análisis se realiza con unos 100 mg de muestra colocados en la celda correspondiente. Primero, se realiza la desgasificación de la muestra con He a 180 °C durante 5 h con una rampa de 10 °C/min hasta alcanzar los 100 μmHg de forma estable. Finalmente, el análisis se lleva a cabo con N₂, por lo que se realiza con la celda sumergida en N₂ para mantener la temperatura a -196 °C.

2.3.8. Adsorción química: quimisorción de CO e H₂

La adsorción química o quimisorción es ampliamente utilizada para estudiar la superficie expuesta del metal depositado sobre el soporte en el catalizador que está relacionada con la actividad que exhibe cuando se utiliza en una reacción. Además, esta tiene que ser combinada con pretratamientos, equivalentes a las condiciones que se utilizan en reacción para su posible optimización.

La técnica se basa en la medida del volumen de gas adsorbido químicamente en una muestra a diferentes presiones dando lugar a una isoterma, y a partir de ella se obtienen diferentes propiedades de la muestra. La adsorción química, a diferencia de la física, es un tipo de interacción de carácter fuerte e implica energías de adsorción entre 80 y 800 kJ/mol [10]. Este proceso solo es posible cuando al entrar en contacto el adsorbente y el adsorbato, el gas adsorbido se divide en átomos, radicales o iones, y estos se unen a la superficie mediante enlaces químicos, lo que implica que compartan electrones entre ellos. Este tipo de interacción se da de forma selectiva sobre la fase activa del catalizador, lo que supone un cambio importante en el estado energético de la molécula adsorbida, y por ello, a bajas temperaturas es un proceso lento e irreversible a diferencia de la fisisorción. La elección de la molécula sonda dependerá de la fase activa a estudiar, ya que la capacidad de quimisorción de cada metal varía en función del gas utilizado como adsorbato. La información que se puede obtener mediante esta técnica es selectiva sobre la superficie de la fase activa, que incluye superficie activa específica, dispersión metálica y el tamaño de partícula activa.

En este trabajo se realizan adsorciones químicas por dos técnicas experimentales. Se analizan por el método volumétrico (estático) las muestras en polvo y por el método dinámico principalmente los catalizadores estructurados. Esto es debido a que las celdas utilizadas en el equipo que trabaja en estático solamente se pueden utilizar para catalizadores en polvo. Sin embargo, el equipo que trabaja en dinámico consta de celdas para ambos tipos de muestras. En ambos casos se realizaron en las mismas condiciones que en reacción, por lo que antes de la quimisorción se realiza el pretratamiento correspondiente.

a. Quimisorción de CO e H₂ en estático

El método de obtención del volumen de gas adsorbido por la muestra es el volumétrico estático. Mediante esta técnica el resultado obtenido daría información sobre el volumen total de gas adsorbido sobre la muestra, tanto de forma física (reversible) como química (irreversible). Por ello, se aplica el sistema de la doble isoterma para lograr conocer la cantidad adsorbida químicamente, que consiste en realizar dos adsorciones consecutivas. Una en la que tiene lugar la adsorción física y química de la molécula sonda, y otra, tras una evacuación a baja temperatura que elimina la parte reversible, en la cual solo tendrá lugar la adsorción física. De la diferencia entre los resultados de las dos isotermas, se obtendrá la isoterma correspondiente a la adsorción puramente química.

Una magnitud complementaria que debe conocerse para hacer los cálculos de quimisorción es la fracción de fase activa reducida. Para ello, esta técnica permite llevar a cabo medidas de reoxidación cuantitativa con oxígeno de dicha fase activa una vez terminada la medida de quimisorción. Conociendo la cantidad de oxígeno consumido se puede calcular la cantidad de fase activa que se había reducido durante la activación.

El equipo utilizado es el ASAP 2020C (Micromeritics®) que permite realizar el pretratamiento y el análisis de las muestras en el mismo puerto, ya que el equipo y las celdas o reactores utilizados están adaptados para permitir la entrada y la salida de gases, permitiendo así llevar a cabo la activación que tiene que ser en flujo. Las celdas empleadas son de cuarzo lo que permite someterlas a análisis que conlleven temperaturas altas. El análisis se divide en tres etapas: el pretratamiento, que se trata de una reducción, la quimisorción y la oxidación. Para ello, se coloca la celda con 200 mg de muestra entre dos lechos de lana de cuarzo. Inicialmente, la muestra se desgasifica pasando un flujo He a 120 °C con una rampa de 10 °C/min durante 1 hora, tras lo cual se realiza el pretratamiento, la reducción del catalizador mediante un flujo de H₂ durante 2 h a 550 °C con una rampa de 2 °C/min. Tras la evacuación del gas y comprobar que las condiciones eran correctas mediante un test de fugas, se pasa a la quimisorción de CO a 35 °C durante 1 h. Se seleccionó como molécula sonda el CO, con estequiometría 1:1, debido a que es ampliamente utilizada según la bibliografía para metales como el níquel [11, 12, 13], que es utilizado principalmente como fase activa en este trabajo. Finalmente, este análisis se complementa con la posterior oxidación del catalizador con O₂ a 400 °C con una rampa de 5 °C/min, de esta manera es posible conocer la fracción metálica que se consigue reducir en el pretratamiento con H₂.

Algunos análisis también se realizan con H₂ como molécula sonda. Este gas se ha empleado en diversos estudios para medir la superficie metálica de los catalizadores de Ni [14, 15, 16]. El tipo de adsorción puede variar en función del gas seleccionado [17]. Por ello, se realizan algunas medidas para descartar posibles disconformidades debidas al gas seleccionado para el análisis. La estequiometría de adsorción considerada es H/Ni = 1 [18].

Con los datos obtenidos de este análisis siguiendo las ecuaciones descritas a continuación se calculan los siguientes datos:

- El número de sitios activos accesibles (Ns):

$$Ns \text{ (átomos activos accesibles/g}_{\text{Cat.}}) = V_m N_A F_s / V_{\text{mol}} \quad (2.16)$$

Donde V_m es el volumen adsorbido en la monocapa ($\text{cm}^3\text{NPT/g}$), N_A el número de Avogadro, F_s el factor de estequiometría, V_{mol} el volumen molar ($\text{cm}^3\text{NPT/mol}$).

- La superficie metálica (S_M) se calcula por gramo de catalizador (S_{MC}) o por gramo de activa (S_{MM}):

$$S_{MC} (\text{m}^2/\text{g}_{\text{Cat.}}) = n_A F_s N_A A_g \quad (2.17)$$

Siendo n_A los moles de gas adsorbidos en la monocapa (moles/g), F_s el factor de estequiometría, N_A el número de Avogadro y A_g la superficie transversal de un átomo de metal en superficie.

- La dispersión de la fase activa (D):

$$D (\%) = [(V_m/V_{\text{mol}})/(M_{\%}/W_a)] F_s 100 100 = (N_s/N_T) * 100 \quad (2.18)$$

Donde V_m es el volumen adsorbido en la monocapa ($\text{cm}^3\text{NPT/g}$), V_{mol} el volumen molar ($\text{cm}^3\text{NPT/mol}$), $M_{\%}$ es el porcentaje de fase activa en el catalizador, W_a el peso atómico del metal (g/mol), F_s el factor de estequiometría, N_s el número de átomos accesibles de la fase activa, N_T el número total de átomos de la fase activa.

- La fracción reducida (f) y la reducibilidad (R):

$$f = N_s^0 / N_T \quad (2.19)$$

$$R (\%) = f * 100 \quad (2.20)$$

Donde N_s^0 es el número de átomos accesibles de la fase activa reducida, N_T el número total de átomos de la fase activa.

- El tamaño de partícula (D_p), estimado considerando las partículas como esferas totalmente expuestas, y el tamaño de partícula corregido (D_p^*), considerando la parte del metal que se consigue reducir:

$$D_p = 6/S_M \cdot (\text{m}^2/\text{g}_{\text{fase activa}}) \rho \quad (2.21)$$

$$D_p^* = D_p * f \quad (2.22)$$

Siendo S_M la superficie metálica por gramo de fase activa, ρ la densidad de metal y f la fracción reducida.

b. Quimisorción de CO en dinámico

En el caso del análisis de quimisorción en dinámico, esta se basa en la introducción del adsorbado por pulsos, determinando el volumen necesario para saturar los sitios activos accesibles en la superficie de un catalizador, es decir, el volumen de la monocapa quimisorbida V_m . Como sucede en la quimisorción volumétrica estática, la medición de la cantidad de gas adsorbido permite el cálculo del número de sitios activos accesibles, dispersión de metal, área metálica activa y diámetro de las partículas activas.

El análisis se realiza en un AutoChem II 2920 Chemisorption Analyzer de Micromeritics® equipado con un detector de conductividad térmica (TCD). Para llevar a cabo las medidas y estimar la capacidad de adsorción de la muestra, se inyectan los pulsos del gas activo a intervalos regulares. Inicialmente, gran cantidad del gas activo se queda adsorbido sobre la muestra, por lo que no aparecen picos o son de tamaño pequeño. Conforme se va saturando la muestra, la cantidad retenida es menor, y, por tanto, el tamaño de los picos detectados aumenta. Cuando el tamaño de los picos alcanza un valor constante se considera que la muestra está saturada y se puede calcular la capacidad de adsorción de la muestra por diferencia entre la cantidad inyectada y la detectada a la salida. El área media de los picos tras la estabilización es la que se emplea para el cálculo del volumen adsorbido V_a a partir de la siguiente ecuación:

$$V_a = \sum_{i=1}^n V_{iny} - V_{iny} \left(\frac{A_i}{A_T} \right) \quad (2.23)$$

Donde V_{iny} es el volumen inyectado (volumen del bucle), A_i el área del pico i y A_T el área del pico cuando no se produce adsorción, que se calcula promediando los picos en la saturación.

La medida que se realiza por esta técnica se divide en dos etapas: el pretratamiento, que está constituido por la desgasificación y reducción de la muestra, y el análisis con CO como adsorbato. El tipo de celda o reactor de cuarzo se escoge en función de si la muestra está en polvo o recubriendo un sustrato estructurado. Para muestras en polvo el diámetro de la celda es de 12 mm y para catalizadores estructurados de 22 mm. En

los catalizadores en polvo se colocan unos 200 mg de muestra, mientras que en los estructurados el rango utilizado está comprendido desde los 100 mg hasta 1 g. Se realiza la desgasificación mediante un flujo de gas inerte (He). Se reduce la muestra en las mismas condiciones que el método volumétrico estático, con un flujo de H₂ a 550 °C con una rampa de 2 °C/min durante 2 h, y, tras realizar el enfriamiento de la muestra hasta los 35 °C, se realiza la quimisorción mediante pulsos de CO. Mediante el área de los picos obtenidos y tras el cálculo del volumen adsorbido, se calculan número de sitios activos accesibles, dispersión de metal, área metálica activa y diámetro de las partículas activas mediante las ecuaciones descritas en el apartado de quimisorción en estático.

2.3.9. Reducción a temperatura programada con H₂

La reducción a temperatura programada (RTP-H₂) permite conocer el comportamiento de los catalizadores ante una reducción a temperatura programada. Este permite obtener información sobre el número y tipo de especies reducibles presentes en el catalizador, y la temperatura de reducción de las mismas. Este análisis facilita la búsqueda de las condiciones de reducción de adecuadas para el catalizador y obtener información sobre la fase activa como el estado de oxidación, la interacción con el soporte e incluso de la dispersión.

Esta medida se basa en someter a una rampa de programada de temperatura a una muestra que contiene óxidos, mientras de forma simultánea se hace pasar sobre la muestra un flujo de una mezcla de gases reductores, como el hidrógeno diluido en argón. Mediante un detector de conductividad térmica TCD se detecta el cambio de la conductividad, que se registra como una señal eléctrica que nos permite conocer el consumo de H₂, y, por tanto, la reducción de la muestra. Durante la medida, pueden quedar registrados varios picos de reducción debido a las diferentes especies presentes en la muestra o diferentes etapas del proceso de reducción, y la cantidad reducida será proporcional al área de cada uno de ellos.

Para las medidas de RTP de H₂ se utilizó un AutoChem II 2920 Chemisorption Analyzer (Micromeritics®) que posee un detector TCD. Para ello, aproximadamente 100 mg de muestra se colocan en la celda de cuarzo del equipo. La celda para catalizadores en polvo posee un diámetro de 12 mm y la que se utiliza para catalizadores estructurados, 22 mm. Tras la estabilización de la temperatura a 35 °C, se procede al calentamiento hasta los 1000 °C con una rampa de 10 °C/min mientras se pasa un flujo de 50 mL/min de H₂ (10 %) en Ar como gas reductor. El flujo se divide en dos corrientes, una de ellas

llega directamente a la rama de referencia del detector de conductividad térmica, y la otra pasa por la muestra y posteriormente llega al detector. Este compara la conductividad de ambas corrientes, y hace posible conocer la cantidad de gas consumido en la reducción de la muestra. Entre la celda con la muestra y el detector se coloca una trampa, un bucle sumergido en un baño de hielo y sal (NaCl) a $-15\text{ }^{\circ}\text{C}$. De esta manera, el agua que se genera durante la reacción queda retenida en la trampa y no llega al detector para no alterar la medida, lo que invalidaría el análisis. El resultado obtenido es una curva que resulta de la representación de la señal del TCD frente al tiempo, cuya área es proporcional al volumen de gas consumido, con lo que se puede hacer el cálculo de la reducibilidad total de la muestra (R). Esta representación incluye también la variación de la temperatura durante la medida. Para su más fácil interpretación se suele representar la señal del detector en función de la temperatura.

2.3.10. Desorción a temperatura programada de CO_2

La desorción a temperatura programada de CO_2 o DTP- CO_2 es empleada para estudiar la interacción de un gas con una superficie sólida. Con esta medida es posible el análisis de la capacidad de adsorción de uno de los reactivos, en fase gaseosa, sobre la superficie de la muestra. Además, la acidez de esta molécula hace posible la adquisición de información acerca del carácter básico de la muestra. Su fuerza de unión en los sitios básicos está relacionada con el rango de temperatura en el que se desorbe. Los sitios básicos de Lewis presentes en la muestra pueden clasificarse en tres grupos según el rango de temperatura en el que se dé la desorción. Los sitios de carácter débil son aquellos que involucran temperaturas inferiores a $200\text{ }^{\circ}\text{C}$, entre 200 y $400\text{ }^{\circ}\text{C}$ los de carácter medio, entre 400 y $600\text{ }^{\circ}\text{C}$ los fuertes y a más de $600\text{ }^{\circ}\text{C}$ se da la desorción en los sitios muy fuertes [19].

Inicialmente, se procede a la adsorción de un gas sonda, más concretamente un gas de reacción como es el CO_2 , sobre la muestra, tras la limpieza de su superficie con un gas inerte. A continuación, aplicando de nuevo un flujo de gas inerte se procede al calentamiento de la muestra a una velocidad lineal. Cuando se supera la energía térmica necesaria para la ruptura de la unión entre la molécula sonda y la superficie, se produce su desorción. Mediante un detector se registra la cantidad de las especies desorbidas a cada temperatura. En general, los detectores empleados son el de conductividad térmica y/o el espectrómetro de masas. De este modo, se obtiene un perfil de desorción del CO_2 en función de la temperatura. La aparición de varios

máximos se atribuye a una superficie heterogénea, debido a las diferentes fortalezas que implican los distintos sitios de adsorción que puede presentar una muestra. Conociendo así, la cantidad de CO₂ desorbida y la posición de los picos de desorción se puede obtener información sobre el número total de centros activos, su fuerza y su basicidad.

Las medidas de DTP de CO₂ se llevaron a cabo en un AutoChem II 2920 Chemisorption Analyzer (Micromeritics®) provisto de un detector TCD. Se colocan en el interior de una celda de cuarzo 100 mg de la muestra a analizar. Las celdas de DTP son las mismas que las destinadas a RTP-H₂. Previamente, la muestra se somete a un pretratamiento para conseguir su reducción mediante un flujo de H₂ durante 2 h a 550 °C con una rampa de 2 °C/min. A continuación, en las mismas condiciones, se enfría hasta alcanzar 35 °C, y seguidamente se procede con la adsorción de CO₂ (10 % en He) durante 1 h. Después, se introduce un flujo de helio durante 20 min, para eliminar el CO₂ adsorbido físicamente. Finalmente, se lleva a cabo la desorción del gas mediante el calentamiento de la muestra desde 35 a 700 °C a una velocidad de 10 °C/min, obteniéndose el perfil de DTP. El resultado para cada muestra se corrige respecto a su blanco. El análisis del blanco se lleva a cabo siguiendo los mismos pasos anteriormente descritos, pero modificando la etapa de adsorción. En este paso se sustituye el flujo de CO₂ en He por un flujo de 50 mL de He.

2.3.11. Difracción de Rayos X

La difracción de rayos X (DRX) es una técnica que se utiliza para el análisis de fases cristalinas de una muestra, dando la posibilidad también de calcular el tamaño de los cristales presentes.

En esta técnica se incide un haz de rayos X, radiación electromagnética cuya longitud de onda puede estar entre 10-0,1 nm, sobre una muestra que presente determinada cristalinidad. Cuando el haz interacciona con los átomos de una red tridimensionalmente ordenada se dispersa la radiación incidente en diferentes direcciones y con la misma frecuencia de manera, lo que se denomina dispersión elástica. Los rayos dispersados por átomos cercanos interfieren entre sí dando lugar a dos tipos de dispersiones. Las dispersiones destructivas se dan cuando las ondas dispersadas se anulan entre sí, y la dispersión es constructiva cuando están en fase y se combinan, produciéndose la difracción de rayos X (Figura 2.9). La condición que limita que tenga lugar la difracción de un haz de rayos X viene determinada mediante la ley de Bragg:

$$n\lambda = 2d \sin \theta \quad (2.24)$$

Donde n es el orden de difracción, λ es la longitud de onda del haz de rayos X, d la distancia entre planos atómicos paralelos y θ el ángulo de difracción.

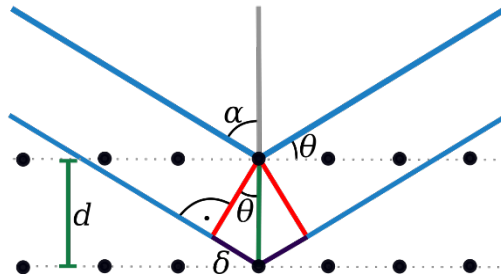


Figura 2.9. Fenómeno de difracción de descrita por la Ley de Bragg.

En un equipo convencional se coloca la muestra en un portamuestras que se queda en horizontal y se rota para minimizar los efectos de orientación preferente y favorecer la orientación de los cristales al azar. Se hacen incidir sobre la muestra los rayos X generados por un tubo de rayos X. Este consiste en un cátodo con un filamento de W que emite electrones y son acelerados a lo largo del tubo aplicando un alto voltaje en condiciones de vacío. El haz de electrones incide sobre un ánodo (Cu) se emiten los rayos X hacia la muestra. Tras incidir en la muestra, la radiación difractada se recoge por un detector, que se basa en la capacidad de la radiación para ionizar átomos, bien de un gas o de un sólido. El equipo convierte los datos recogidos en una representación de la intensidad frente al ángulo de difracción 2θ , dando lugar a una serie de picos que se denomina difractograma. La posición de estos picos y su intensidad permiten identificar las fases cristalinas. Su posición y anchura están influenciados por la microestructura de la muestra, como puede ser el tamaño de cristal, o por factores instrumentales.

La comparación del difractograma de la muestra, obtenido a partir de esta técnica, con referencias de difractogramas de sustancias puras permite conocer las especies presentes en la muestra analizada. La estimación del tamaño medio de cristal de un compuesto cristalino se realiza mediante la aplicación de la ecuación de Scherrer (Ec. 2.25). En el Anexo I se muestra con mayor detalle cómo se ha llevado a cabo su cálculo.

$$d_{DRX} = K\lambda / \beta \cos\theta \quad (2.25)$$

Donde K es el factor de forma adimensional, λ es la longitud de onda de la fuente de rayos X, β la anchura de la reflexión a mitad de altura y θ es el ángulo del pico, denominado ángulo de Bragg. El factor K se considera como 0,9 en partículas esféricas.

El monocromador utilizado no consigue la obtención de un haz puramente monocromático, por lo que es necesario aplicar una corrección en la determinación de β . Para ello, se considera que β es función de los términos B y b como se recoge en la siguiente ecuación:

$$\beta = (B^2 - b^2)^{1/2} \quad (2.26)$$

B es el ensanchamiento de la señal medido y b representa la contribución del equipo en el ensanchamiento de los picos de difracción. El valor de b se determina con patrones ultrapuros de Pt y Pd con tamaño de cristal suficientemente grande para no producir un ensanchamiento significativo de los picos, cuyo resultado es 0,2 (en 2θ).

Esta técnica se lleva a cabo en un equipo Bruker D8 Advanced con radiación monocromática (40 kV/30 mA) de Cu K_{α} , $\lambda = 0,154$ nm. Las medidas se realizan en un intervalo de 5 a 85 ° de 2θ , con un paso de 0,05 ° y tiempo de paso de 5 s, para obtener el difractograma completo, y para el cálculo de tamaño de cristalito (d_{DRX}), se realizan medidas de 40 a 50 ° con un paso de 0,02 ° y 5 s de tiempo de paso.

2.3.12. Microscopía

La microscopía es una técnica para producir imágenes visibles de estructuras o detalles tan pequeños que no pueden ser percibidos a simple vista. Existen diversos tipos de microscopía entre los que cabe destacar por su uso en este trabajo, la microscopía óptica y la electrónica. Estas se diferencian en el tipo de radiación con la que se iluminan las muestras lo que repercute en el límite de aumentos que se pueden obtener.

La microscopía óptica permite la obtención de la imagen mediante la interacción de la muestra con un haz de luz visible (fotones). Sin embargo, en la microscopía electrónica la imagen es generada por haces de electrones. Las diferencias entre las distintas técnicas se recogen en la Tabla 2.5 y Figura 2.10.

Tabla 2.5. Diferencias en las características entre los microscopios ópticos y electrónicos de barrido y transmisión.

Características	Óptico	Electrónico
Aumentos	x500-1.500	Hasta x200.000
Fuente luz	Fotones	Electrones
Resolución	0,25-0,30 μm	< 0,4 nm
Lentes	Vidrio óptico	Electromagnéticas
Medio de medida	Aire ambiente	Alto vacío

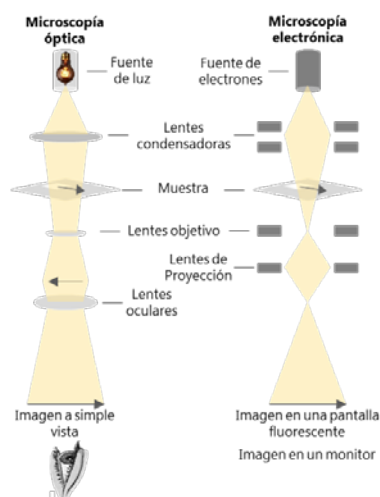


Figura 2.10. Esquema general de un microscopio óptico y electrónico.

a. Microscopía óptica

El microscopio óptico se emplea para observar el recubrimiento de los catalizadores estructurados y su homogeneidad.

Este tipo de microscopio utilizan una fuente de luz visible y un condensador para focalizar un haz de luz hacia la muestra consiguiendo que la atraviese. A continuación, un conjunto de lentes objetivo y oculares desvían esta luz para conseguir generar una imagen aumentada de la muestra. La luz llega directamente a las lentes objetivo que generan una imagen real aumentada de la muestra, que, a continuación, se ve ampliada por las lentes oculares, generando una imagen de tamaño superior a la muestra original.

Las imágenes se obtienen en un microscopio DFC290 de Leica® dotado de una cámara digital cuyas imágenes que se procesan mediante el programa LAS V3.6 software (Leica®).

b. Microscopía electrónica: de barrido y de transmisión

Los microscopios que se basan en la microscopía electrónica constan fundamentalmente de 3 partes: la fuente de electrones, que ilumina la muestra, las lentes electromagnéticas colocadas en serie, que dirigen el haz de electrones hacia la muestra de la manera más conveniente, y el sistema que capta efectos de dicho haz al incidir sobre la muestra y los visualiza.

Existen diferentes tipos de microscopía electrónica pero las utilizadas en este trabajo han sido la de barrido y la de transmisión. La principal diferencia entre ambas es el tipo de interacción con la muestra. En la microscopía electrónica de barrido el haz de electrones no atraviesa la muestra y la imagen se genera a partir del reflejo del haz de electrones al incidir sobre la superficie de la muestra dando una imagen tridimensional, mientras que en la microscopía electrónica de transmisión, el haz atraviesa la muestra, y través de la dispersión generada se obtiene la imagen.

En la microscopía electrónica de barrido (*Scanning Electron Microscope, SEM*) se estudia la estructura y la morfología de los materiales, consiguiendo distinguir la topología y la composición de la superficie de una muestra.

El análisis se realiza en un microscopio SEM S-2700 de Hitachi®. La muestra colocada en un soporte se recubre con una fina capa de oro, para mejorar su conductividad superficial, manteniéndola durante 1-2 minutos en un BioRad SC500 Coater (Intensidad= 20 mA). A continuación, mediante las lentes el haz de electrones se concentra en una zona pequeña de unos 20 Å, y va pasando por la superficie de la muestra, se va "barriendo" con haz de electrones cuya energía es de 15 keV. La formación de la imagen se realiza a través de los electrones secundarios.

En la microscopía electrónica de transmisión (TEM), la imagen se forma por un haz de electrones que a diferencia del SEM atraviesa la muestra, permitiendo observar detalles de la microestructura interna, ya que los contrastes de la imagen son derivados de las diferencias del haz difractado o dispersado por los elementos. El haz transmitido se proyecta en la pantalla y se transforma en imagen. Esta técnica permite aumentos superiores al caso anterior.

En el modo de trabajo de barrido (*Scanning Transmission Electron Microscopy*, STEM), se pueden usar varios detectores en función de la información que se precise, y se diferencian entre ellos en el intervalo angular de intensidad recogida (Figura 2.10). En el caso del detector ADF (*High Angle Annular Dark Field*, HAADF), recoge la intensidad de los haces difractados a ángulo altos. Estos electrones provienen principalmente de los electrones que pasan muy cerca del núcleo de los átomos y su intensidad es función del número atómico (Z).

Además, este sistema permite la incorporación de otros detectores como el detector de rayos X (EDS), colocado sobre la muestra (Figura 2.11), permitiendo la obtención de información analítica cualitativa y cuantitativa de la superficie de la muestra.

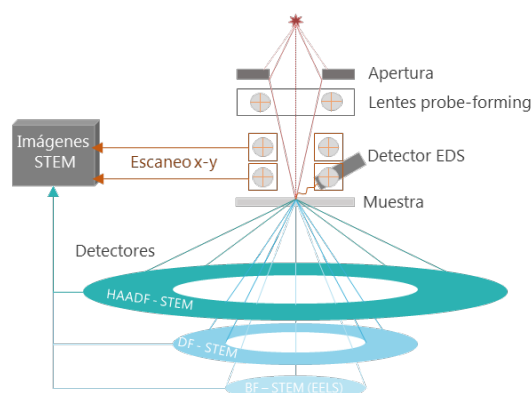


Figura 2.11. Representación del esquema de un equipo STEM con los diferentes tipos de detectores utilizados en función del ángulo de recogida.

La caracterización por microscopía electrónica de transmisión de las muestras previamente reducidas se ha llevado a cabo por el profesor Juan Jose Delgado del Dto. de Ciencias de los Materiales e Ingeniería Metalúrgica y Química Inorgánica de la Universidad de Cádiz. Para ello, se emplearon dos equipos, el TEM/STEM FEI Talos F200X G2 microscope (Thermo Fisher Scientific, Waltham, MA, USA) y el FEI Titan Cubed Themis 60–300 ($C_s = 0.001$ mm y resolución subangstrom). El primero de ellos, permitió obtener imágenes HAADF-STEM y mapeos de X-EDS gracias a 4 Super-X SDDs. Los mapas elementales son adquiridos con una corriente del haz de aproximadamente 90 pA y un tiempo de permanencia de 75 μ s. La longitud de cámara es de 125 mm. Las condiciones de captura de EDS son las mismas. En el segundo caso, también se empleó la técnica de microscopía electrónica de transmisión en modo barrido empleando un detector de anular de alto ángulo (HAADF-STEM), que operó a 200 kV y con una longitud de cámara de 11.5 cm con corrección de aberración 60–300, ambos operando

a 200 kV. Las imágenes HAADF-STEM se combinaron con espectrometría de dispersión de energía de rayos-X para la obtención de mapas X-EDS. Estas medidas se realizaron con las capacidades Super X-G2 del microscopio, utilizando una corriente de haz de 200 pA y un tiempo de permanencia por píxel de 128 μ s.

Las imágenes obtenidas por HAADF-STEM permiten distinguir nanopartículas presentes en la muestra formadas por elementos de diferente número atómico, mediante las diferencias en la intensidad. Además, estas imágenes junto con los mapas X-EDS permitieron identificar de forma más sencilla la distribución de los distintos elementos (Ni, Al, O y La) de los que están constituidas las muestras en la superficie del soporte carbonoso.

A partir de las imágenes obtenidas se ha estimado el diámetro de las partículas de la fase activa dispersas sobre el soporte en los catalizadores, y se ha calculado su distribución normal (ver Anexo IV).

2.4. Test de Actividad Catalítica

La evaluación de la actividad catalítica de todos los catalizadores se realiza con la misma instalación. Esta instalación se divide en tres zonas como se observa en la Figura 2.12: la zona de alimentación, la de reacción y la de análisis de productos.

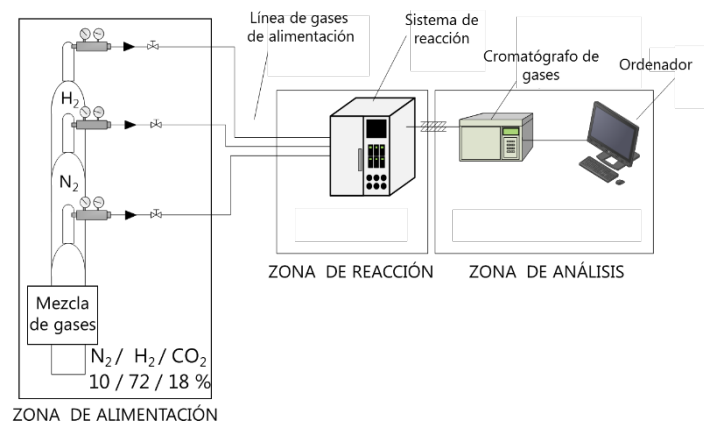


Figura 2.12. Esquema del sistema para la evaluación de la actividad catalítica.

Los tests catalíticos se inician con la limpieza del catalizador y purga del sistema, introduciendo 20 mLN/min de N₂ durante 10 min a una temperatura de 25 °C. A continuación, el catalizador debe ser activado, ya que el precursor de la fase activa está en forma de óxido, por lo que debe reducirse mediante un flujo de H₂ de 50 mLN/min durante 6h a 550 °C tras una rampa de 2 °C/min. Posteriormente, se enfría de nuevo hasta los 150 °C durante 170 min y se purga el sistema con 20 mLN/min de N₂. Finalmente, se lleva a cabo la hidrogenación de CO₂ a 1 bar, con una alimentación de 60 LN/h g_{cat} de una mezcla de N₂/H₂/CO₂, con una proporción del 10/72/18, respectivamente (H₂/CO₂=4) La reacción se lleva a cabo manteniendo el flujo de la mezcla gaseosa con una rampa de 1 °C/min hasta los 500 °C. Se analizan los gases de salida cada 400 s aproximadamente mediante cromatografía de gases. Para recoger datos concretos a una determinada temperatura de referencia, la rampa de reacción se repite manteniendo durante 1 h la temperatura de referencia en 330 y 500 °C.

2.4.1. Zona de alimentación

La zona de alimentación está principalmente constituida de botellas de diferentes gases. Entre ellos, está el nitrógeno, el hidrógeno para realizar el pretratamiento de la muestra, el metano y el CO para poder realizar un calibrado del sistema de análisis de gases y finalmente una botella de mezcla que se utiliza para la reacción de metanación. Esta última está constituida por H₂/CO₂/N₂ en proporción 72/18/10 % respectivamente. En la reacción participan el H₂ con el CO₂, y el N₂ se utiliza como patrón interno para el análisis cromatográfico. Todas las botellas van conectadas a la zona de reacción por tubos de acero inoxidable de 1/8" de diámetro.

2.4.2. Zona de reacción

Se utiliza una unidad comercial Microactivity Reference (PID Eng & Tech[®]) (Figura 2.11) conectada a un ordenador que controla y monitoriza todo el sistema. Este equipo va unido a los gases mediante las tuberías que llegan a controladores de flujo máxicos. Estos están conectados por medio de un *manifold* a una válvula de 6 vías, que permite conectar el flujo de gases al reactor, haciéndolo pasar antes y después por filtros de 15 µm, o aislarlo haciéndolo pasar por un bypass. A continuación, está conectado un sistema de refrigeración termoeléctrico (Peltier), que permite la condensación y eliminación del agua que pueda contener los efluentes del reactor. Así, el agua quedará retenida, y, cuando el colector del sistema de refrigeración llega a un determinado

nivel, se vacía mediante la apertura de la válvula inferior. Finalmente, el resto de efluentes gaseosos que se separa sale del Peltier hacia el sistema de análisis. Como se aprecia en la Figura 2.13, una parte importante de los componentes del reactor queda confinada en una caja caliente de acero inoxidable (AISI316) aislada térmicamente y calefactada por un calentador eléctrico de convección forzada.

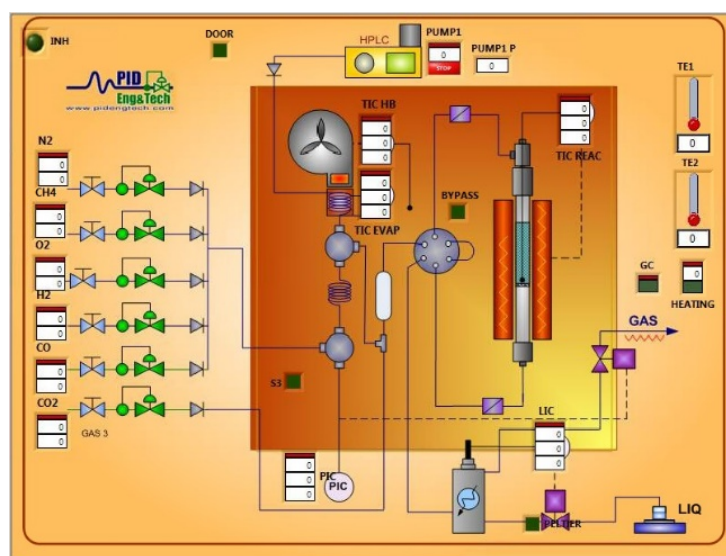


Figura 2.13. Esquema de sistema de reacción.

El reactor, además, va alojado en un horno de 800 W de potencia que permite el control de la temperatura durante los análisis. El equipo, en la parte frontal, dispone de 4 controladores (TOHO) para el control de la válvula de presión, la válvula del sistema de refrigeración, la temperatura de la caja caliente y la temperatura del horno o reactor.

El reactor es tubular y varía sus dimensiones en función del tipo de catalizador utilizado. Cuando el catalizador es en forma de polvo se utiliza un reactor tubular AISI 316 de 9 mm de diámetro interno, y, cuando se desea medir catalizadores estructurados, se utiliza uno de 17 mm de diámetro interno. Para un buen control de temperatura, el horno utilizado debe cambiarse en cada caso para que su diámetro interno se ajuste al tamaño del reactor. La principal diferencia entre ambos casos, además del diámetro del horno es el control de la temperatura. En el reactor de lecho fijo para catalizadores en polvo, la temperatura se controla mediante un termopar de tipo K de 0,5 mm colocado al final del lecho. Sin embargo, en el catalizador estructurado se utilizan 4 termopares, uno para el control de la temperatura de la

reacción y 3 de lectura en diferentes zonas como se recoge en la Figura 2.13. El que se conecta al controlador de temperatura está colocado en el centro al final de monolito. La longitud del medio de reacción es de 30 mm en ambos casos. Para el análisis de catalizadores en polvo el lecho catalítico se prepara diluyendo el catalizador ($< 63 \mu\text{m}$) con carburo de silicio (1:5) (Carborundum 0,105 nm, BDH Prolabo[®], VWR Chemicals). La colocación de los catalizadores se representa en la Figura 2.14.

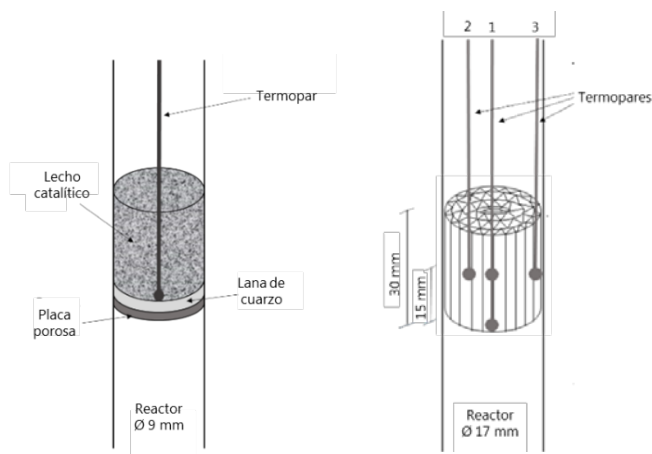


Figura 2.14. Esquema del reactor de lecho fijo y del reactor del catalizador estructurado.

2.4.3. Zona de análisis

El flujo proveniente de la zona de reacción llega a la zona de análisis precedido por un controlador de presión, que permite el ajuste de la presión en la zona de reacción. Nuestros experimentos se llevaron a cabo a presión atmosférica. Posteriormente, los efluentes del reactor están conectados a una T que tiene una de sus ramas de salida conectada una válvula de alivio, que abre a una ligera sobrepresión enviando la mayor parte de los efluentes hacia el exterior. De esta forma, el flujo que llega al sistema de análisis a través de la otra rama de la T es constante, ya que la sobrepresión no está condicionada por el mayor o menor flujo proveniente del reactor. La zona de análisis está constituida por un cromatógrafo de gases 490 MicroGC (Agilent[®]) conectado un ordenador. El uso de esta técnica permite el análisis y la cuantificación de los reactivos alimentados y los productos generados. Para ello, una pequeña cantidad de la muestra a separar se introduce en una corriente de gas inerte (gas portador), que se hace pasar

por las columnas cromatográficas que separan los componentes mediante su adsorción a lo largo de ella. Los componentes separados salen a diferentes tiempos de las columnas y llegan a los detectores, que además de señalar el tiempo de elución, permite la cuantificación del compuesto. En esta técnica es imprescindible la elección de las columnas adecuadas.

El cromatógrafo utilizado se compone de tres columnas que trabajan en paralelo con las que se obtienen cada 7 minutos aproximadamente 3 cromatogramas de 5 minutos de duración cada una. Estos cromatogramas se van registrando mediante el programa 490GC online de Agilent®. La primera de ellas es de tipo Molsieve 5Å de 20 m a 60 °C y 40 psi, que utiliza como gas portador argón, y permite separar H₂, N₂, CH₄ y CO. La segunda se trata de una columna empaquetada Poropak Q de 10 m a 40 °C y 7 psi, que utiliza helio como gas portador y separa N₂, hidrocarburos (C₁-C₆) y CO₂. Por último, la tercera columna es de tipo Molsieve 5Å de 10 metros a 50 °C y 17 psi, que utiliza como gas portador el helio y separa H₂, N₂, CH₄ y CO. Todas ellas están conectadas a detectores de conductividad térmica o TCD, que comparan la conductividad térmica del gas portador puro, la referencia, con el de la muestra, que se detectan debido a un cambio en la resistencia eléctrica. Por ello, en la elección del gas portador se tiene en consideración que la diferencia entre la conductividad del gas portador y de los gases que se analizan sea lo más amplia posible. A continuación, en la Tabla 2.6 se recogen en orden decreciente las conductividades relativas de diversos compuestos en fase gaseosa.

Tabla 2.6. Conductividad térmica relativa de diversos gases [20].

Gas	Conductividad térmica relativa
H ₂	47,1
He	37,6
CH ₄	8,9
O ₂	6,8
N ₂	6,6
CO	6,4
CH ₃ CH ₃	5,8
CH ₃ CH ₂ CH ₃	4,8
Ar	4,6
CO ₂	4,4
CH ₃ CH ₂ CH ₂ CH ₃	4,3

2.4.4. Tratamiento de datos

Los datos de la reacción se obtienen con el programa Open Lab Control Panel que registra cada 5 s los datos de temperatura de reacción, el caudal de los gases, cuándo se utiliza el bypass, si el cromatógrafo está encendido y cada cuánto se inyecta en él el gas de salida del equipo para analizarlo.

En el caso de los catalizadores estructurados además de la temperatura de control, que se mide en la parte central en el final del catalizador, se recogen 3 temperaturas más como se muestra en la Figura 2.13, y una adicional en el exterior del reactor. Estas 4 temperaturas se registran con la ayuda de un medidor externo (4-Channel Temperature Meter SDL200, Extech® Instruments) que registra los datos cada 30 s.

Con la temperatura de reacción y las 4 temperaturas adicionales registradas, como se observa en la Figura 2.15, se puede calcular el perfil de temperatura axial y los diferentes perfiles de temperatura radiales.

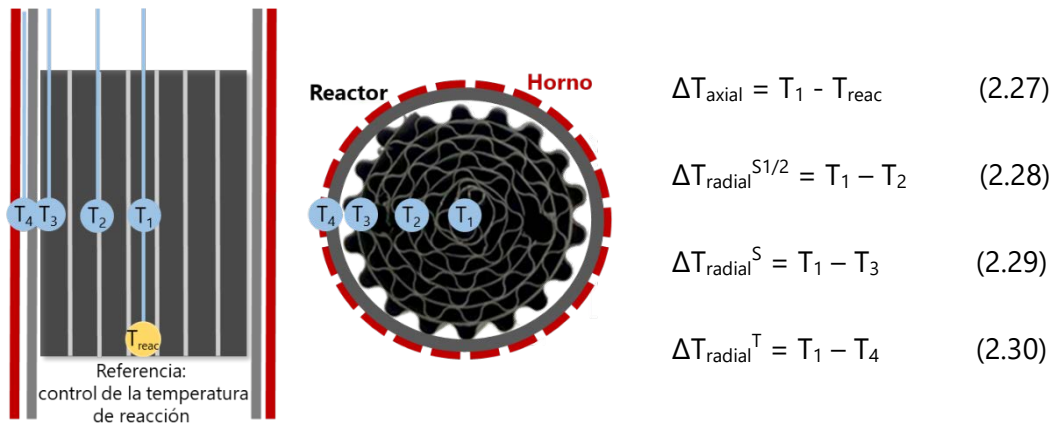


Figura 2.15. Esquema para el cálculo de los perfiles radiales y perfil axial.

Por otro lado, el resultado obtenido del cromatógrafo se obtiene a partir del programa 490GC *offline*. Se obtienen tres cromatogramas, uno por cada columna cromatográfica. Los cromatogramas son la representación gráfica de la señal generada por el detector TCD en función del tiempo, que muestra la separación física de los componentes de la mezcla tras la cromatografía formando un patrón de picos. El área del pico es proporcional a la cantidad de compuesto que lo ha producido. Cada

compuesto tendrá un tiempo de retención (t_R) característico bajo unas condiciones determinadas de medida, esto permite identificar las señales mediante el conocimiento del t_R de cada compuesto, que es posible mediante la inyección previa de patrones de los compuestos que se van a analizar.

En esta técnica una de las mayores fuentes de error es a menudo la inyección, por ello, para la eliminación de posibles errores en la medida y obtener resultados fiables se utiliza el método del patrón interno. Este método consiste en referir la respuesta de cada componente a un compuesto que va incluido en la muestra en una cantidad constante, patrón interno (N_2). De este modo, se puede calcular el factor de respuesta de cada compuesto (Fr) que permite corregir los valores de medida y compensar las variaciones que se producen en la respuesta del instrumento ante diferentes compuestos. El Fr se define como la relación entre el área de la señal producida por un analito y la cantidad de analito que produce la señal.

$$Fr_i = (A_i/A_{pi})/(C_i/C_{pi}) \quad (2.31)$$

Donde Fr_i es el factor de respuesta del componente i , A_i el área del pico del componente i , A_{pi} el área del pico correspondiente al patrón interno, C_i la concentración del componente i y C_{pi} la concentración del patrón interno.

Para el cálculo del factor de respuesta de todos los componentes y su t_R , se realiza un calibrado añadiendo cantidades conocidas de cada uno de ellos mezclados con cantidades conocidas y constantes de patrón interno, en este caso es N_2 . Así, se consigue la identificación de cada señal obtenida y se obtienen los factores de respuesta del CO_2 , H_2 , CH_4 y CO en las condiciones de análisis seleccionadas, cuyos valores son 1,19/9,95/0,9/1,01 respectivamente (Anexo II).

Conocidas las áreas de cada compuesto y sus factores de respuesta, es posible conocer la cantidad de cada uno mediante la siguiente ecuación:

$$n_i = \frac{A_i}{A_{N_2}} \frac{1}{Fr_i} n_{N_2} \quad (2.32)$$

Donde n_i son los moles del componente i , A_i es el área del componente i , A_{N_2} el área de N_2 como patrón interno, Fr_i el factor de respuesta del componente i y n_{N_2} los moles de N_2 .

A partir de estos valores, se calculan la conversión del CO_2 y el H_2 , y el rendimiento del CH_4 y del CO (Anexo III).

$$X_i = (n_i^0 - n_i) / n_i^0 \quad (2.33)$$

$$Y_i = n_i / n_{CO_2}^0 \quad (2.34)$$

Donde X_i es la conversión de i , n_i^0 los moles iniciales de i , n_i los moles de i , Y_i el rendimiento de i y $n_{CO_2}^0$ los moles iniciales de CO_2 .

2.5. Referencias

- [1] Schaper, H., Amesz, D. J., Doesburg, E. B. M., de Korte, P. H. M., Quartel, J. M. C., van Reijen, L. L., Synthesis of thermostable nickel-alumina catalysts by deposition-precipitation. *Applied Catalysis* 16 (**1985**) 417- 419.
- [2] Ane Egaña Agote. Tesis Doctoral (2018) Universidad del País Vasco (UPV/EHU).
- [3] Chapman, L. R., *Patente norteamericana. US 4318828 (1982)*. Enhanced oxide whisker growth on cold-rolled aluminum-containing stainless steel foil.
- [4] David Merino Bella. Tesis Doctoral (2016) Universidad del País Vasco (UPV/EHU).
- [5] Echave, F. J., Sanz, O., Velasco, I., Odriozola, J. A., Montes, M., Effect of the alloy on micro-structured reactors for methanol steam reforming. *Catalysis Today* 213 (**2013**) 145– 154.
- [6] Zetasizer Nano User Manual MAN0485 Issue 1.1 April 2013 Copyright © 2007, 2009, 2012, 2013 Malvern Instruments Ltd.
- [7] Vallar, S., Houivet, D., El Fallah, J., Kervadec, D., Haussonne, J. M., Oxide slurries stability and powders dispersion: optimization with zeta potential and rheological measurements. *Journal of European Ceramic Society* 19 (**1999**) 1017-1021.
- [8] Introduction to viscometry and rheology, basics, rotational testing, Basic seminar, Applied Rheology, ThermoFischer Scientific.
- [9] Yasaki, S., Yoshino, Y., Ihara, K., Ohkubo, K., *US Patent* 5, 208, 206 (**1993**).
- [10] Bonf, G. C., *Heterogeneous Catalysts: Principles and Applications*, Clarendon Press, Oxford, (**1987**) 14.
- [11] Marocco, P., Morosanu, E. A., Giglio, E., Ferrero, D., Mebrahtu, C., Lanzini, A., Abate, S., Bensaid, S., Perathoner, S., Santarelli, M., Pirone, R., Centi, G., CO₂ methanation over Ni/Al hydrotalcite-derived catalyst: Experimental characterization and kinetic study. *Fuel* 225 (**2018**) 230-242.
- [12] Italiano, C., Llorca, J., Pino, L., Ferraro, M., Antonucci, V., Vita, A., CO and CO₂ methanation over Ni catalysts supported on CeO₂, Al₂O₃ and Y₂O₃ oxides. *Applied Catalysis B: Environmental* 264, 5 (**2020**) 118494.

- [13] Dai, Y., Xu, M., Wang, Q., Huang, R., Jin, Y., Bian, B., Tumurbaatar, C., Ishtsog, B., Bold, T., Yang, Y., Enhanced activity and stability of Ni/La₂O₂CO₃ catalyst for CO₂ methanation by metal-carbonate interaction. *Applied Catalysis B: Environmental* 277 (2020) 119271.
- [14] Zhao, K., Li, Z., Li, L., CO₂ methanation and co-methanation of CO and CO₂ over Mn-promoted Ni/Al₂O₃ catalysts. *Frontiers of Chemical Science and Engineering* 10, 2 (2016) 273–280.
- [15] Hao, Z., Shen, J., Lin, S., Han, X., Chang, X., Liu, J., Li, M., Ma, X., Decoupling the effect of Ni particle size and surface oxygen deficiencies in CO₂ methanation over ceria supported Ni. *Applied Catalysis B: Environmental* 286 (2021) 119922.
- [16] Lee, Y. H., Ahn, J. Y., Nguyen, D. D., Chang, S. W., Kim, S. S., Lee, S. M., Role of oxide support in Ni based catalysts for CO₂ methanation. *RSC Advances* 11 (2021) 17648.
- [17] Freil, J., Robertson, S. D., Anderson, R. B., The Structure of Raney Nickel III. The Chemisorption of Hydrogen and Carbon Monoxide. *Journal of Catalysis* 18 (1970) 243-248.
- [18] Bartholomew, C. H., Pannell, R.B., The stoichiometry of hydrogen and carbon monoxide chemisorption on alumina- and silica-supported nickel. *Journal of Catalysis* 65 (1980) 390-401.
- [19] Yan, J., Yu, D., Sun, P., Huang, H., Alkaline earth metal modified NaY for lactic acid dehydration to acrylic acid: Effect of basic sites on the catalytic performance original research article. *Chinese Journal of Catalysis* 32 (2011) 405-411.
- [20] Manual del usuario del Micro GC Agilent 490[®] Agilent Technologies, Inc. 2017 N^o G3581-95001 Sexta edición, noviembre de 2017.

3

Catalizadores en polvo

3.1. MÉTODO DE PREPARACIÓN Y SOPORTE	123
3.1.1. CARACTERIZACIÓN	124
3.1.1.1. FISISORCIÓN DE N ₂	124
3.1.1.2. QUIMISORCIÓN DE CO E H ₂	127
3.1.1.3. DIFRACCIÓN DE RAYOS X (DRX)	128
3.1.1.4. REDUCCIÓN A TEMPERATURA PROGRAMADA CON H ₂ (RTP-H ₂)	130
3.1.1.5. DESORCIÓN A TEMPERATURA PROGRAMADA DE CO ₂ (DTP-CO ₂)	131
3.1.1.6. MICROSCOPIA ELECTRÓNICA DE TRANSMISIÓN (TEM)	132
3.1.2. TEST DE ACTIVIDAD CATALÍTICA	134
3.2. FASE ACTIVA	139
3.2.1. METAL	139
3.2.1.1. CARACTERIZACIÓN	140
3.2.1.1.1. Fisisorción de N ₂	140
3.2.1.1.2. Quimisorción de CO e H ₂	142
3.2.1.1.3. Difracción de Rayos X (DRX)	143
3.2.1.1.4. Reducción a temperatura programada con H ₂ (RTP-H ₂)	145
3.2.1.2. TEST DE ACTIVIDAD CATALÍTICA	146
3.2.2. CANTIDAD DE METAL	148
3.2.2.1. CARACTERIZACIÓN	149
3.2.2.1.1. Fisisorción de N ₂	149
3.2.2.1.2. Quimisorción de CO	150
3.2.2.1.3. Difracción de Rayos X (DRX)	151
3.2.2.1.4. Reducción a temperatura programada con H ₂ (RTP-H ₂)	152
3.2.2.2. TEST DE ACTIVIDAD	153
3.2.3. PROMOTORES: PALADIO Y PLATINO	155
3.2.3.1. CARACTERIZACIÓN	156
3.2.3.1.1. Fisisorción de N ₂	156
3.2.3.1.2. Quimisorción de CO	158
3.2.3.1.3. Difracción de Rayos X (DRX)	160
3.2.3.1.4. Reducción a temperatura programada con H ₂ (RTP-H ₂)	163
3.3. INFLUENCIA DEL CONTENIDO DE PVA	173

3.3.1.	CARACTERIZACIÓN	173
3.3.1.1.	REOMETRÍA: VISCOSIMETRÍA ROTACIONAL	173
3.3.1.2.	FISISORCIÓN DE N ₂	174
3.3.1.3.	ANÁLISIS TERMOGRAVIMÉTRICO (TGA)	176
3.3.1.4.	QUIMISORCIÓN DE CO E H ₂	177
3.3.1.5.	DIFRACCIÓN DE RAYOS X (DRX)	178
3.3.1.6.	REDUCCIÓN A TEMPERATURA PROGRAMADA CON H ₂ (TRP-H ₂)	180
3.3.1.7.	MICROSCOPÍA ELECTRÓNICA DE TRANSMISIÓN	181
3.3.2.	TEST DE ACTIVIDAD CATALÍTICA	182
3.4.	DISCUSIÓN	184
3.4.1.	PREPARACIÓN DEL CATALIZADOR	184
3.4.2.	MODIFICACIÓN DEL SOPORTE CON LANTANO	187
3.4.3.	FASE ACTIVA	188
3.4.3.1.	METAL ACTIVO	188
3.4.3.2.	CANTIDAD DE METAL	189
3.4.3.3.	PROMOTORES: PALADIO Y PLATINO	190
3.4.4.	EFFECTO DE LOS ADITIVOS DE LA SUSPENSIÓN	193
3.5.	CONCLUSIONES	194
3.6.	REFERENCIAS	196

El capítulo agrupa los resultados de caracterización y actividad catalítica de los diferentes catalizadores en polvo estudiados.

Inicialmente, se analizó la influencia del método de preparación en dos catalizadores. La principal diferencia entre ellos se encuentra en el soporte. Se prepararon así un catalizador soportado en alúmina (Al_2O_3) y otro en alúmina modificada con lantano mediante los diferentes métodos seleccionados. De este modo, se estudian de forma simultánea el método de preparación y la influencia de la modificación del soporte.

A continuación, se examina la influencia de otras variaciones de la composición en la preparación de catalizadores por el método todo-en-uno. Este método permite de forma sencilla la obtención de catalizadores en polvo mediante el secado y la calcinación de una suspensión. Esta suspensión consta de la fase activa (sal precursora), el soporte, la fase diluyente y los aditivos. La modificación de su composición de partida puede cambiar las propiedades del catalizador final. Es por ello que, además de haber estudiado la modificación del soporte previamente, se han estudiado diferentes variables como la fase activa y los aditivos.

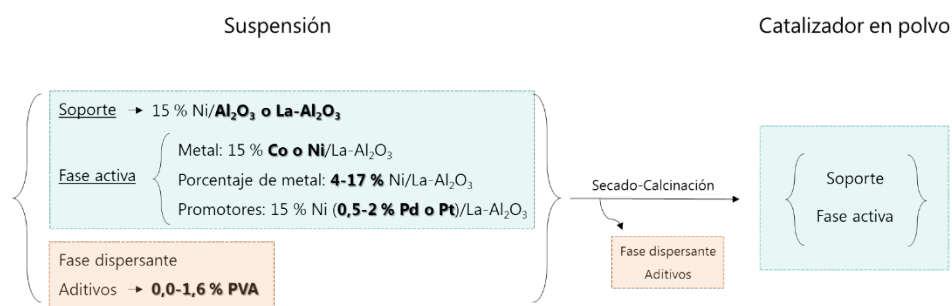


Figura 3.1. Esquema de los cambios en la composición estudiados en la obtención de catalizadores mediante el método todo-en-uno.

3.1. Método de preparación y soporte

Se prepararon los catalizadores 15 % Ni/ Al_2O_3 y 15 % Ni/La- Al_2O_3 por tres métodos de diferentes: todo-en-uno (TU), precipitación-depósito (PD) e impregnación a volumen de poro (IP). Además, por el método todo-en-uno se prepararon dos catalizadores: TU y TU^{1P}. El TU^{1P} incluye en la composición de la suspensión un 1 % de poli(vinil alcohol) (PVA) como aditivo. La formulación utilizada para en el método todo-en-uno se recoge en la Tabla 3.1. La descripción de los métodos de obtención de los 3

catalizadores se recoge en el apartado 2.2.1. Se analizó así la influencia del método de preparación y la modificación de la alúmina como soporte con lantano (La-Al₂O₃).

Tabla 3.1. Descripción de la composición de las suspensiones y de los catalizadores final obtenido por secado y calcinación de las mismas.

Catalizador	TU	TU ^{1P}
Suspensión		
Sal precursora (Ni(NO ₃) ₂ ·6H ₂ O) (%)	6,5	6,5
Soporte (Al ₂ O ₃ /La-Al ₂ O ₃) (%)	7,0	6,9
Agua (%)	85,4	84,6
Alúmina coloidal (%)	1,1	1,0
Poli(vinil alcohol) (PVA) (%)	0	1
Catalizador en polvo: seco y calcinado		
Fase activa (%)	15	15

A continuación, se recogen los resultados de caracterización y deltest de actividad obtenidos para los catalizadores preparados.

3.1.1. Caracterización

3.1.1.1. Fisorción de N₂

Las propiedades texturales de los catalizadores y los soportes en el que se dispersa la fase activa, se han estudiado por fisorción de N₂. En la Figura 3.2 se representan las isothermas obtenidas, es decir, el volumen adsorbido frente a la presión relativa. Los soportes y los catalizadores dan lugar a isothermas de tipo IV, características de las muestras sólidas mesoporosas, cuyo llenado se da en multicapas. Se observa que cuando se añade lantano al soporte (Al₂O₃) adsorben menor volumen de N₂, alcanzando valores inferiores en la máxima presión relativa medida.

En la Figura 3.3 se representa la distribución de los tamaños de poro obtenida de la aplicación del método BJH a los datos de desorción obtenidos. La forma de la distribución de los catalizadores es similar a la obtenida con sus respectivos soportes.

En la Figura 3.3 (a) se muestran los resultados de los catalizadores 15 % Ni/Al₂O₃, que dan lugar a una distribución con dos máximos. El primero de ellos de alrededor de 3 nm y el segundo sobre 6 nm. El pico a 3 nm es más intenso en el soporte y en el TU^{1P},

menos intenso en el IP e intermedio en el TU y PD. El segundo pico a 6 nm es de intensidad similar tanto en el soporte como en los TU y TU^{1P}, de intensidad superior en el PD e intensidad inferior en el PD.

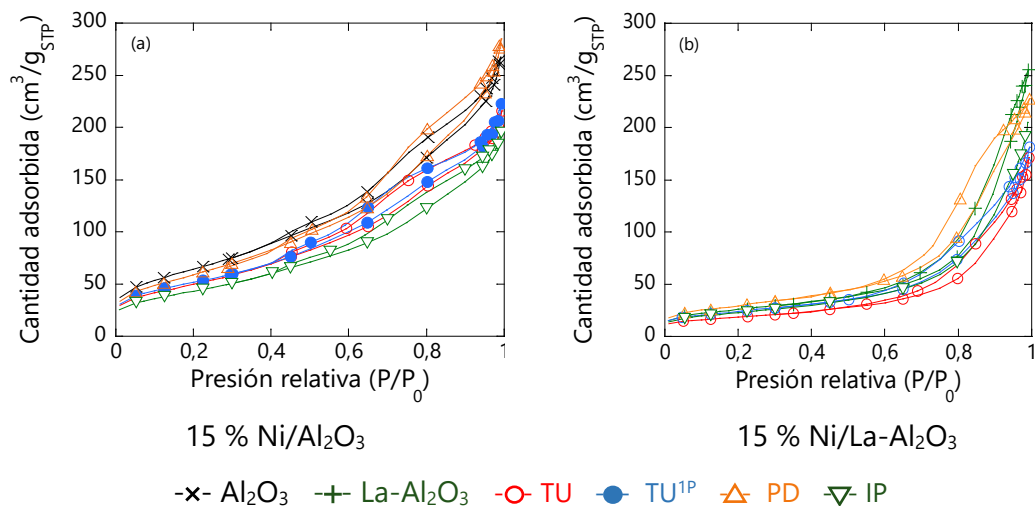


Figura 3.2. Representación de las isothermas obtenidas por fisiorción de N₂.

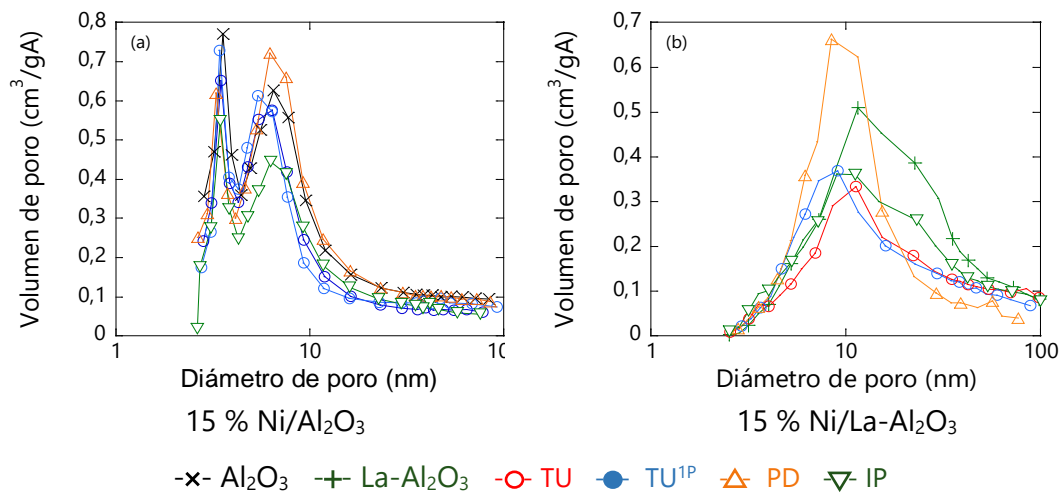


Figura 3.3. Distribuciones de tamaño de poro obtenidos por fisiorción de N₂.

Por otro lado, los catalizadores 15 % Ni/La-Al₂O₃ dan lugar a una distribución con un único máximo sobre 10 nm (Figura 3.3 (b)). El método empleado para la obtención del

catalizador influye en la intensidad de este pico. Con el método PD el máximo del pico aumenta respecto al soporte y al resto de catalizadores. El máximo de los demás catalizadores es inferior al del soporte.

A partir de los datos obtenidos de este análisis, se calculan los datos que se recogen en la Tabla 3.2 como la superficie específica, el volumen de poro y el diámetro de poro equivalente ($4V_p/S_{BET}$).

Tabla 3.2. Propiedades texturales del soporte y los catalizadores.

Muestras	S_{BET} (m ² /g _{Cat.})	V_p (cm ³ /g _{Cat.})	d_p (nm)
<i>Al</i> ₂ O ₃	236	0,41	7
TU	177	0,32	7
TU ^{1P}	185	0,35	8
PD	219	0,44	8
IP	159	0,30	8
<i>La-Al</i> ₂ O ₃	91	0,39	17
TU	67	0,27	16
TU ^{1P}	82	0,28	14
PD	105	0,35	13
IP	81	0,32	16

La superficie específica de los catalizadores disminuye respecto a la del soporte debido a la incorporación del níquel en la mayoría de los casos. Entre los 4 catalizadores, el obtenido por el método PD es el que posee mayor superficie, similar o superior al del soporte. Las superficies de los catalizadores TU, TU^{1P} e IP, sin embargo, disminuyen en referencia a la que tenía el soporte.

En el caso de los poros, el volumen de los mismos en el soporte y en el catalizador PD es similar, y el de los catalizadores TU, TU^{1P} e IP disminuye. Finalmente, respecto a su diámetro interfiere el soporte empleado.

Considerando la modificación del soporte, cuando la alúmina se modifica con lantano, la superficie específica disminuye en un 61 % y el diámetro de los poros es más de dos veces superior, mientras que el volumen de los poros no cambia de forma significativa, aumenta ligeramente para todos los casos con Al₂O₃, y disminuyen con La-Al₂O₃.

3.1.1.2. Quimisorción de CO e H₂

Los resultados de quimisorción de CO sobre los catalizadores permite la obtención de información referida a la fase activa del catalizador. En la Tabla 3.3 se muestran los datos calculados a partir de los obtenidos mediante este análisis.

Tabla 3.3. Resultados obtenidos por quimisorción de CO de los catalizadores.

	Muestras	S_{MC} (m ² /g _{Cat.})	S_{MM} (m ² /g _{M.})	D (%)	D_p (Ni ⁰) (nm)	R (%)
Ni/Al ₂ O ₃	TU	14,6	97,4	14,6	5,2	75
	TU ^{1P}	20,6	137,6	20,7	3,2	65
	PD	21,1	140,4	21,1	3,4	70
	IP	13,6	90,8	13,6	5,1	69
Ni/La-Al ₂ O ₃	TU	14,9	99,5	14,9	5,7	83
	TU ^{1P}	21,6	144,2	21,6	3,6	77
	PD	24,9	165,7	24,9	2,6	63
	IP	14,3	95,4	14,3	4,9	69

La superficie metálica (S_{MC}) y la dispersión (D) en los catalizadores PD y TU^{1P} son mayores que en los TU e IP. Por ello, el tamaño de partícula obtenido es inferior con los de PD y TU^{1P}. Sin embargo, la reducibilidad obtenida con el catalizador TU es superior al resto de los catalizadores.

La superficie metálica no difiere de forma significativa cuando se modifica el soporte con La. La reducibilidad aumenta ligeramente al modificar la alúmina con La, lo que da lugar a un ligero aumento del tamaño de partícula de Ni.

En la Tabla 3.4. se recoge el resultado obtenido de los catalizadores 15 % Ni/La-Al₂O₃ preparado por los diferentes métodos cuando el gas empleado con H₂ como molécula sonda.

La superficie metálica muestra la misma tendencia con H₂. Sin embargo, los valores son aproximadamente la mitad de los obtenidos con CO, La relación de la superficie metálica obtenida con CO entre la obtenida con H₂ está en torno a 2. Esta relación se mantiene con todos los catalizadores analizados.

Tabla 3.4. Resultados obtenidos por quimisorción de H₂ de los catalizadores.

	Muestras	S _{MC} (m ² /g _{Cat.})	S _{MC} ^{CO} / S _{MC} ^{H₂}
Ni/La-Al ₂ O ₃	TU	6,9	2,2
	TU ^{1P}	10,1	2,1
	PD	10,7	2,3
	IP	7,1	2,0

3.1.1.3. Difracción de Rayos X (DRX)

Los difractogramas de rayos X de los catalizadores se comparan en las Figuras 3.4 y 3.5. En ellos, se confirma la presencia de diferentes especies: γ -Al₂O₃ (JCPDS 00-029-0063), NiO (JCPDS 01-073-1519) y la espinela de níquel (NiAl₂O₄) (JCPDS 00-010-0339), cuyas posiciones recogen en la Tabla 3.5.

Tabla 3.5. Posición de los picos característicos de diferentes especies en rayos X.

Especie	Posición (2 θ)
γ -Al ₂ O ₃	19,6; 31,9; 37,6; 45,8; 60,5
NiO	37,3; 43,4; 63,0
NiAl ₂ O ₄ (espinela)	19,1; 31,4; 37,0; 65,5; 69,0; 77,7

Comparando los cuatro catalizadores 15 % Ni/Al₂O₃ en la Figura 3.4 (a), no se ven grandes diferencias a simple vista. Al comparar con mayor detenimiento la zona entre 40 y 50 ° para 2 θ en la Figura 3.4 (b), se aprecian dos picos, el primero a 43,4 ° debido al NiO, y el segundo a 45,8 ° de la especie Al₂O₃. En esta región los difractogramas del TU o el IP son prácticamente iguales. Sin embargo, en el PD se dan dos picos de intensidades similares, pero, el primero ligeramente más ancho. Con el TU^{1P}, el primer pico disminuye en intensidad.

Cuando se modifica el soporte con lantano, se observan mayores diferencias entre los picos al variar el método de preparación (Figura 3.5 (a)). La intensidad del pico del NiO situado 43,4 ° es diferente con cada uno (Figura 3.5 (b)). Sin embargo, el pico de la Al₂O₃ coincide entre los catalizadores. Este segundo pico presenta un hombro sobre 46,3 ° cuando el soporte lleva lantano, perteneciente a la especie La₂O₃ (JCPDS 00-002-0588). Debido a la baja cantidad de lantano el resto de picos de este óxido son inapreciables o quedan solapados.

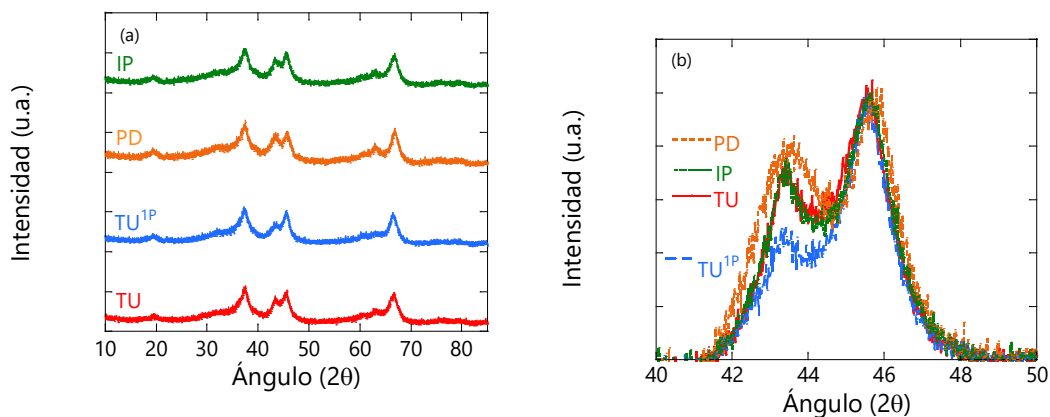


Figura 3.4. Difractograma de rayos X del catalizador 15 % Ni/Al₂O₃ obtenido por diferentes métodos.

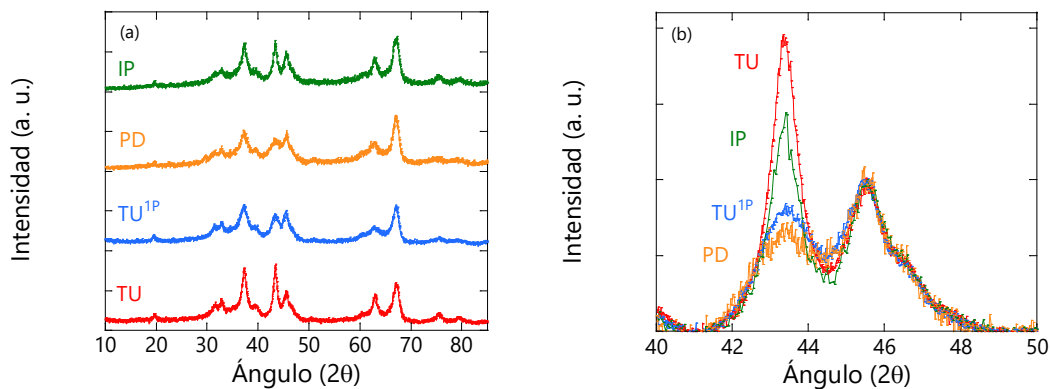


Figura 3.5. Difractograma de rayos X del catalizador 15 % Ni/La-Al₂O₃ obtenido por diferentes métodos.

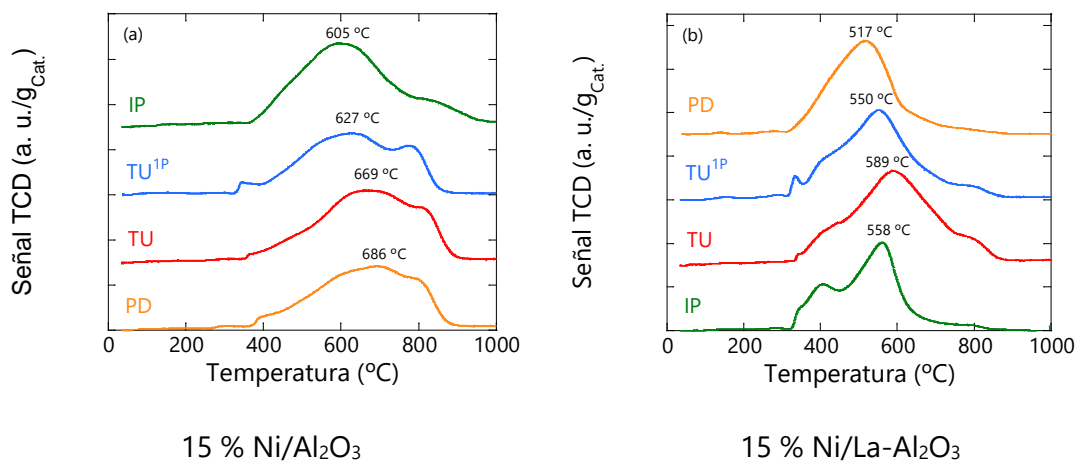
A partir de los valores de estos dos picos y mediante la aplicación de la ecuación de Scherrer, se obtuvo el tamaño de cristal del Ni⁰, cuyos valores se presentan en la Tabla 3.6. Se obtiene un mayor tamaño de cristal con los métodos TU y IP, similar entre ambos, y, disminuye con los métodos TU^{1P} y PD. Cuando el catalizador se dispersa sobre el soporte modificado con La, el tamaño de cristal obtenido es superior.

Tabla 3.6. Tamaño de cristal de Ni⁰ de los catalizadores obtenidos por DRX.

Método	Catalizador	d _{DRX} (nm)
TU	15 % Ni/Al ₂ O ₃	5,1
TU ^{1P}	15 % Ni/Al ₂ O ₃	4,6
PD	15 % Ni/Al ₂ O ₃	4,2
IP	15 % Ni/Al ₂ O ₃	5,1
TU	15 % Ni/La-Al ₂ O ₃	8,5
TU ^{1P}	15 % Ni/La-Al ₂ O ₃	5,2
PD	15 % Ni/La-Al ₂ O ₃	4,8
IP	15 % Ni/La-Al ₂ O ₃	7,9

3.1.1.4. Reducción a temperatura programada con H₂ (RTP-H₂)

Los perfiles de RTP de los catalizadores se presentan en la Figura 3.6. En ella se representa la señal del TCD frente a la temperatura. Cabe mencionar que la reducibilidad de los catalizadores obtenida en el análisis es del 100 ± 10 % en todos los casos. La forma de las curvas varía en función del método de preparación del catalizador.

**Figura 3.6. Perfiles de RTP-H₂ de los catalizadores.**

Los catalizadores presentan especies de interacción baja con el soporte (α -NiO), reducibles a temperaturas bajas (hasta 400 °C), especies de interacción intermedia (β -

NiO) reducibles a temperaturas entre 400 y 700 °C, y especies con gran interacción (γ -NiO), que se reducen a partir de los 700 °C [1].

En la Figura 3.6 (a) se observa que el pico máximo se desplaza a temperaturas menores en este sentido, $IP > TU > TU^{1P} > PD$, mejorándose así la reducibilidad del catalizador obtenido mediante la técnica de precipitación depósito.

Cuando los catalizadores incluyen lantano en el soporte (Figura 3.6 (b)), aunque entre los catalizadores TU, TU^{1P} y PD el comportamiento anteriormente mencionado coincide, esto no sucede con el catalizador IP. La curva correspondiente al IP se desplaza a temperaturas inferior que las correspondientes al TU.

Comparando los máximos de las curvas obtenidas, estos se desplazan a temperaturas menores cuando se emplea $La-Al_2O_3$ como soporte. La temperatura a la que se alcanza el máximo se reduce entre 47 y 169 °C.

3.1.1.5. Desorción a temperatura programada de CO_2 (DTP- CO_2)

La desorción a temperatura programada de CO_2 es una técnica que permite conocer la basicidad de la muestra. Se han comparado por esta técnica los soportes estudiado, el Al_2O_3 y el modificado con lantano, $La-Al_2O_3$ (Figura 3.7).

El soporte Al_2O_3 consta principalmente de dos picos. El primero de ellos, con un máximo a 85 °C, que se sitúa en el rango del sitio de tipo básico débil, y, el segundo, sobre los 350 °C, correspondiente al sitio de tipo básico medio.

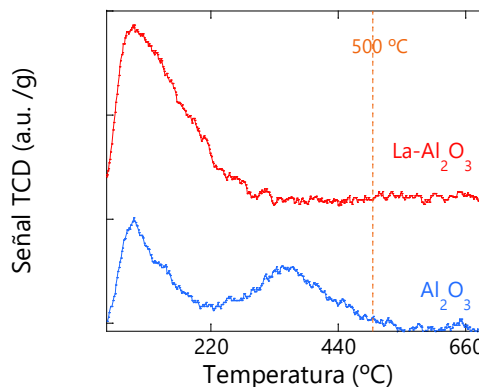


Figura 3.7. Distribución de tamaño de poro obtenidos por fisorción de N_2 .

La adición del lantano da lugar a un único pico en la zona de tipo débil, alrededor de 85 °C, y, además, este pico es de mayor intensidad.

3.1.1.6. Microscopía electrónica de transmisión (TEM)

El catalizador 15 % Ni-La-Al₂O₃ preparado por los métodos TU, TU^{1P}, PD e IP, ha sido analizado por el Dr. Delgado (Departamento Ciencias de los Materiales e Ingeniería Metalúrgica y Química Inorgánica, UCA), mediante microscopía electrónica de transmisión. Tras la reducción de los catalizadores se han obtenido micrografías mostradas en la Figura 3.8. En el anexo IV se incluyen la colección de micrografías completas junto con los datos obtenidos para la obtención de los datos.

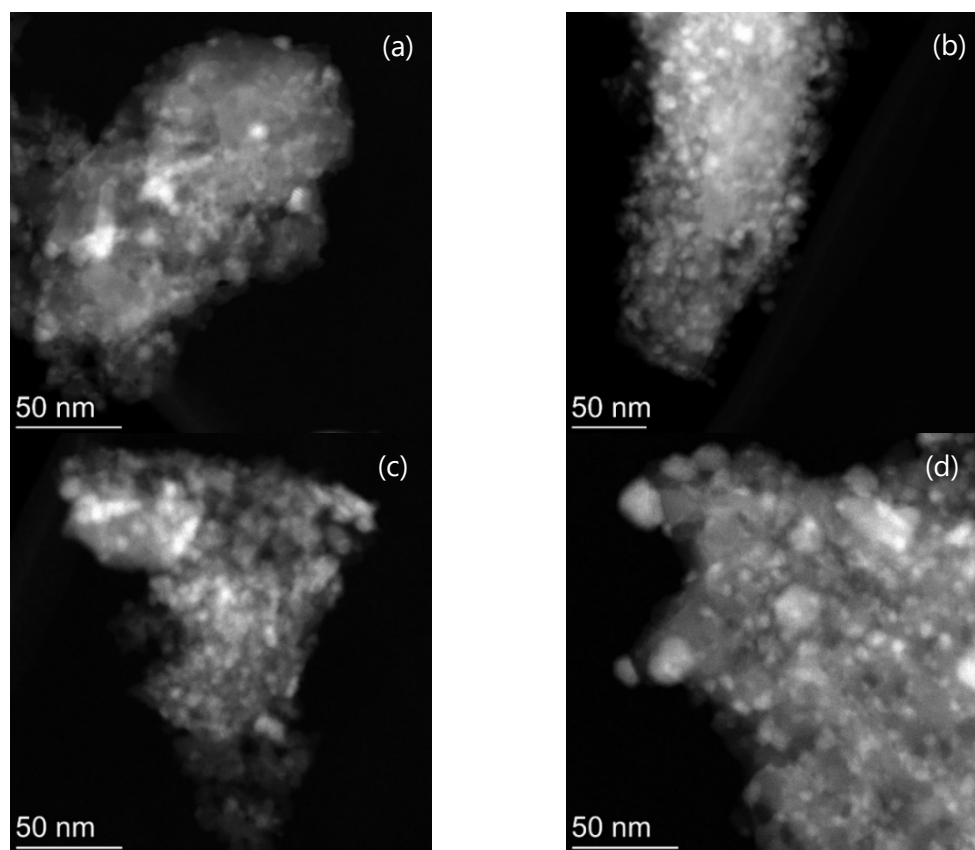


Figura 3.8. Micrografías TEM de los catalizadores tras su reducción: (a) TU (c5 500 kx STEM HAADF), (b) TU^{1P} (C5 350 KX STEM HAADF), (c) PD (c5 500 kx STEM HAADF) y (d) IP (500kx STEM HAADF).

En las imágenes se observa la dispersión de las partículas de níquel sobre el soporte. Esta técnica permite la estimación del tamaño de las partículas (Tabla 3.7) y por consiguiente su distribución (Figura 3.9).

Tabla 3.7. Tamaño de partícula de Ni en los catalizadores 15 % Ni/La-Al₂O₃ reducidos.

Método	Tamaño de partícula promedio (nm)
TU	8,4 ± 5,1
TU ^{1P}	7,0 ± 3,5
PD	8,2 ± 4,3
IP	8,0 ± 5,3

El tamaño medio de las partículas es inferior en el catalizador preparado por el método TU^{1P}. Entre los tres métodos restantes se dan pequeñas diferencias.

Esto se puede observar mejor al analizar la distribución de tamaño de las partículas. Todos los catalizadores dan lugar a una distribución monomodal, con el catalizador TU^{1P} el máximo se sitúa a valores menores, y es de menor amplitud. En los catalizadores TU, PD e IP la distribución es más amplia y de menor intensidad. La intensidad del PD es mayor, y, la del TU e IP son similares.

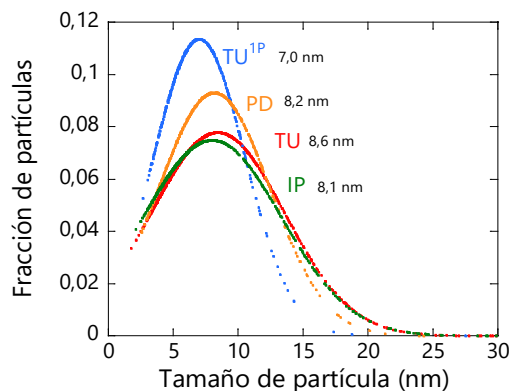


Figura 3.8. Distribución de tamaño de partícula de Ni en los catalizadores 15 % Ni-La-Al₂O₃ preparados por diferentes métodos.

3.1.2. Test de actividad catalítica

En este apartado se evalúa la actividad de los catalizadores en la reacción de Sabatier tras el tratamiento de reducción estándar descrito en el apartado 2.4. En la Figura 3.10 se muestran los resultados del test realizado a los catalizadores 15 % Ni/Al₂O₃ preparados por los diferentes métodos, y, en la Figura 3.11 el realizado a los catalizadores 15 % Ni/La-Al₂O₃.

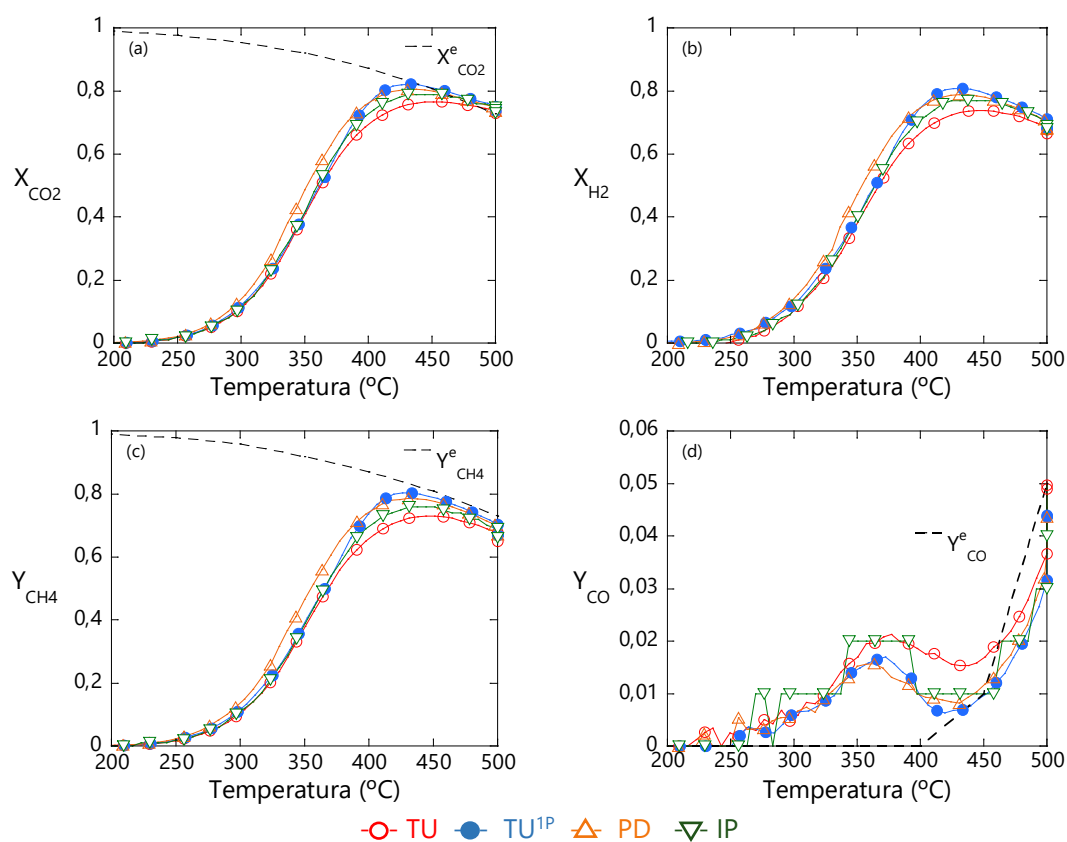


Figura 3.10. Resultados de actividad catalítica de los catalizadores 15 % Ni/Al₂O₃: (a) conversión de CO₂, (b) conversión de H₂, (c) rendimiento a CH₄ y (d) rendimiento a CO frente a la temperatura de reacción.

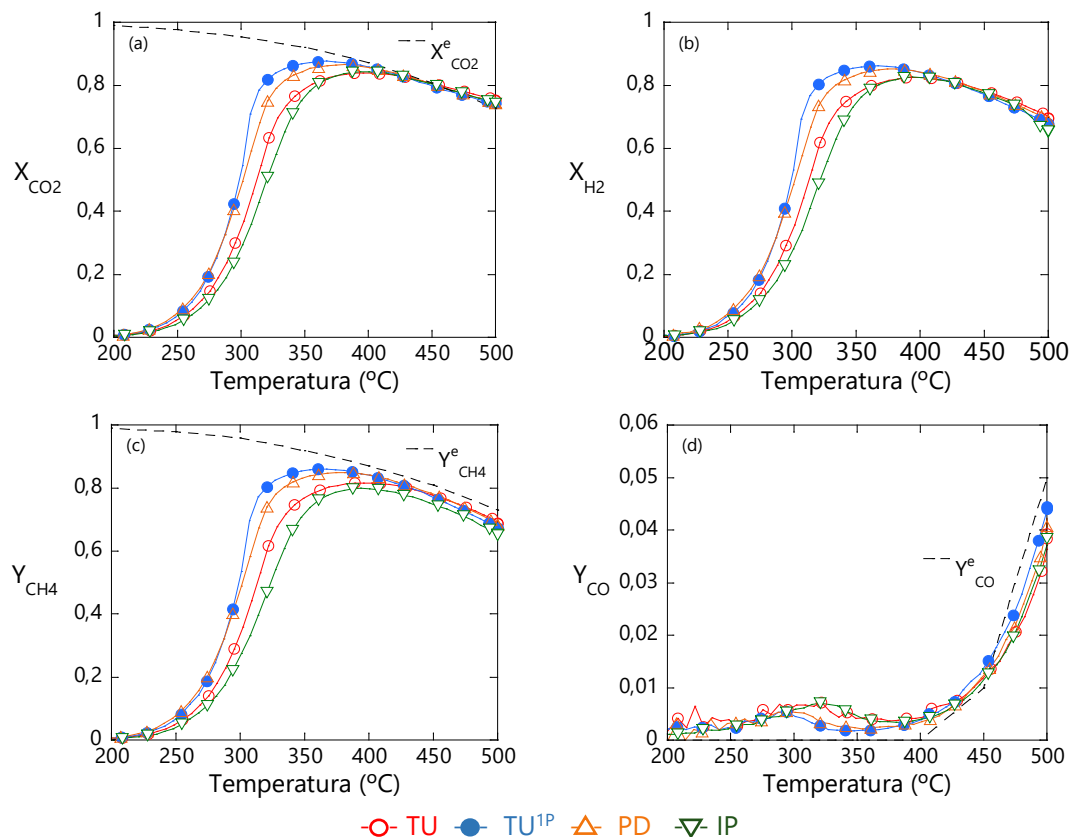


Figura 3.11. Test de actividad catalítica de los catalizadores 15 % Ni/La-Al₂O₃: (a) conversión de CO₂, (b) conversión de H₂, (c) rendimiento a CH₄ y (d) rendimiento a CO frente a la temperatura de reacción.

En estas figuras se observa que la conversión empieza a aumentar a partir de 225 °C (a), generándose metano (c) y monóxido de carbono (d). La conversión de CO₂ e H₂, y el rendimiento a CH₄ llegan hasta un máximo, donde empiezan a disminuir debido a la termodinámica de la reacción. El rendimiento a CO en cambio, aumenta hasta alcanzar el valor máximo a 500 °C. La posición de las curvas se ve influenciada por el método por el que se prepara el catalizador.

En las Tablas 3.8 y 3.9 se recogen diferentes datos obtenidos del análisis de los catalizadores.

Tabla 3.8. Datos obtenidos del test de actividad de los catalizadores 15 % Ni/Al₂O₃ en la reacción de Sabatier.

Método preparación	TU	TU ^{1P}	PD	IP
T ₁₀ (°C)	298	296	289	292
T ₅₀ (°C)	365	362	351	360
X _{CO₂} ^{máx} (%)	77	82	81	79
T _{XCO₂} ^{máx} (°C)	451	433	438	438
T _{CH₄} ^{máx} (°C)	447	396	431	438
Y _{CH₄} ^{máx} (%)	73	80	79	76
CH ₄ ^{máx} (mL/min g _{Cat.})	129	142	139	135
Y _{CO} ^{CO₂máx} (%)	2	1	1	1
Y _{CO} ^{máx} (%)	5	4	5	5

Los resultados catalíticos muestran que el método de preparación influye en las propiedades catalíticas del catalizador. Aunque con el catalizador 15 % Ni/Al₂O₃ estas diferencias no son tan marcadas, siendo muy parecidos los datos obtenidos con PD y TU^{1P}. Además, el rendimiento a CO se mantiene, ya que el valor máximo a 500 °C es 4-5 %.

Tabla 3.9. Datos obtenidos del test de actividad de los catalizadores 15 % Ni/La-Al₂O₃ en la reacción de Sabatier.

Método preparación	TU	TU ^{1P}	PD	IP
T ₁₀ (°C)	267	256	255	270
T ₅₀ (°C)	311	298	301	319
X _{CO₂} ^{máx} (%)	84	88	87	84
T _{XCO₂} ^{máx} (°C)	396	367	381	394
T _{CH₄} ^{máx} (°C)	396	367	375	394
Y _{CH₄} ^{máx} (%)	82	86	85	80
CH ₄ ^{máx} (mL/min g _{Cat.})	150	154	151	144
Y _{CO} ^{CO₂máx} (%)	0	0	0	0
Y _{CO} ^{máx} (%)	4	4	4	4

Estas diferencias se hacen más notables con el catalizador 15 % Ni/La-Al₂O₃ (Tabla 3.9). El CO₂ que se consigue convertir en CH₄ aumenta con el TU^{1P} y la temperatura necesaria disminuye. Inicialmente, a bajas temperaturas, el catalizador PD da lugar a conversiones similares al TU^{1P}, pero con el aumento de la temperatura su actividad es

ligeramente inferior. Finalmente, los catalizadores TU e IP son los que muestran menor actividad.

La influencia de la modificación del soporte se muestra en las Figuras 3.12 y 3.13.

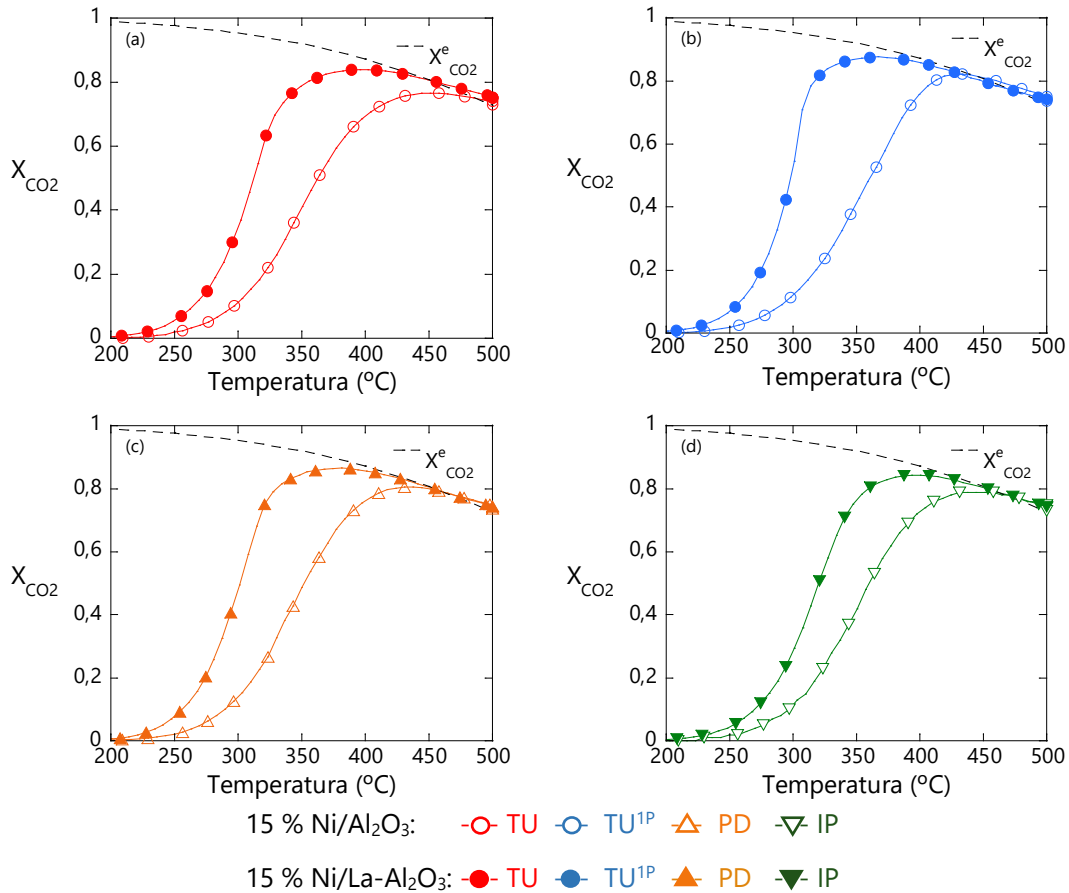


Figura 3.12 Conversión de CO₂ de los catalizadores 15 % Ni/Al₂O₃ y 15 % Ni/La-Al₂O₃ preparados por los métodos: (a) TU, (b) TU^{1P}, (c) PD e (d) IP.

La conversión, obtenida por los catalizadores preparados por todos los métodos estudiados, presenta una clara mejora cuando el catalizador es soportado en alúmina modificada con lantano. La curva se desplaza hacia temperaturas inferiores en los 4 casos.

Además, este aumento de la conversión tiene lugar sin el aumento del rendimiento a CO. Como se puede observar en la Figura 3.13, se obtiene una disminución de la producción CO entre 300 y 425 °C aproximadamente.

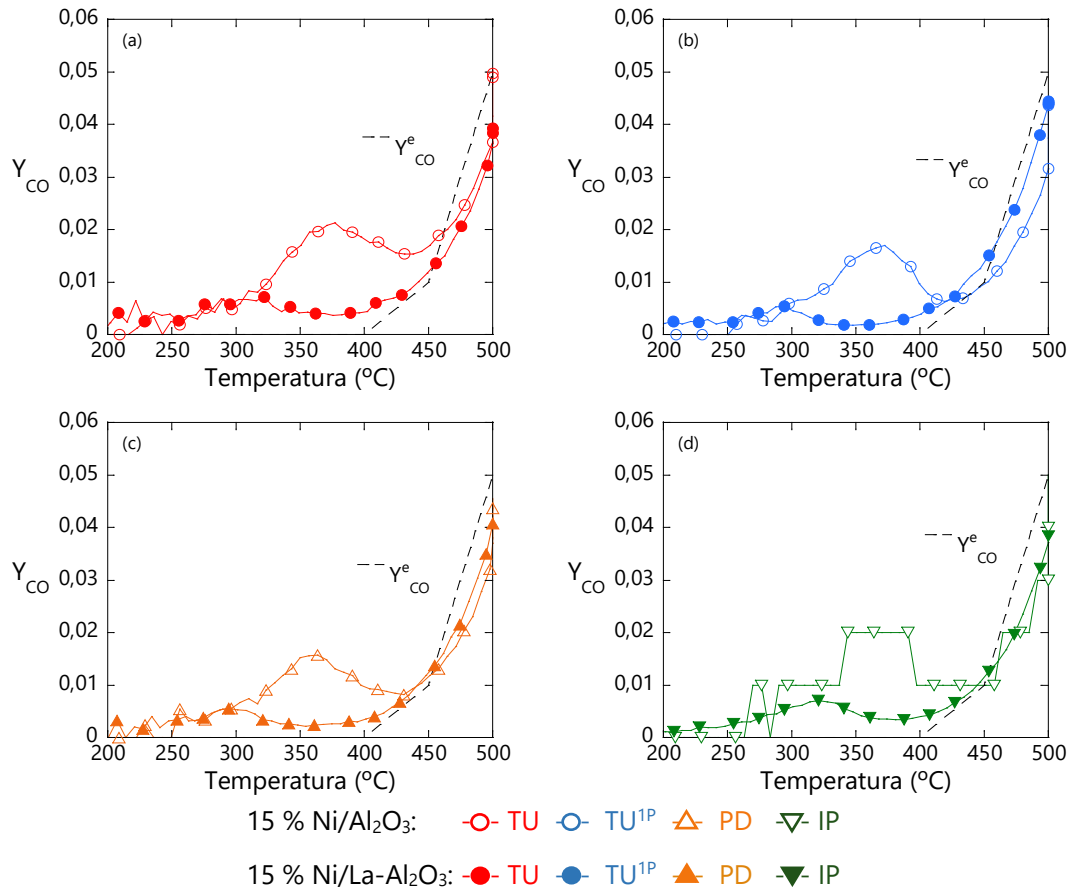


Figura 3.13 Rendimiento a CO de los catalizadores 15 % Ni/Al₂O₃ y 15 % Ni/La-Al₂O₃ preparados por los métodos: (a) TU, (b) TU^{1P}, (c) PD e (d) IP.

3.2. Fase activa

Como se ha observado en el apartado anterior, el método todo-en-uno es un método versátil y sencillo que permite la obtención de catalizadores que dan lugar a una buena actividad catalítica, similar a la obtenida con catalizadores preparados mediante otros métodos de mayor complejidad, como son el proceso de precipitación-depósito o impregnación seca.

Este método de preparación está basado en la preparación de una suspensión para la obtención de catalizadores estructurados mediante el método *washcoating*. Esta suspensión, formada por el soporte y la sal precursora junto a otros aditivos, permite el recubrimiento de sustratos estructurados y la preparación del catalizador en una sola etapa. Además, se pueden obtener catalizadores en polvo mediante el secado y la calcinación de la misma.

Debido a las múltiples ventajas que aporta este método, fue el seleccionado para el estudio de las modificaciones realizadas al catalizador. En los catalizadores heterogéneos, además del soporte, la fase activa tiene una gran relevancia en sus propiedades catalíticas. Para la obtención de un catalizador activo selectivo y estable es preciso hacer una buena elección del metal, así como el porcentaje en el que está presente en el catalizador, y la posibilidad de usar promotores para mejorar alguna de las propiedades del mismo. A continuación, se analizan los tres casos con mayor detenimiento.

3.2.1. Metal

En la reacción de metanación de CO_2 se han utilizado como fase activa de catalizadores heterogéneos principalmente metales de los grupos 8-11 [2] debido a su gran influencia en la actividad y la selectividad. El cobalto y el níquel han sido metales que han proporcionado al catalizador una buena actividad en diversos estudios [3]. Por ello, en este estudio se comparan catalizadores de níquel y cobalto, 15 % Co y 15 % Ni. Estos se prepararon siguiendo la composición de la Tabla 3.10, dando lugar a 4 catalizadores. Por un lado, el 15 % Co/La- Al_2O_3 y el 15 % Ni/La- Al_2O_3 , y, por otro, el 15 % Co/La- Al_2O_3 ^{1P} y el 15 % Ni/La- Al_2O_3 ^{1P}, que incluyen PVA como aditivo.

Tabla 3.10. Descripción de la composición de las suspensiones y de los catalizadores finales obtenidos por secado y calcinación de las mismas.

Catalizador	15 % Co /La-Al ₂ O ₃	15 % Co /La-Al ₂ O ₃ ^{1P}
	15 % Ni /La-Al ₂ O ₃	15 % Ni /La-Al ₂ O ₃ ^{1P}
Suspensión		
Sal precursora (%)		
(Ni(NO ₃) ₂ ·6H ₂ O)		
o	6,5	6,5
(Co(NO ₃) ₂ ·6H ₂ O)		
Soporte (La-Al ₂ O ₃) (%)	7,0	6,9
Agua (%)	85,4	84,6
Alúmina coloidal (%)	1,1	1,0
Poli(vinil alcohol) (PVA) (%)	0,0	1,0
Catalizador en polvo: seco y calcinado		
Fase activa nominal(%)	15	15

A continuación, se recogen los resultados de caracterización y del test de actividad obtenidos para los 4 catalizadores descritos.

3.2.1.1. Caracterización

3.2.1.1.1. Fisisorción de N₂

Las propiedades texturales del soporte La-Al₂O₃ y de los catalizadores soportados en el mismo, 15 % Co/La-Al₂O₃, 15 % Co/La-Al₂O₃^{1P}, 15 % Ni/La-Al₂O₃ y 15 % Ni/La-Al₂O₃^{1P} se han estudiado por fisisorción de N₂. Las isothermas de adsorción-desorción obtenidas se representan en la Figura 3.14. Todas ellas son características de sólidos mesoporosos (Tipo IV).

En la Figura 3.14 (a) se observa como el volumen de N₂ adsorbido en ambos catalizadores es inferior al que adsorbe el soporte. Sin embargo, en la Figura 3.14 (b), la adsorción en los catalizadores se diferencia del soporte solo al llegar a presiones relativas medias-altas.

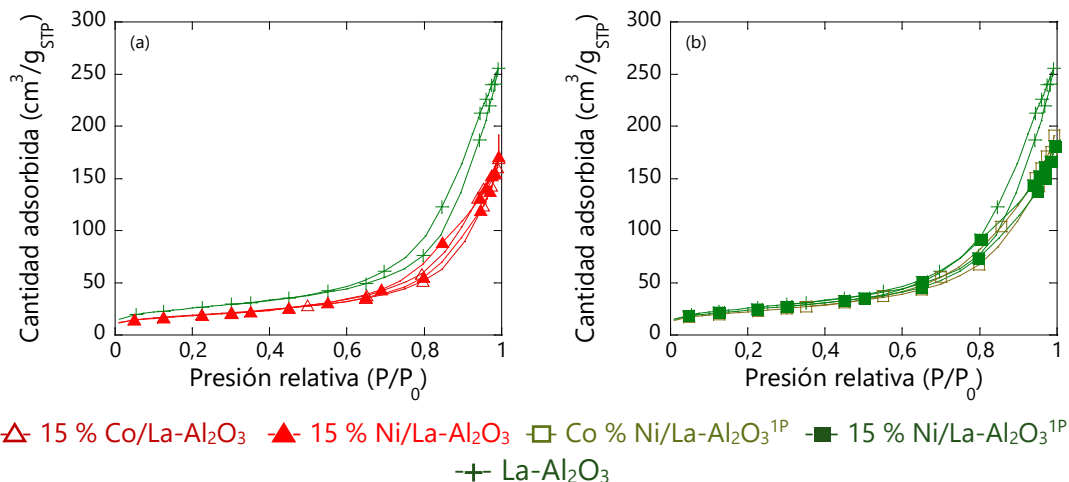


Figura 3.14. Representación de las isothermas obtenidas por fisisorción de H₂ del soporte La-Al₂O₃, y de los catalizadores: (a) 15 % Co/La-Al₂O₃ y 15 % Ni/La-Al₂O₃, y (b) 15 % Co/La-Al₂O₃^{1P} y 15 % Ni/La-Al₂O₃^{1P}.

A partir de los datos obtenidos de este análisis, se calculan diferentes datos que se recogen en la Tabla 3.11.

Tabla 3.11. Propiedades texturales de los soportes y los catalizadores.

Muestras	S _{BET} (m ² /g _{Cat.})	V _p (cm ³ /g _{Cat.})	d _p (nm)
La-Al ₂ O ₃	91	0,39	17
15 % Co/La-Al ₂ O ₃	67	0,30	16
15 % Ni/La-Al ₂ O ₃	67	0,27	16
15 % Co/La-Al ₂ O ₃ ^{1P}	79	0,30	15
15 % Ni/La-Al ₂ O ₃ ^{1P}	82	0,28	14

El uso del soporte en la preparación de los 4 catalizadores da lugar a la disminución de la superficie específica, el volumen de poro y el diámetro de poro. Sin embargo, el cambio de la fase activa en los catalizadores, no da lugar a cambios significativos en las propiedades texturales.

En la Figura 3.15 se representa la distribución de los tamaños de poro obtenida de la aplicación del método BJH a los datos de desorción obtenidos.

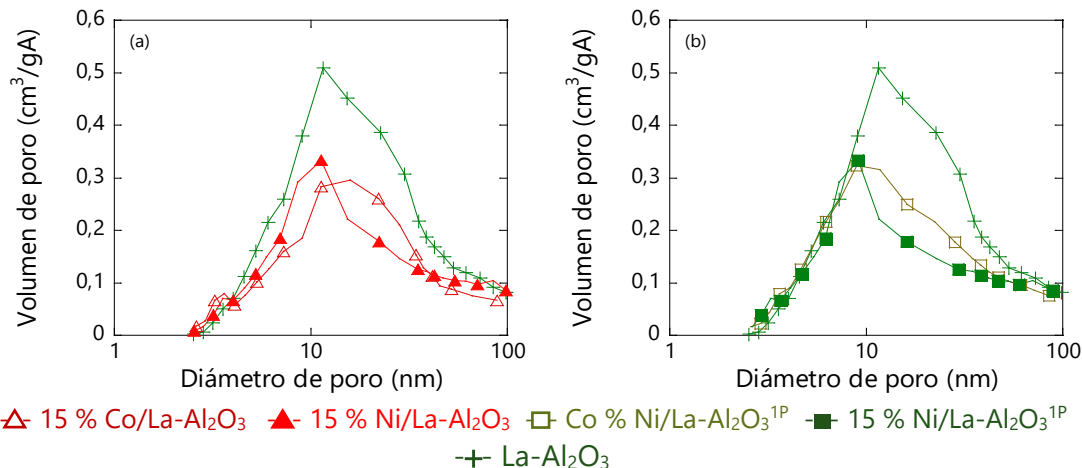


Figura 3.15. Distribución de tamaño de poro obtenido por fisiorción de H₂ del soporte Al₂O₃, y de los catalizadores: (a) 15 % Co/La-Al₂O₃ y 15 % Ni/La-Al₂O₃, y (b) 15 % Co/La-Al₂O₃^{1P} y 15 % Ni/La-Al₂O₃^{1P}.

La forma de la distribución es similar en todos los casos, dando lugar a un máximo cuyo valor está en torno a los 10 nm. El pico es menos intenso en los catalizadores que en el soporte. Aunque el máximo coincide, los catalizadores de cobalto muestran una distribución ligeramente más ancha.

3.2.1.1.2. Quimisorción de CO e H₂

Se ha realizado la quimisorción de CO sobre los 4 catalizadores. Además, se ha realizado la medida también con H₂ como molécula sonda, empleado habitualmente para muestras de cobalto. Con ello se obtiene información de la fase activa tal como la superficie metálica, la dispersión, la reducibilidad y el tamaño de partícula. En la Tablas 3.12 se muestran los datos calculados a partir del análisis. Para la obtención de los resultados con los catalizadores de Co se considera la quimisorción total, la reversible y la irreversible tal y como sugiere Bartholomew [4].

Cuando la fase activa es Co, la superficie metálica y la dispersión, medidas por quimisorción de CO, disminuyen de manera notable, y, por tanto, las partículas metálicas son de mayor tamaño. Sin embargo, la reducibilidad del Co es ligeramente superior a la del Ni.

Estas diferencias se hacen menos notables cuando el análisis se realiza con H_2 , aunque la fase metálica sigue quedando más dispersa e los catalizadores de Ni que en los de Co. Sin embargo, los valores de reducibilidad obtenidos se mantienen.

Tabla 3.12. Resultados obtenidos por quimisorción de CO e H_2 de los catalizadores estudiados.

	Muestras	S_{MC} ($m^2/g_{Cat.}$)	S_{MM} ($m^2/g_M.$)	D (%)	D_p (Ni^0) (nm)	R (%)
CO	15 % Co/La- Al_2O_3	4,6	30,9	4,57	19,8	91
	15 % Ni/La- Al_2O_3	14,9	99,5	14,9	5,7	83
	15 % Co/La- $Al_2O_3^{1P}$	8,7	58,3	8,62	9,7	83
	15 % Ni/La- $Al_2O_3^{1P}$	21,6	144,2	21,6	3,6	77
H_2	15 % Co/La- Al_2O_3	5,3	35,5	5,2	17,4	92
	15 % Ni/La- Al_2O_3	6,9	46,1	6,9		83
	15 % Co/La- $Al_2O_3^{1P}$	7,6	50,7	7,5	13,3	83
	15 % Ni/La- $Al_2O_3^{1P}$	10,1	67,1	10,1		79

Analizando la relación entre las superficies metálicas obtenidas en ambos análisis (Tabla 3.13), se puede observar como con los catalizadores basados en cobalto el resultado da lugar a cambios significativos. Por otro lado, en los catalizadores basados en níquel el resultado obtenido varía con una relación de 2.

Tabla 3.13. Relación de la superficie metálica obtenida a partir de la quimisorción de CO e H_2 .

Muestras	$S_{MC}^{CO} / S_{MC}^{H_2}$
15 % Co/La- Al_2O_3	0,9
15 % Ni/La- Al_2O_3	2,2
15 % Co/La- $Al_2O_3^{1P}$	1,1
15 % Ni/La- $Al_2O_3^{1P}$	2,1

3.2.1.1.3. Difracción de Rayos X (DRX)

Los difractogramas de rayos X de los catalizadores se comparan en la Figura 3.16. En ellos está presente la especie $\gamma-Al_2O_3$ (JCPDS 00-029-0063). En los catalizadores de Ni se aprecian la especie NiO (JCPDS 01-073-1519) y la espinela de níquel ($NiAl_2O_4$) (JCPDS 00-010-0339), y en los catalizadores que contienen cobalto, el Co_3O_4 (JCPDS 00-009-0418) y $CoAl_2O_4$ (JCPDS 00-003-0896) (Tabla 3.14).

Tabla 3.14. Posición de los picos característicos de diferentes especies en DRX.

Especie	Posición (2θ)
γ -Al ₂ O ₃	19,6; 31,9; 37,6; 45,8; 60,5
NiO	37,3; 43,4; 63,0
NiAl ₂ O ₄ (espinela)	19,1; 31,4; 37,0; 65,5; 69,0; 77,7
Co ₃ O ₄ (CoO _x ·Co ₂ O ₃)	19,0; 31,2; 36,8; 38,6; 44,8; 55,6 59,3; 65,2; 77,3
CoAl ₂ O ₄	31,3; 36,8; 45,1; 55,7; 59,2; 65,2

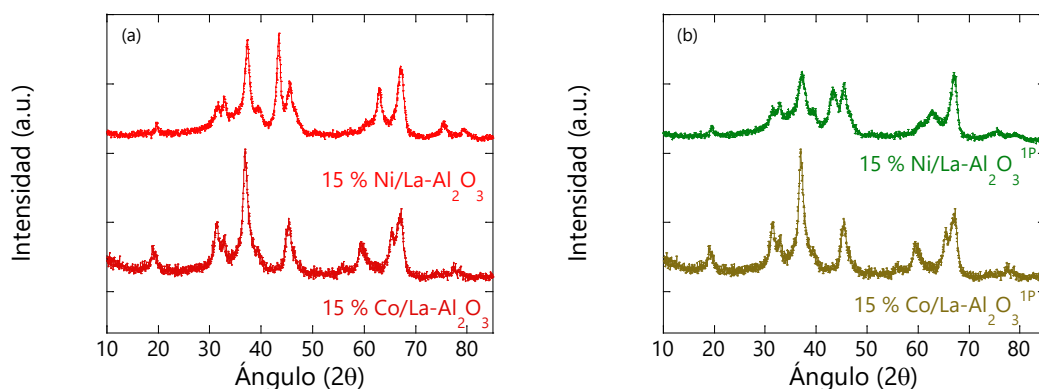


Figura 3.16. Difractograma de Rayos X de los catalizadores: (a) 15 % Co/La-Al₂O₃, 15 % Ni/La-Al₂O₃ y (b) 15 % Co/La-Al₂O₃^{1P}, 15 % Ni/La-Al₂O₃^{1P}.

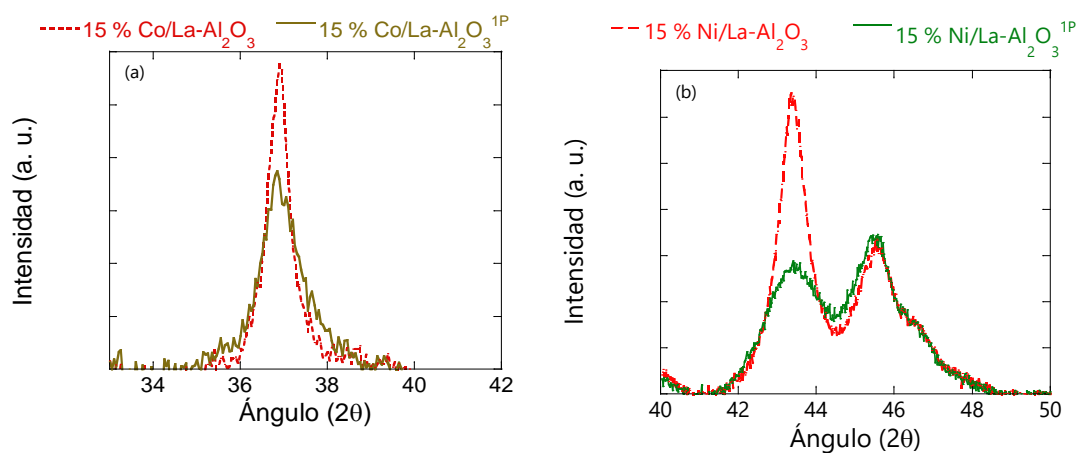


Figura 3.17. Difractograma de Rayos X de los catalizadores (a) 15 % Ni/La-Al₂O₃, 15 % Ni/La-Al₂O₃ y (b) 15 % Co/La-Al₂O₃, 15 % Co/La-Al₂O₃.

En la Figura 3.17 se recogen los difractogramas donde 2θ está entre $32-42^\circ$ para los catalizadores de cobalto, en la izquierda, y entre $40-50^\circ$ en los de níquel, en la derecha. En los de cobalto, se aprecia un pico a $36,9^\circ$ debido al Co_3O_4 , más intenso y algo más estrecho en el caso del 15 % $\text{Co/La-Al}_2\text{O}_3$. Por otro lado, en el caso de los catalizadores de níquel se muestran dos picos. El primero de ellos a $43,4^\circ$ debido al NiO , con mayor intensidad en el 15 % $\text{Ni/La-Al}_2\text{O}_3^{1P}$, y el segundo a $45,8^\circ$ de la $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$.

A partir los valores de los picos correspondientes al Co_3O_4 y NiO , y mediante la aplicación de la ecuación de Scherrer, se calcula el tamaño de cristal del Ni^0 y el Co^0 a los que darán lugar por reducción ideal, cuyos valores se presentan en la Tabla 3.15. Para el cálculo del tamaño del Co^0 se considera que su tamaño es el 75% del que tiene el óxido [5].

Tabla 3.15. Tamaño de cristal de Ni^0 y Co^0 de los catalizadores obtenidos por DRX.

Catalizador	d_{DRX} (nm)
15 % $\text{Co/La-Al}_2\text{O}_3$	8,7
15 % $\text{Ni/La-Al}_2\text{O}_3$	8,5
15 % $\text{Co/La-Al}_2\text{O}_3^{1P}$	5,0
15 % $\text{Ni/La-Al}_2\text{O}_3^{1P}$	5,6

El tamaño de los cristales presentes en los catalizadores de Co es ligeramente mayor que en los catalizadores de Ni. Con las muestras preparadas con PVA sucede a la inversa, pero en ambos casos presentan un tamaño de partícula menor del que se obtiene sin PVA, independientemente del metal dispersado en el soporte.

3.2.1.1.4. Reducción a temperatura programada con H_2 (RTP- H_2)

Los perfiles de RTP- H_2 de los cuatro catalizadores se representan en la Figura 3.18. La forma de las curvas varía en función del metal. En los catalizadores de Co se aprecian a temperaturas inferiores a 400°C picos atribuidos a la reducción del Co_3O_4 en *bulk* ($\text{Co}^{3+} \rightarrow \text{Co}^{2+} \rightarrow \text{Co}^0$), y, entre 400 y 750°C los debidos a la reducción del óxido de cobalto y otras especies de Co con mayor interacción con la alúmina [6, 7]. En el 15 % $\text{Co/La-Al}_2\text{O}_3$ se aprecia un máximo sobre los 380°C (Figura 3.18 (a)), que solapa otros picos a mayores temperaturas, a 500 y 700°C aproximadamente. Además, se intuyen un pico poco intenso a 300°C y otro a 800°C . En la derecha (Figura 3.18 (b)), sin embargo, se diferencian con mayor claridad dos picos intensos sobre 345 y 670°C , así

como otros de intensidad menor a 300 y 800 °C. Este último más intenso que en el caso de la izquierda.

Con los catalizadores basados en Ni la curva es diferente. En ambos casos, se aprecia un pico de muy baja intensidad a 300 °C seguido de un hombro de intensidad algo superior a 400 °C. Se aprecia un pico a 550-587 °C que podría solapar un pico a mayor temperatura, sobre los 800 °C.

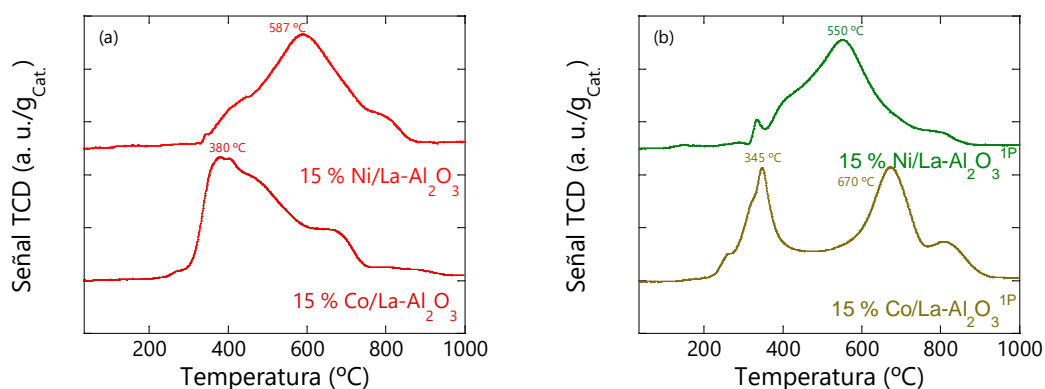
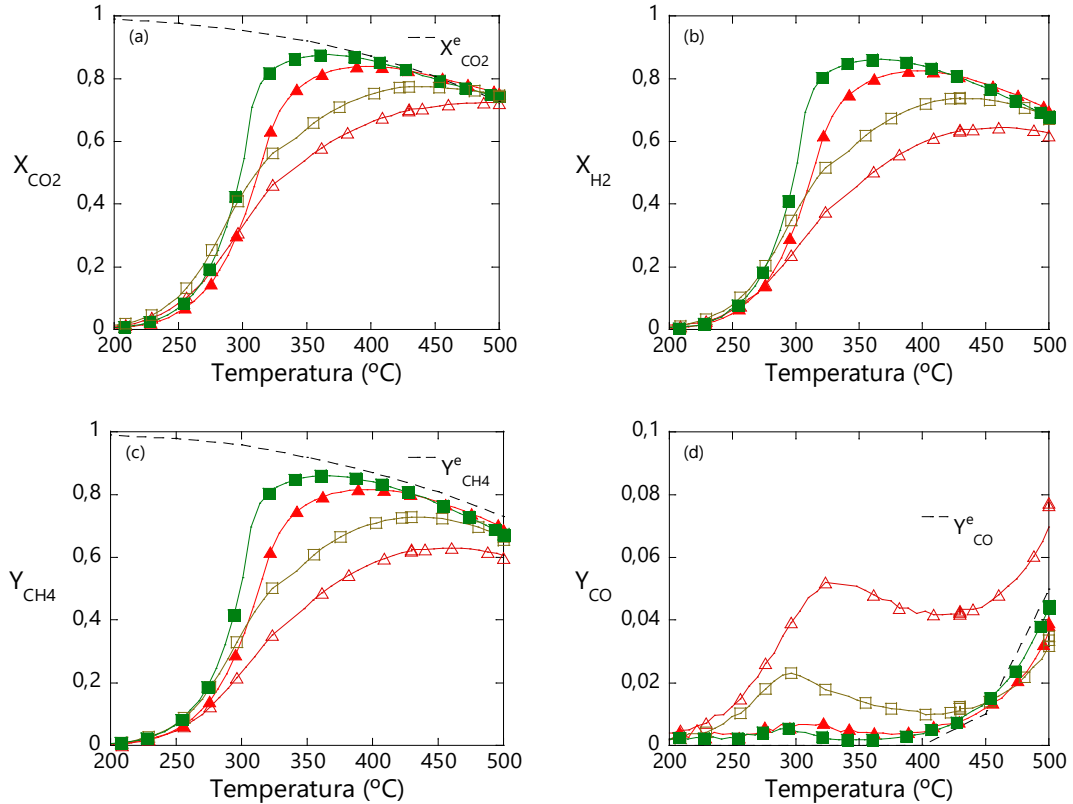


Figura 3.18. Perfiles de RTP-H₂ de los catalizadores: (a) 15 % Co/La-Al₂O₃, 15 % Ni/La-Al₂O₃ y (b) 15 % Co/La-Al₂O₃^{1P}, 15 % Ni/La-Al₂O₃^{1P}.

3.2.1.2. Test de actividad catalítica

En la Figura 3.19 se muestran los resultados del test de actividad catalítica en la reacción de Sabatier.

Los catalizadores de Ni muestran una mayor actividad que los de Co. Los catalizadores de cobalto presentan un comportamiento similar en la curva de ignición hasta 300 °C. A partir de esa temperatura, la conversión de CO₂ e H₂, y, el rendimiento a CH₄, son netamente superiores con el Ni. En este caso, el rendimiento a CO difiere en mayor medida entre los 225 y los 450 °C, dando lugar a un pico de CO a menos de 350°C con el catalizador de Co. Posteriormente, a temperaturas superiores, en ambos catalizadores el Y_{CO} llega a valores similares.



\triangle 15 % Co/La-Al₂O₃ \blacktriangle 15 % Ni/La-Al₂O₃ \square Co % Ni/La-Al₂O₃^{1P} \blacksquare 15 % Ni/La-Al₂O₃^{1P}
Figura 3.19. Test de actividad catalítica de los catalizadores: (a) conversión de CO₂, (b) conversión de H₂, (c) rendimiento a CH₄ y (d) rendimiento a CO, frente a la temperatura de reacción.

Analizando los resultados de actividad recogidos en la de la Tabla 3.16, aunque inicialmente la T_{10} es inferior con los catalizadores basados en Co, para que estos logren alcanzar el 50 % de conversión la temperatura es mayor. Además, sus conversiones máximas son menores y la temperatura necesaria para alcanzarlas son superiores que con los catalizadores de Ni.

Respecto al metano generado durante la reacción, sigue la misma tendencia que la conversión de CO₂. La productividad máxima de metano es menor con el Co y requiere una temperatura superior.

Por otro lado, comparando los valores del rendimiento a CO, se observa que los catalizadores de Co producen 3-6 % de CO, mientras que los de níquel no llegan al 1 % cuando la conversión de CO₂ se maximiza. El valor de $Y_{CO}^{m\acute{a}x}$ se da a 500 °C con todos

los catalizadores (3.13 y 3.14 (d)) y es superior con el catalizador 15 % Co/La-Al₂O₃, ya que llega hasta el 8 %.

Tabla 3.16. Datos obtenidos del test de actividad de los catalizadores en la reacción de metanación de CO₂.

Catalizador	15 % Co	15 % Ni	15 % Co	15 % Ni
	La-Al ₂ O ₃	La-Al ₂ O ₃	La-Al ₂ O ₃ ^{1P}	La-Al ₂ O ₃ ^{1P}
T ₁₀ (°C)	252	267	249	256
T ₅₀ (°C)	328	311	309	298
X _{CO₂} ^{máx} (%)	73	84	76	88
T _{X_{CO₂}^{máx}} (°C)	500	396	430	367
T _{CH₄} ^{máx} (°C)	461	426	430	367
Y _{CH₄} ^{máx} (%)	63	82	73	86
CH ₄ ^{máx} (mL/min g _{Cat.})	111	150	128	153
Y _{CO} ^{CO₂máx} (%)	2	0	1	0
Y _{CO} ^{máx} (%)	8	4	4	4

3.2.2. Cantidad de metal

El níquel es uno de los metales más estudiados en catalizadores para la metanación de CO₂ debido al bajo coste y la buena actividad que muestra [8], y, además, mejor que el Co como se acaba de ver. Pero, es importante seleccionar el contenido de fase activa adecuado. En este apartado se preparan catalizadores de Ni soportados en La-Al₂O₃ empleando el método todo-en-uno con diferentes contenidos de Ni. La composición de la suspensión de partida se recoge en la Tabla 3.17. Esta suspensión se seca y se calcina en las condiciones descritas en el método todo-en-uno.

Tabla 3.17. Descripción de la composición de las suspensiones y de los catalizadores finales obtenidos por secado y calcinación de las mismas.

Catalizador	Sal precursora (Ni(NO ₃) ₂ ·6H ₂ O) (%)	Soporte (La-Al ₂ O ₃) (%)	Agua (%)	Alúmina coloidal (%)
4 % Ni/La-Al ₂ O ₃	1,7	11,8	85,4	1,1
9 % Ni/La-Al ₂ O ₃	3,9	9,6	85,4	1,1
13 % Ni/La-Al ₂ O ₃	5,6	7,9	85,4	1,1
15 % Ni/La-Al ₂ O ₃	6,5	7,0	85,4	1,1
17 % Ni/La-Al ₂ O ₃	7,4	6,1	85,4	1,1

A continuación, se recogen los resultados de caracterización y del test de actividad obtenidos de catalizadores descritos.

3.2.2.1. Caracterización

3.2.2.1.1. Fisorción de N₂

Las propiedades texturales de los catalizadores y del soporte con el que se preparan, han sido estudiadas por fisorción de N₂. En la Figura 3.20 (a) se representan las isotermas de adsorción-desorción obtenidas. Todas ellas son de tipo IV, características de sólidos mesoporosos.

Todas las isotermas presentan la misma forma. El volumen adsorbido aumenta progresivamente con el aumento de la presión relativa en la adsorción. Cuando la presión relativa toma un valor de aproximadamente 0,7, el volumen adsorbido aumenta de manera más pronunciada hasta alcanzar un máximo. Este máximo es diferente en cada caso, siendo el soporte el que muestra un valor superior. Entre los catalizadores, mayores porcentajes de fase activa implican que la cantidad adsorbida máxima disminuya.

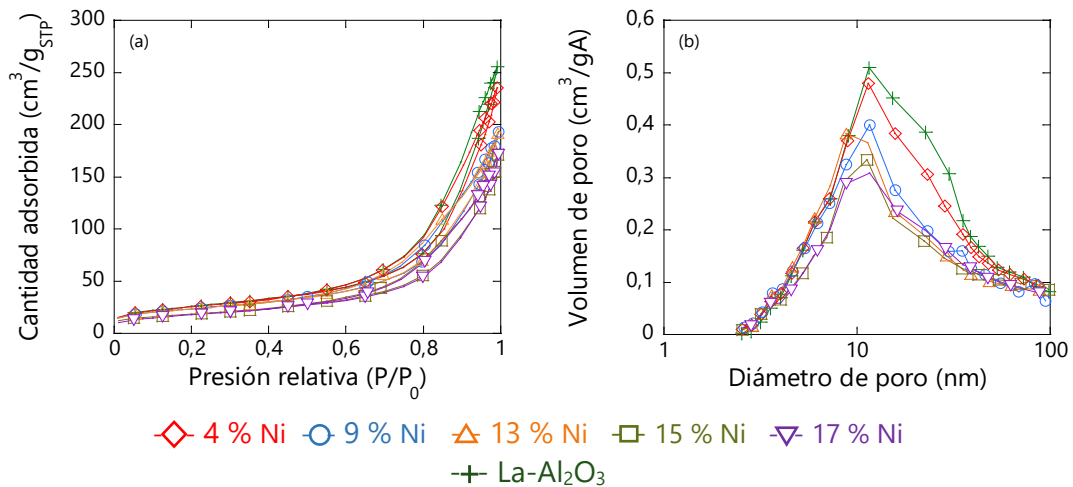


Figura 3.20. (a) Representación de las isotermas obtenidas por fisorción de N₂ y (b) distribuciones de tamaño de poro obtenidos por fisorción de N₂ del soporte (La-Al₂O₃) y los catalizadores con diferentes porcentajes de Ni.

El la Figura 3.20 (b) se representa la distribución de los tamaños de poro obtenida por del método BJH con los datos de desorción. La forma de la distribución es similar en todos los casos. La distribución da lugar a un máximo cuyo valor está en torno a los 10 nm. La intensidad del pico decrece con la incorporación y aumento del níquel.

A partir de los datos obtenidos de este análisis se calculan diferentes datos que se recogen en la Tabla 3.18, como la superficie específica, volumen de poro y el diámetro de poro.

La superficie específica del soporte en el que se basan los catalizadores es de 91,2 $m^2/g_{Cat.}$. La incorporación del metal implica una disminución en la superficie. Por ello, al aumentar el porcentaje de níquel, S_{BET} disminuye de forma gradual. En el caso del diámetro equivalente de los poros, en todos los casos hay un ligero descenso del soporte al catalizador.

Tabla 3.18. Propiedades texturales de los soportes y los catalizadores.

Muestras	S_{BET} ($m^2/g_{Cat.}$)	V_p ($cm^3/g_{Cat.}$)	d_p (nm)
<i>La-Al₂O₃</i>	91	0,39	17
4 % Ni /La-Al ₂ O ₃	90	0,36	16
9 % Ni /La-Al ₂ O ₃	83	0,30	15
13 % Ni /La-Al ₂ O ₃	82	0,30	15
15 % Ni /La-Al ₂ O ₃	67	0,27	16
17 % Ni /La-Al ₂ O ₃	64	0,27	17

3.2.2.1.2. Quimisorción de CO

En la Tabla 3.19 se muestran los valores calculados a partir de los datos de adsorción de CO obtenidos.

La superficie metálica por gramo de catalizador aumenta hasta llegar al 13 % de níquel. Un incremento adicional da lugar a una ligera disminución. Sin embargo, el aumento del níquel implica una disminución en la superficie metálica por gramo de metal en todos los casos, así como de la dispersión, mientras que el tamaño de cristal es mayor. La reducibilidad de los catalizadores varía poco, entre el 67 y el 83 %.

Tabla 3.19. Resultados obtenidos por quimisorción de CO de los catalizadores estudiados.

Muestras	S_{MC} (m ² /g _{Cat.})	S_{MM} (m ² /g _{M.})	D (%)	D_p (Ni ⁰) (nm)	R (%)
4 % Ni /La-Al ₂ O ₃	6,4	160,2	24,1	2,8	67
9 % Ni /La-Al ₂ O ₃	11,8	130,9	19,7	3,6	70
13 % Ni /La-Al ₂ O ₃	15,0	115,4	17,3	4,6	78
15 % Ni /La-Al ₂ O ₃	14,9	99,5	14,9	5,7	83
17 % Ni /La-Al ₂ O ₃	13,5	79,2	11,9	6,5	77

3.2.2.1.3. Difracción de Rayos X (DRX)

Los difractogramas de rayos X de los catalizadores se muestran en la Figura 3.21. En ellos, se confirma la presencia de diferentes especies, la γ -Al₂O₃ (JCPDS 00-029-0063), el NiO (JCPDS 01-073-1519) y la espinela de níquel (NiAl₂O₄) (JCPDS 00-010-0339), cuyas posiciones recogen en la Tabla 3.20.

Tabla 3.20. Posición de los picos característicos de diferentes especies en Rayos X.

Especie	Posición (2 θ)
γ -Al ₂ O ₃	19,6; 31,9; 37,6; 45,8; 60,5
NiO	37,3; 43,4; 63,0
NiAl ₂ O ₄ (espinela)	19,1; 31,4; 37,0; 65,5; 69,0; 77,7

El aumento del porcentaje de níquel implica un aumento en la intensidad de los picos correspondientes al NiO. Algunos de ellos no son apreciables con bajos contenidos de Ni (4 %).

En la Figura 3.21 (b) se representan de forma más detallada dos picos, el primero a 43,4 ° debido al NiO, y el segundo a 45,8 ° de la especie Al₂O₃. El pico correspondiente al NiO se hace más intenso al aumentar la cantidad de fase activa.

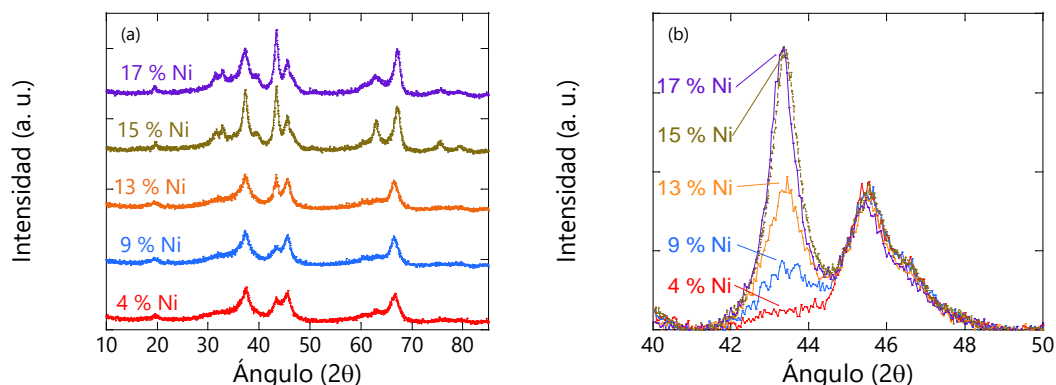


Figura 3.21. Difractograma de Rayos X de los catalizadores Ni/La-Al₂O₃ con diferentes porcentajes de níquel.

A partir de estos dos picos y mediante la aplicación de la ecuación de Scherrer, se calcula el tamaño de cristal del Ni⁰, cuyos valores se presentan en la Tabla 3.21.

Tabla 3.21. Tamaño de cristal de Ni⁰ de los catalizadores obtenidos por DRX.

Catalizador	d _{DRX} (nm)
4 % Ni /La-Al ₂ O ₃	-
9 % Ni /La-Al ₂ O ₃	6,2
13 % Ni /La-Al ₂ O ₃	6,9
15 % Ni /La-Al ₂ O ₃	8,5
17 % Ni /La-Al ₂ O ₃	8,9

El tamaño de cristal de Ni⁰ se hace mayor con el incremento del contenido de Ni. En el catalizador 4 % Ni/ La-Al₂O₃ la débil intensidad de los picos imposibilita el cálculo del tamaño de cristal.

3.2.2.1.4. Reducción a temperatura programada con H₂ (RTP-H₂)

Los perfiles de RTP-H₂ de los cinco catalizadores se representan en la Figura 3.22. Se pueden diferenciar tres zonas. La primera entre 300-400 °C, donde se reducen las especies de menor interacción con el soporte α-NiO. A continuación, entre los 400-700 °C aproximadamente, donde se da la reducción de las especies β-NiO, de interacción media, y, finalmente, en temperaturas comprendidas entre los 700 y 900 °C se reducen las especies con mayor interacción con el soporte, γ-NiO.

Con el aumento del contenido en Ni se forman más especies α -NiO y β -NiO, las más fáciles de reducir, mientras que las γ -NiO se mantienen.

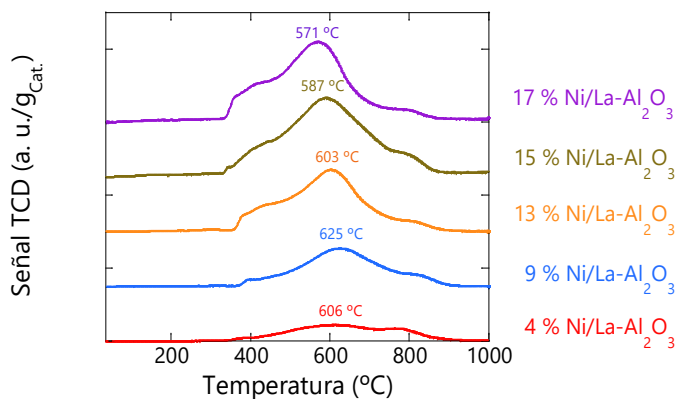


Figura 3.22. Perfiles de RTP-H₂ de los catalizadores con diferentes porcentajes de níquel.

3.2.2.2. Test de actividad

En este apartado se evalúa la actividad de los catalizadores en la reacción de Sabatier. Los test de actividad catalítica de los 5 catalizadores se realizan bajo la misma velocidad espacial por gramo de muestra.

El resultado del test de actividad de los catalizadores se recoge en la Figura 3.23. Se registran la X_{CO_2} , la X_{H_2} , el Y_{CH_4} y el Y_{CO} en función de la temperatura de reacción. La evolución de las conversiones (a y b) y el rendimiento a metano (c) aumentan a partir de los 250 °C hasta llegar a un máximo debido a la termodinámica de la reacción. El rendimiento a CO, sin embargo, aumenta hasta alcanzar un máximo a 500 °C.

El incremento de la fase metálica hasta el 15 % desplaza la curva de ignición a temperaturas inferiores. Sin embargo, con una adición del 2 % más, es decir, con un 17 % de Ni, la conversión disminuye. Entre el 9 y el 17 % de Ni el CO aumenta con la temperatura hasta alcanzar un valor máximo a 500 °C. Con el 4 % el CO aumenta dando lugar a un pico sobre los 370 °C y llega a un valor máximo a los 500 °C.

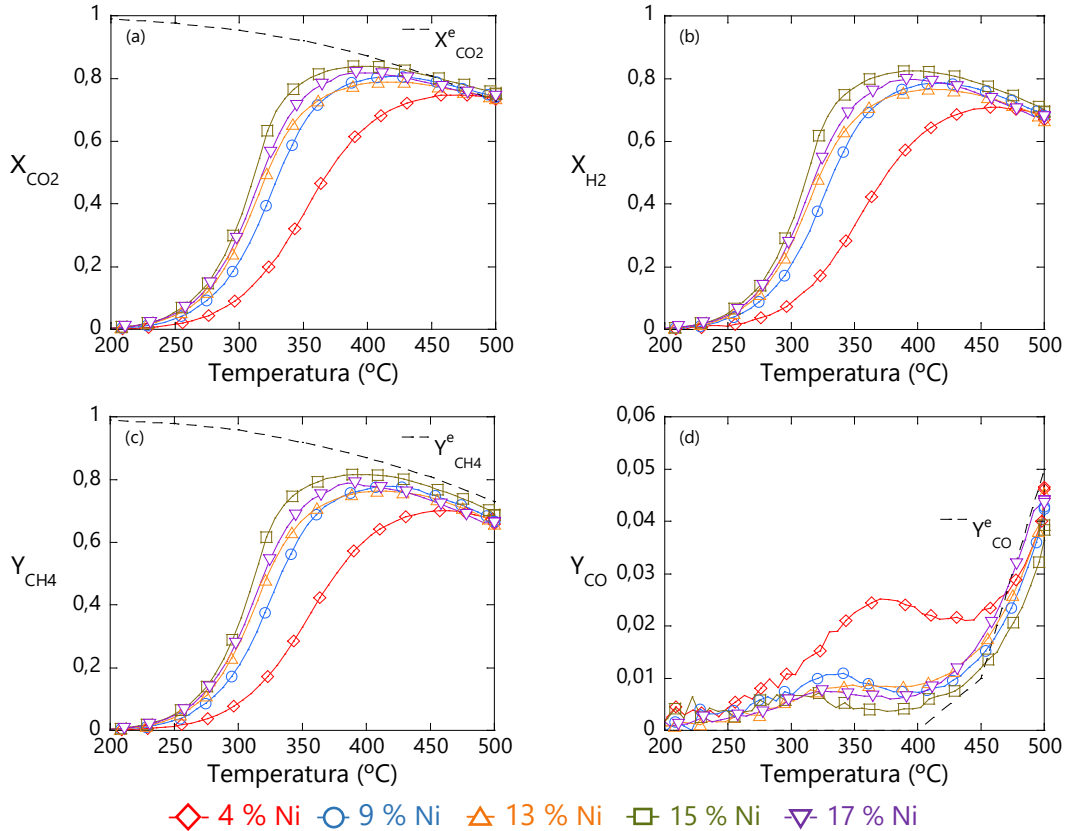


Figura 3.23. Test de actividad catalítica del catalizador Ni/La-Al₂O₃ con diferentes porcentajes de Ni: (a) conversión de CO₂, (b) conversión de H₂, (c) rendimiento a CH₄ y (d) rendimiento a CO, frente a la temperatura de reacción.

En la Tabla 3.22 se recogen valores obtenidos de las curvas de ignición. Con el catalizador 15 % Ni/ La-Al₂O₃ los valores de T₁₀ y T₅₀ disminuyen. Además, con este catalizador se requiere menor temperatura para conseguir una mayor conversión.

Analizado la producción de metano, existe una relación con la conversión del CO₂. Con el 15 % se consigue maximizar la conversión de CO₂ en CH₄ llegando a rendimientos del 82 % y produciendo 150 mL/min g_{Cat.}. Por otro lado, la temperatura necesaria para obtener el mayor rendimiento a metano se logra reducir al aumentar la cantidad de níquel presente en el catalizador.

La producción de CO (Figura 3.23 (d)) disminuye en un rango comprendido entre los 300 y 470 °C cuando se supera el 4 % de níquel. Sin embargo, cuando el catalizador contiene entre el 9 y el 17 % no se ven cambios significativos, como se aprecia

analizando el rendimiento cuando la conversión es máxima. Pero, con todos los catalizadores se alcanza un máximo en el rendimiento a los 500 °C, cuyo valor se sitúa entre el 4 y 5 %.

Tabla 3.22. Datos obtenidos del test de actividad de los catalizadores Ni/La-Al₂O₃ en la reacción de metanación de CO₂.

Ni (%)	4	9	13	15	17
T ₁₀ (°C)	300	277	272	267	269
T ₅₀ (°C)	371	332	323	311	319
X _{CO2} ^{máx} (%)	75	81	79	84	82
T _{XCO2} ^{máx} (°C)	471	421	415	396	398
T _{CH4} ^{máx} (°C)	458	421	415	396	391
Y _{CH4} ^{máx} (%)	70	78	76	82	79
CH ₄ ^{máx} (mL/min g _{Cat.})	125	139	136	150	140
Y _{CO} ^{CO2máx} (%)	3	1	1	0	1
Y _{CO} ^{máx} (%)	5	4	5	4	4

3.2.3. Promotores: Paladio y platino

La incorporación de un promotor puede implicar cambios en las propiedades de los catalizadores. Estos cambios incluyen modificaciones en la movilidad electrónica y modificaciones estructurales, que implican por ejemplo variaciones en la estabilidad térmica y en la dispersión del metal en el soporte. Como se ha mencionado anteriormente, es de vital importancia la elección de las temperaturas necesarias en los procesos en los que intervienen en los catalizadores basados en níquel, ya que tienen tendencia a sinterizar con el aumento de la temperatura, lo que puede generar pérdidas en la actividad. Según Lazar y cols. [9], la adición de pequeñas cantidades de metales nobles como el Pt y el Pd en los catalizadores de níquel, mejoran la dispersión del metal en el soporte y mejoran la reducibilidad de NiO, disminuyendo la temperatura necesaria en la obtención de la fase activada.

En este apartado se muestran los resultados de la modificación de los catalizadores 15 % Ni/La-Al₂O₃ y 15 % Ni/La-Al₂O₃^{1P} (Tabla 3.1) añadiendo paladio y platino, de manera el catalizador final contenga diferentes porcentajes del promotor (0,5-2 %). En la Tabla 3.23 pueden verse las muestras que se han preparado para este estudio.

3.2.3.1. Caracterización

3.2.3.1.1. Fisisorción de N₂

En las Figuras 3.24, 25 y 26 (a) se representan las isotermas de adsorción de N₂ y en las Figuras 3.24, 25 y 26 (b) las distribuciones de los tamaños de poro obtenidas de la aplicación del método BJH a los datos de desorción.

Todas las muestras producen isotermas de tipo IV características de sólidos mesoporosos, con una menor capacidad de adsorción de N₂ que el soporte de partida. La adición del Pd o el Pt no cambia significativamente las isotermas.

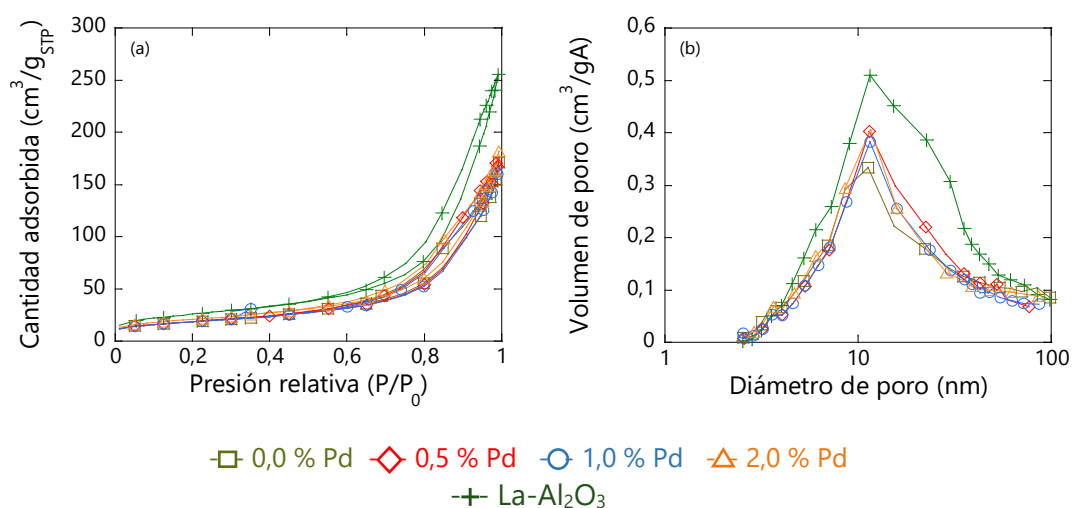


Figura 3.24. (a) Representación de las isotermas obtenidas por fisisorción de N₂ y (b) distribuciones de tamaño de poro obtenidos por fisisorción de N₂ del soporte (La-Al₂O₃) y del catalizador 15 % Ni/La-Al₂O₃ con paladio.

La forma de la distribución obtenida en todos los casos es una curva con un máximo cuyo valor está en torno a los 10 nm. Este máximo es inferior en los catalizadores. Entre ellos, los catalizadores promovidos dan valores de volumen de poro ligeramente superiores.

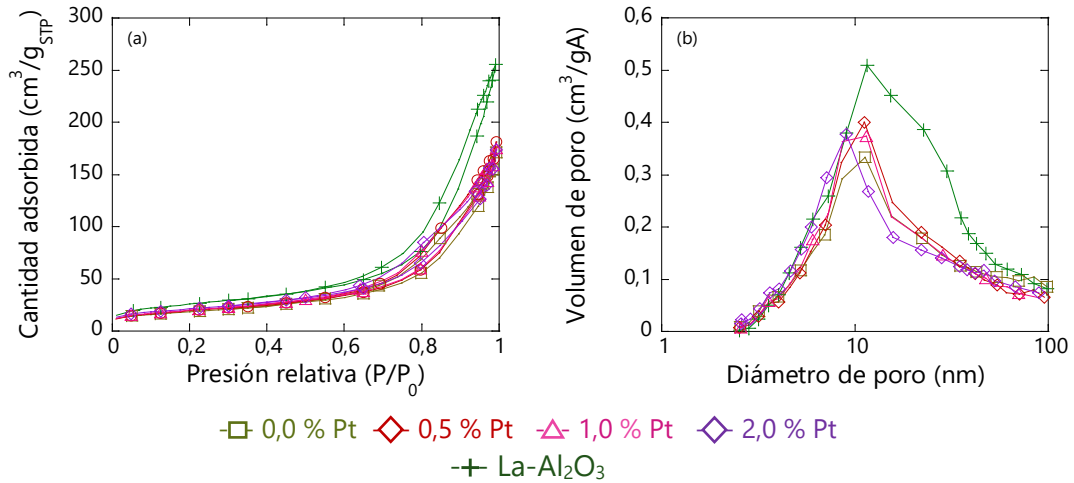


Figura 3.25. (a) Representación de las isothermas obtenidas por fisiorción de N_2 y (b) distribuciones de tamaño de poro obtenidos por fisiorción de N_2 del soporte (La- Al_2O_3) y del catalizador 15 % Ni/La- Al_2O_3 con platino.

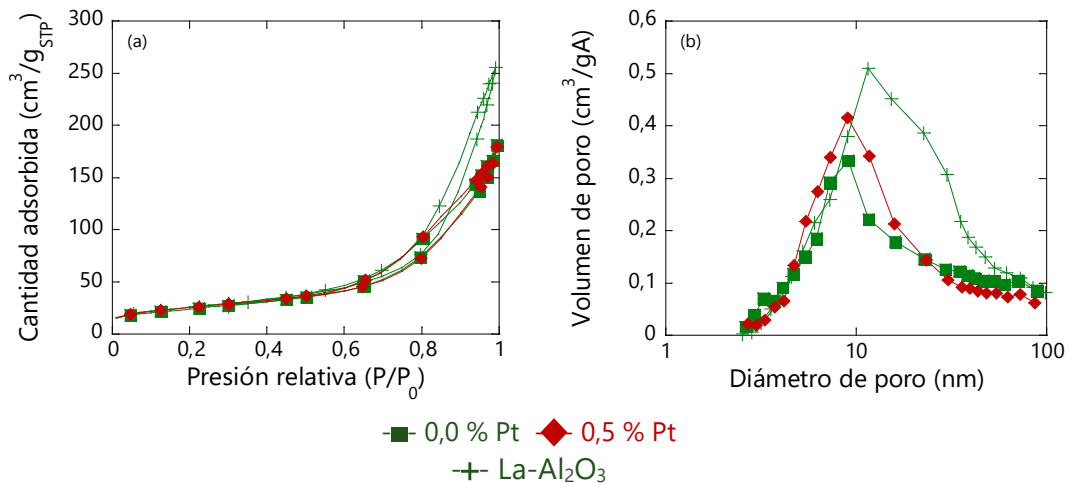


Figura 3.26. (a) Representación de las isothermas obtenidas por fisiorción de N_2 y (b) distribuciones de tamaño de poro obtenidos por fisiorción de N_2 del soporte (La- Al_2O_3) y del catalizador 15 % Ni/La- Al_2O_3 ^{1P} con platino.

A partir de los datos obtenidos de este análisis, se calculan diferentes datos que se recogen en la Tabla 3.23, como la superficie específica, volumen de poro y el diámetro de poro.

Tabla 3.23. Propiedades texturales de los soportes y los catalizadores.

Muestras	S_{BET} (m ² /g _{Cat.})	V_p (cm ³ /g _{Cat.})	d_p (nm)
<i>La-Al₂O₃</i>	97	0,39	17
15 % Ni /La-Al ₂ O ₃	67	0,27	16
15 % Ni-0,5 % Pd/La-Al ₂ O ₃	67	0,28	17
15 % Ni-1,0 % Pd/La-Al ₂ O ₃	67	0,27	16
15 % Ni-2,0 % Pd/La-Al ₂ O ₃	73	0,28	15
15 % Ni-0,5 % Pt/La-Al ₂ O ₃	69	0,28	16
15 % Ni-1,0 % Pt/La-Al ₂ O ₃	68	0,27	16
15 % Ni-2,0 % Pt/La-Al ₂ O ₃	75	0,27	14
15 % Ni/La-Al ₂ O ₃ ^{1P}	82	0,28	14
15 % Ni-0,5 % Pt/La-Al ₂ O ₃ ^{1P}	89	0,28	12

La superficie BET, el volumen y el diámetro de los poros del soporte disminuyen con la adición de la fase activa, pero no se alteran significativamente por la adición de Pt o de Pd.

3.2.3.1.2. Quimisorción de CO

Antes de la quimisorción de CO las muestras se deben reducir en las mismas condiciones que se emplean en reacción (50 mLN/min H₂, 550 °C, 6h 2 °C/min). Algunos catalizadores se analizan también disminuyendo la temperatura de reducción a 450 °C. Los datos calculados a partir de los resultados del análisis de quimisorción de CO de los catalizadores tras su reducción a 550 °C se recogen en las Tablas 3.24 y 3.25.

Tabla 3.24. Resultados obtenidos por quimisorción de CO de la promoción de los catalizadores 15 % Ni/La-Al₂O₃ reducidos a 550 °C.

Pd (%)	Pt (%)	S_{MC} (m ² /g _{Cat.})	S_{MM} (m ² /g _{M.})	D (%)	D_p (Ni ⁰) (nm)	R (%)
0,0	0,0	14,9	99,5	14,9	5,7	83
0,5	-	12,3	81,8	12,3	7,9	92
1,0	-	11,8	78,4	11,8	7,9	92
2,0	-	10,0	66,4	10,0	9,7	94
-	0,5	15,9	106,1	15,9	5,6	89
-	1,0	15,5	103,3	15,5	5,8	89
-	2,0	13,7	90,6	13,7	6,5	87

La adición del Pd implica una disminución de la superficie metálica, y, por tanto, de la dispersión, mientras que la reducibilidad aumenta con la promoción con Pd dando lugar a un incremento en el tamaño de las partículas.

Cuando se promueve el catalizador 15 % Ni /La-Al₂O₃ con platino, la superficie metálica y la dispersión aumentan ligeramente para 0,5 y 1 % de Pt, pero disminuyen claramente para el 2 %. El tamaño de partícula en los catalizadores queda comprendido entre los 5,6 y 6,5 nm, porque la reducibilidad aumenta muy poco.

Cuando al catalizador 15 % Ni/La-Al₂O₃^{1P} se le añade un 0,5 % Pt como promotor (Tabla 3.25), aumenta la reducibilidad del Ni, pero disminuye claramente la superficie metálica, lo que conlleva un aumento del tamaño de partícula de Ni.

Tabla 3.25. Resultados obtenidos por quimisorción de CO de la promoción de los catalizadores 15 % Ni/La-Al₂O₃^{1P}reducidos a 550°C.

Promotor Pt (%)	S _{MC} (m ² /g _{Cat.})	S _{MM} (m ² /g _{M.})	D (%)	D _P (Ni ⁰) (nm)	R (%)
0,0	21,6	144,2	21,6	3,6	77
0,5	18,2	121,0	18,2	4,7	84

Al realizar el análisis de los catalizadores 15 % Ni/La-Al₂O₃ (Tabla 3.26) y 15 % Ni/La-Al₂O₃^{1P} (Tabla 3.27) modificados con los promotores con H₂ en lugar de CO, la tendencia no varía. Además, se confirma que la relación S_{MC}^{CO}/ S_{MC}^{H₂} queda en torno a 2, como ocurre en los catalizadores anteriormente estudiados.

Tabla 3.26. Resultados obtenidos por quimisorción de H₂ de la promoción de los catalizadores 15 % Ni/La-Al₂O₃ reducidos a 550 °C.

Pd (%)	S _{MC} (m ² /g _{Cat.})	S _{MC} ^{CO} / S _{MC} ^{H₂}	Pt (%)	S _{MC} (m ² /g _{Cat.})	S _{MC} ^{CO} / S _{MC} ^{H₂}
0,0	6,9	2,2	0,0	6,9	2,2
0,5	6,8	1,8	0,5	7,5	2,1
1,0	6,3	1,9	1,0	7,8	2,0
2,0	5,1	2,0	2,0	6,9	2,0

Tabla 3.27. Resultados obtenidos por quimisorción de H₂ de la promoción de los catalizadores 15 % Ni/La-Al₂O₃^{1P}reducidos a 550°C.

Promotor Pt (%)	S _{MC} (m ² /g _{Cat.})	S _{MC} ^{CO} / S _{MC} ^{H₂}
0,0	10,1	2,1
0,5	10,4	1,7

En las Tablas 3.28 y 3.29 se recogen los datos calculados a partir de la quimisorción de CO de los catalizadores reducidos a 450 °C.

Tabla 3.28. Resultados obtenidos por quimisorción de CO de la promoción de los catalizadores 15 % Ni/La-Al₂O₃ reducidos a 450 °C.

Pd (%)	Pt (%)	S _{MC} (m ² /g _{Cat.})	S _{MM} (m ² /g _{M.})	D (%)	D _P (Ni ⁰) (nm)	R (%)
0,0	0,0	16,9	112,8	16,9	4,5	76
0,5	-	11,6	77,5	11,6	7,3	84
-	0,5	16,3	108,4	16,3	5,3	84
-	1,0	16,2	107,7	16,2	4,9	80
-	2,0	15,6	104,2	15,7	5,1	82

La dispersión y la superficie del metal en el catalizador 15 % Ni/La-Al₂O₃ reducido a 450 °C disminuye con la promoción con paladio más de lo que lo hacía tras la reducción a 550 °C aunque la reducibilidad aumente, lo que implica un aumento del tamaño de partícula. Sin embargo, con platino no se ve la mejoría que había tras la reducción a 550 °C, porque disminuye ligeramente la dispersión y aumenta la reducibilidad.

El platino produce los mismos cambios cuando se emplea en el catalizador 15 % Ni/La-Al₂O₃^{1P} (Tabla 3.29) reducido a 450 °C, un ligero aumento de la reducibilidad sin aumento del tamaño de partícula de Ni que repercute en un ligero aumento de la superficie metálica.

Tabla 3.29. Resultados obtenidos por quimisorción de CO de la promoción de los catalizadores 15 % Ni/La-Al₂O₃ reducidos a 450 °C.

Pt (%)	S _{MC} (m ² /g _{Cat.})	S _{MM} (m ² /g _{M.})	D (%)	D _P (Ni ⁰) (nm)	R (%)
0,0	20,3	135,1	20,3	3,6	70
0,5	21,8	145,0	21,8	3,6	77

3.2.3.1.3. Difracción de Rayos X (DRX)

Los difractogramas de rayos X de los catalizadores se comparan en las Figuras 3.27 y 28.

En todos los catalizadores se confirma la presencia de diferentes especies: γ -Al₂O₃ (JCPDS 00-029-0063), NiO (JCPDS 01-073-1519) y la espinela de níquel (NiAl₂O₄) (JCPDS 00-010-0339). Las posiciones de los picos de difracción de las especies mencionadas y de especies que pueden conllevar el uso de Pd (Pd: JCPDS 00-005-068,

PdO: JCPDS 00-006-0515 y PdO₂: 00-034-1101) y Pt (Pt: JCPDS 00-004-0802, PtO: JCPDS 00-027-1331 y PtO₂: JCPDS 00-43-1045) se recogen en la Tabla 3.30.

Tabla 3.30. Posición de los picos característicos de diferentes especies en rayos X.

Especie	Posición (2θ)
γ-Al ₂ O ₃	19,6; 31,9; 37,6; 45,8; 60,5
NiO	37,3; 43,4; 63,0
NiAl ₂ O ₄ (espinela)	19,1; 31,4; 37,0; 65,5; 69,0; 77,7
Pd	40,1; 46,7; 68,1; 82,1
PdO	34,5; 42,6; 55,7; 61,3; 72,7
PdO ₂	28,0; 35,3; 54,5; 58,2; 67,1; 69,6; 83,8
Pt	39,8; 46,2; 67,5; 81,3
PtO	29,2; 33,5; 34,8; 42,3; 54,8; 60,2
PtO ₂	28,0; 34,7; 34,9; 39,7; 53,9; 54,1; 57,8; 66,3

En la Figura 3.27 se recogen los resultados del catalizador 15 % Ni /La-Al₂O₃ con los catalizadores con (a) paladio y (b) platino, y, en la Figura 3.28, los del catalizador 15 % Ni/La-Al₂O₃^{1P} con una adición de 0,5 % de Pt.

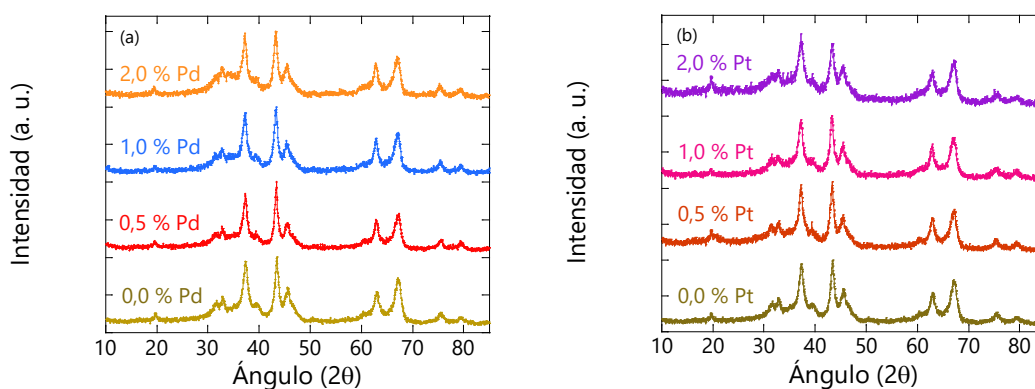


Figura 3.27. Difractograma de Rayos X de los catalizadores 15 % Ni/La-Al₂O₃ con diferentes porcentajes de paladio y platino.

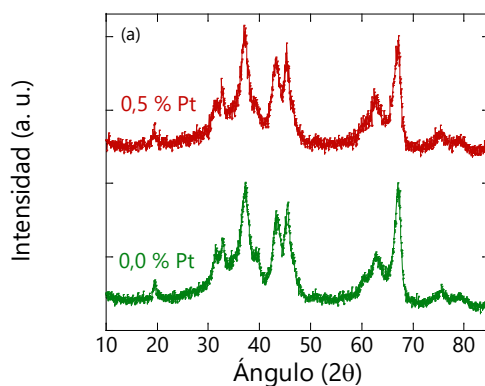


Figura 3.28. Difractograma de Rayos X de los catalizadores 15 % Ni/La-Al₂O₃^{1P} diferentes porcentajes de platino.

La intensidad de los picos correspondientes al NiO no se ve alterada en los catalizadores 15 % Ni/La-Al₂O₃ y 15 % Ni/La-Al₂O₃^{1P} cuando se incorporan los promotores Pd y Pt. Además, no se aprecian picos de difracción debidas al Pd o Pt.

Mediante la aplicación de la ecuación de Scherrer, se calcula el tamaño de cristal del Ni⁰, cuyos valores se presentan en la Tabla 3.31.

Tabla 3.31. Tamaño de cristal de Ni⁰ de los catalizadores obtenidos por DRX.

Catalizador	d _{DRX} (nm)
15 % Ni /La-Al ₂ O ₃	8,5
15 % Ni-0,5 % Pd/La-Al ₂ O ₃	10,0
15 % Ni-1,0 % Pd/La-Al ₂ O ₃	9,2
15 % Ni-2,0 % Pd/La-Al ₂ O ₃	9,0
15 % Ni-0,5 % Pt/La-Al ₂ O ₃	9,0
15 % Ni-1,0 % Pt/La-Al ₂ O ₃	8,8
15 % Ni-2,0 % Pt/La-Al ₂ O ₃	7,6
15 % Ni/La-Al ₂ O ₃ ^{1P}	5,6
15 % Ni-0,5 % Pt/La-Al ₂ O ₃ ^{1P}	5,6

La incorporación del promotor no conlleva un cambio significativo en el tamaño de cristal del Ni, observándose únicamente un ligero aumento al añadir Pt o Pd, excepto en la muestra que contiene un 2% de Pt, que muestra un ligero descenso.

3.2.3.1.4. Reducción a temperatura programada con H₂ (RTP-H₂)

Los perfiles de RTP de los catalizadores se representan en la Figura 3.29. En los catalizadores de 15 % Ni/La-Al₂O₃ y 15 % Ni/La-Al₂O₃^{1P} se aprecia un pico con un máximo sobre 590 °C, que solapa dos picos a menor temperatura, 360 y 400 °C, y otro a una temperatura superior 800 °C.

Al incluir el promotor Pd o Pt a los catalizadores 15 % Ni/La-Al₂O₃ y 15 % Ni/La-Al₂O₃^{1P}, el máximo se desplaza a temperaturas claramente inferiores (424 °C), y, además, se hace más intenso. Al aumentar el porcentaje de promotor empieza a apreciarse un pico a 107 °C con paladio y entre 174-200 °C con platino.

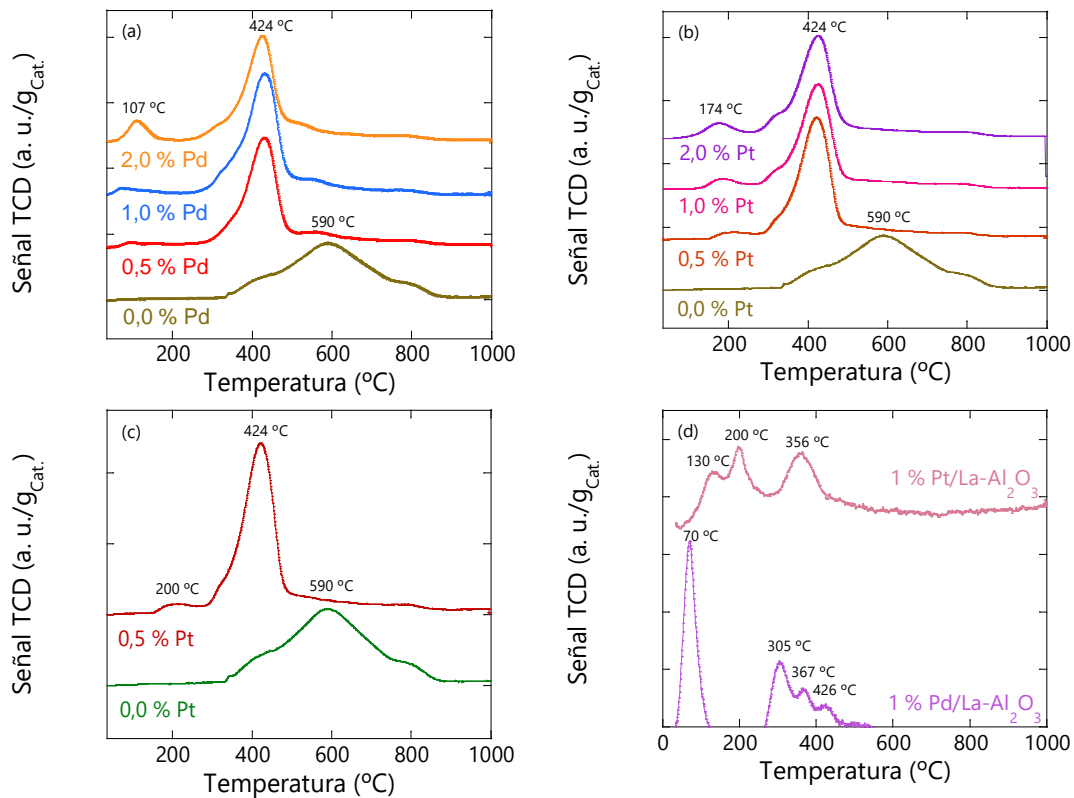


Figura 3.29. Perfiles de RTP-H₂ de los catalizadores: (a) 15 % Ni/La-Al₂O₃ con diferentes porcentajes de paladio, (b) 15 % Ni/La-Al₂O₃ diferentes porcentajes de platino, (c) 15 % Ni/La-Al₂O₃^{1P} con diferentes porcentajes de platino y (d) 1 % Pd y Pt/La-Al₂O₃.

3.2.3.2. Test de actividad catalítica

En este apartado se evalúa la actividad de los catalizadores promovidos con Pt y Pd en la reacción de Sabatier. Inicialmente se muestran los resultados cuando la reducción del catalizador, previa a la reacción, se realiza a 550 °C. Posteriormente, se modifica la temperatura de reducción de algunos catalizadores y se estudian en la metanación de CO_2 . En las Figuras 3.30, 3.31 y 3.32 se muestran los resultados del test de actividad realizados a los catalizadores reducidos a 550 °C.

En la Figura 3.30 se comparan los resultados de los catalizadores 15 % Ni/La- Al_2O_3 con diferentes cantidades de Pd.

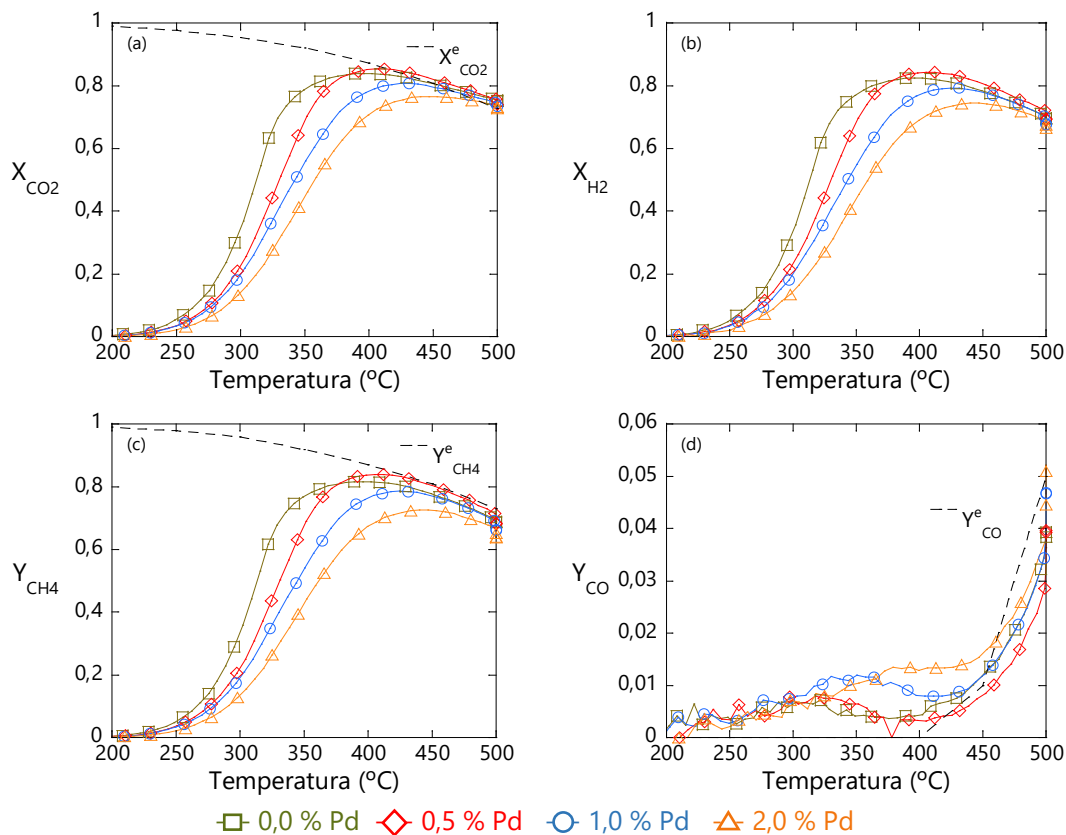


Figura 3.30. Test de actividad catalítica del catalizador 15 % Ni/La- Al_2O_3 con la incorporación de diferentes porcentajes de paladio: (a) conversión de CO_2 , (b) conversión de H_2 , (c) rendimiento a CH_4 y (d) rendimiento a CO , frente a la temperatura de reacción.

La X_{CO_2} , la de H_2 y el Y_{CH_4} aumentan con la temperatura de reacción hasta alcanzar el equilibrio termodinámico. La curva de ignición se desplaza a temperaturas mayores con el incremento de Pd en el catalizador. Además, los valores máximos alcanzados disminuyen. El CO generado aumenta ligeramente con el 1 y 2 % de Pd.

En las siguiente Tabla 3.32 se recogen valores obtenidos de los resultados de la reacción. Se confirma que la conversión máxima alcanzada y el metano generado disminuyen con el Pd, y, la temperatura requerida para ello aumenta. Por otro lado, el CO generado cuando la conversión es máxima aumenta a partir del 1 % Pd. El CO producido llega al 4 % para el catalizador sin Pd y con un 0,5 % a los 500 °C (3.29 (d)), y, asciende hasta el 5 % con 1 y 2 % de Pd.

Tabla 3.32. Datos obtenidos del test de actividad del catalizador 15 % La-Al₂O₃ promovido con paladio en la metanación de CO₂.

Promotor (%)	0,0 %	0,5 % Pd	1,0 % Pd	2,0 % Pd
T_{10} (°C)	267	276	281	288
T_{50} (°C)	311	330	340	357
$X_{CO_2}^{m\acute{a}x}$ (%)	84	85	81	77
$T_{X_{CO_2}^{m\acute{a}x}}$ (°C)	396	405	424	447
$T_{CH_4}^{m\acute{a}x}$ (°C)	396	405	424	447
$Y_{CH_4}^{m\acute{a}x}$ (%)	82	84	79	73
$CH_4^{m\acute{a}x}$ (mL/min g _{Cat.})	150	148	139	129
$Y_{CO}^{CO_2^{m\acute{a}x}}$ (%)	0	0	1	2
$Y_{CO}^{m\acute{a}x}$ (%)	4	4	5	5

La adición de platino al catalizador 15 % Ni/La-Al₂O₃ en lugar de paladio implica una ligera disminución de la actividad, pero no da lugar a cambios con los diferentes porcentajes estudiados (Figura 3.31). Este comportamiento se ve reflejado en los valores de T_{50} (Tabla 3.33). Sin embargo, la conversión máxima alcanzada es similar en los 4 catalizadores.

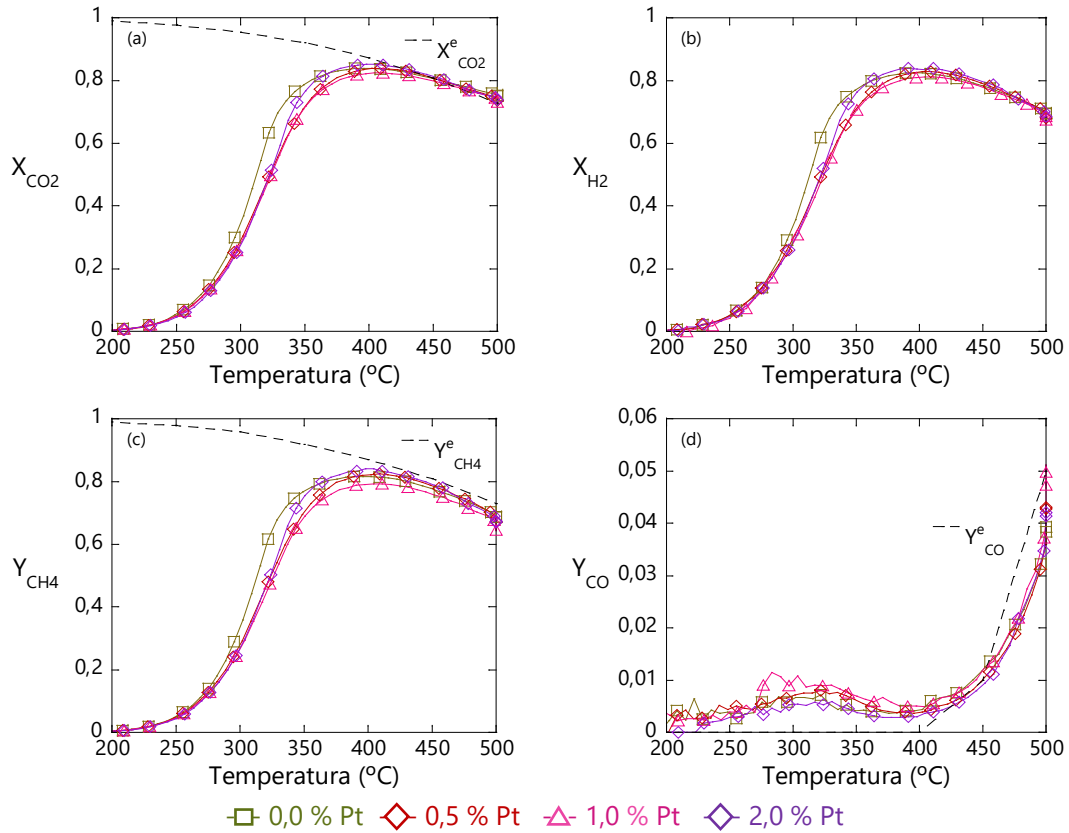


Figura 3.31. Test de actividad catalítica del catalizador 15 % Ni/La-Al₂O₃ con la incorporación de diferentes porcentajes de platino: (a) conversión de CO₂, (b) conversión de H₂, (c) rendimiento a CH₄ y (d) rendimiento a CO, frente a la temperatura de reacción.

La producción de metano y la de CO como subproducto, no muestran grandes diferencias con la adición del platino, pero aumenta la temperatura necesaria para llegar a un máximo de rendimiento a metano.

Tabla 3.33. Datos obtenidos del test de actividad de los catalizadores 15 % La-Al₂O₃ en la metanación de CO₂.

Promotor (%)	0,0 %	0,5 % Pt	1,0 % Pt	2,0 % Pt
T ₁₀ (°C)	267	267	270	270
T ₅₀ (°C)	311	322	323	322
X _{CO₂} ^{máx} (%)	84	84	83	85
T _{XCO₂} ^{máx} (°C)	396	409	411	398
T _{CH₄} ^{máx} (°C)	396	409	411	398
Y _{CH₄} ^{máx} (%)	82	82	79	84
CH ₄ ^{máx} (mL/min g _{Cat.})	150	146	140	149
Y _{CO} ^{CO₂máx} (%)	0	0	1	0
Y _{CO} ^{máx} (%)	4	4	5	4

Con el catalizador 15 % Ni/La-Al₂O₃^{1P} se consiguen resultados similares en la actividad con la adición de un 0,5 % de platino (Tabla 3.34, Figura 3.32).

La conversión máxima alcanzada con ambos catalizadores es del 88 %, que da lugar a un 86 % de rendimiento a CH₄, sin llegar a un 1 % de rendimiento a CO (Tabla 3.34). En ambos casos el CO llega a un máximo del 4 % a 500 °C (Figura 3.32 (d)).

Tabla 3.34. Datos obtenidos del test de actividad del catalizador 15 % La-Al₂O₃^{1P} promovido con platino en la metanación de CO₂.

Promotor (%)	0,0 %	0,5 % Pt
T ₁₀ (°C)	256	249
T ₅₀ (°C)	298	290
X _{CO₂} ^{máx} (%)	88	88
T _{XCO₂} ^{máx} (°C)	367	371
T _{CH₄} ^{máx} (°C)	367	371
Y _{CH₄} ^{máx} (%)	86	86
CH ₄ ^{máx} (mL/min g _{Cat.})	154	152
Y _{CO} ^{CO₂máx} (%)	0	0
Y _{CO} ^{máx} (%)	4	4

Como se aprecia en la Figura 3.32 (a), la conversión es ligeramente inferior sin promotor, pero en ambos casos se alcanza el mismo valor en el máximo.

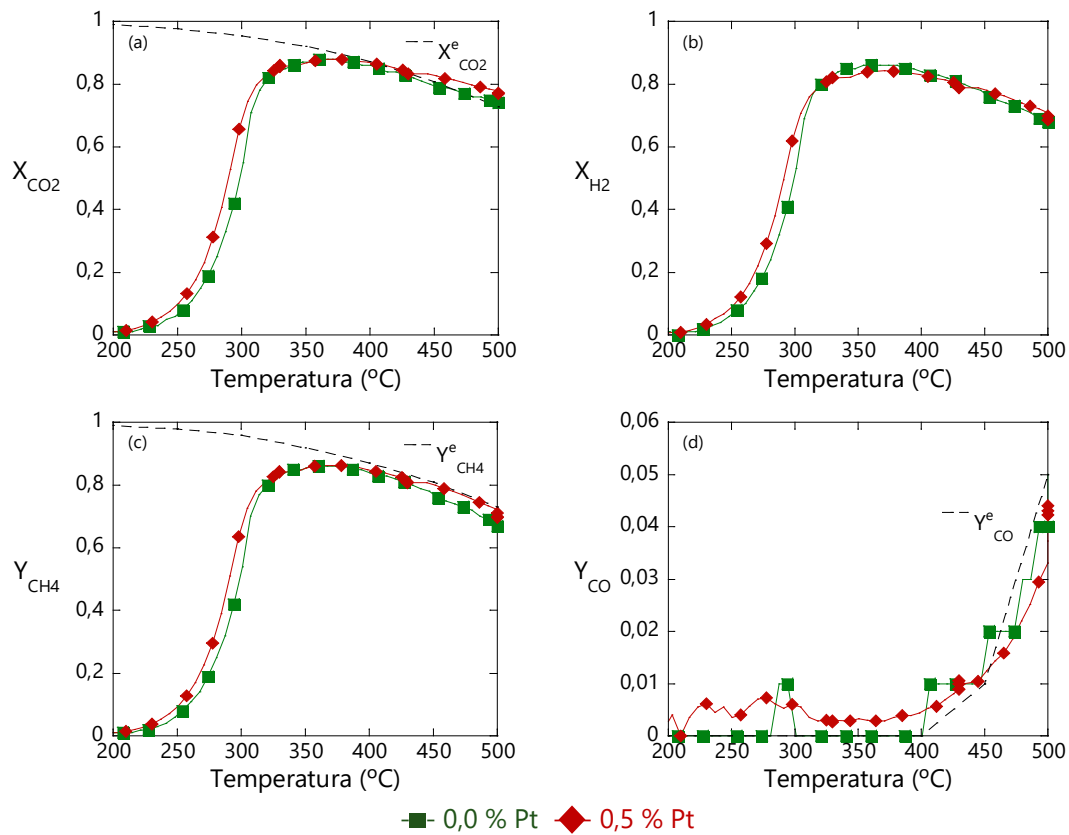


Figura 3.32. Test de actividad catalítica del catalizador 15 % Ni/La-Al₂O₃^{1P} con la incorporación platino: (a) conversión de CO₂, (b) conversión de H₂, (c) rendimiento a CH₄ y (d) rendimiento a CO, frente a la temperatura de reacción.

Cuando se incorpora al catalizador 15 % Ni/La-Al₂O₃ un 0,5 % de promotor y se reduce a 450 °C antes de la reacción de metanación, el resultado obtenido se muestra en la Figura 3.33 y en la Tabla 3.35.

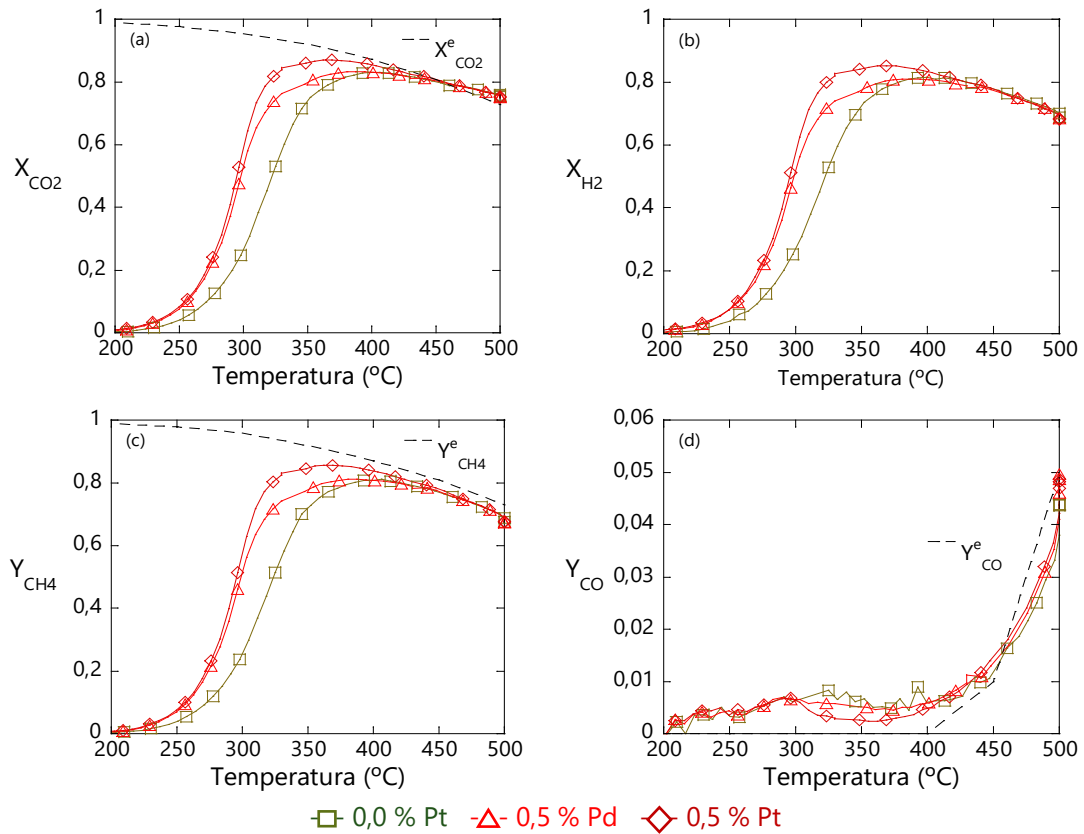


Figura 3.33. Test de actividad catalítica del catalizador 15 % Ni/La-Al₂O₃ con la incorporación de paladio y platino tras su reducción a 450 °C: (a) conversión de CO₂, (b) conversión de H₂, (c) rendimiento a CH₄ y (d) rendimiento a CO, frente a la temperatura de reacción.

Cuando el catalizador es reducido a una temperatura inferior (450°C), la adición de paladio o platino da lugar al aumento de la actividad, sin implicar aumentos en la generación de CO. De esta manera, se llega a máximos de conversión a temperaturas inferiores, aunque la conversión máxima se mantiene con paladio y aumenta con el platino.

Tabla 3.35. Datos obtenidos del test de actividad de los catalizadores 15 % La-Al₂O₃ en la metanación de CO₂ tras la reducción del catalizador a 450 °C.

Promotor (%)	0 %	0,5 % Pd	0,5 % Pt
T ₁₀ (°C)	274	256	255
T ₅₀ (°C)	324	299	295
X _{CO₂} ^{máx} (%)	83	83	87
T _{XCO₂} ^{máx} (°C)	406	388	369
T _{CH₄} ^{máx} (°C)	406	388	369
Y _{CH₄} ^{máx} (%)	81	81	86
CH ₄ ^{máx} (mL/min g _{Cat.})	123	142,5	150
Y _{CO} ^{CO₂máx} (%)	1	1	0
Y _{CO} ^{máx} (%)	4	5	5

El resultado cuando se reduce el catalizador 15 % Ni/La-Al₂O₃ a 450 °C y se varía la cantidad de Pt es el que se muestra en la Tabla 3.36 y la Figura 3.34.

Tabla 3.36. Datos obtenidos del test de actividad de los catalizadores 15 % La-Al₂O₃ en la metanación de CO₂ tras la reducción del catalizador a 450 °C.

Promotor (%)	0 %	0,5 % Pt	1,0 % Pt	2,0 % Pt
T ₁₀ (°C)	274	255	258	254
T ₅₀ (°C)	324	295	295	308
X _{CO₂} ^{máx} (%)	83	87	85	79
T _{XCO₂} ^{máx} (°C)	406	369	382	416
T _{CH₄} ^{máx} (°C)	406	369	375	409
Y _{CH₄} ^{máx} (%)	81	86	82	77
CH ₄ ^{máx} (mL/min g _{Cat.})	123	150	144	135
Y _{CO} ^{CO₂máx} (%)	1	0	0	1
Y _{CO} ^{máx} (%)	4	5	3	5

La conversión máxima aumenta con 0,5 % Pt, pero disminuye con el incremento del Pt. Además, la temperatura necesaria también sufre un aumento.

En la Figura 3.34 (a) se aprecia el desplazamiento de la curva a temperaturas inferiores con 0,5 % de Pt. Sin embargo, un incremento del porcentaje del promotor perjudica la actividad del catalizador, dando lugar a una disminución de la conversión máxima alcanzada. Con el 2 % la actividad es incluso menor que la del catalizador no promovido.

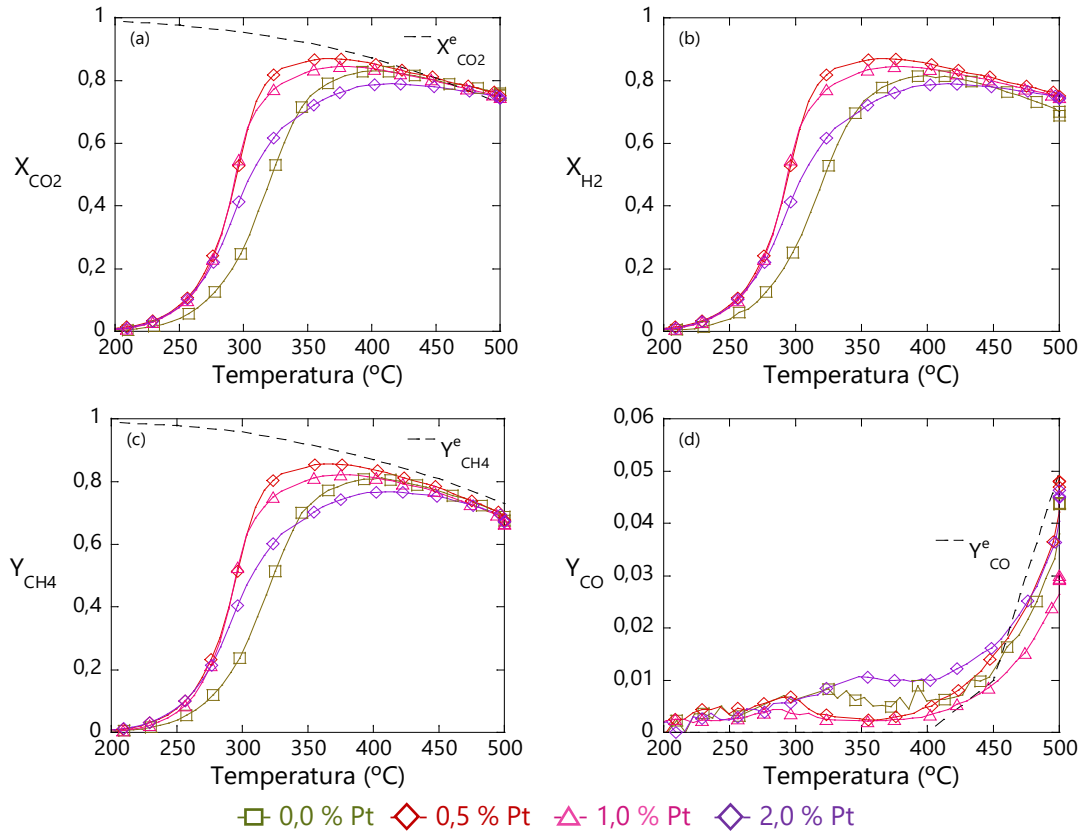


Figura 3.34. Test de actividad catalítica del catalizador 15 % Ni/La-Al₂O₃ con la incorporación de platino tras su reducción a 450 °C: (a) conversión de CO₂, (b) conversión de H₂, (c) rendimiento a CH₄ y (d) rendimiento a CO, frente a la temperatura de reacción.

A continuación, teniendo en cuenta que la actividad del catalizador 15 % Ni/La-Al₂O₃ no se ve perjudicada con un 0,5 %, se analiza el catalizador 15 % Ni-0,5 % Pt/La-Al₂O₃^{1P} reducido a 450 °C (Figura 3.35).

Se percibe la mejora de la actividad del catalizador con la incorporación del platino. La adición del 0,5 % de promotor consigue un aumento de la conversión máxima y la disminución de la temperatura a la que se alcanza, incrementando la generación de metano sin aumentar la cantidad de CO (Tabla 3.37).

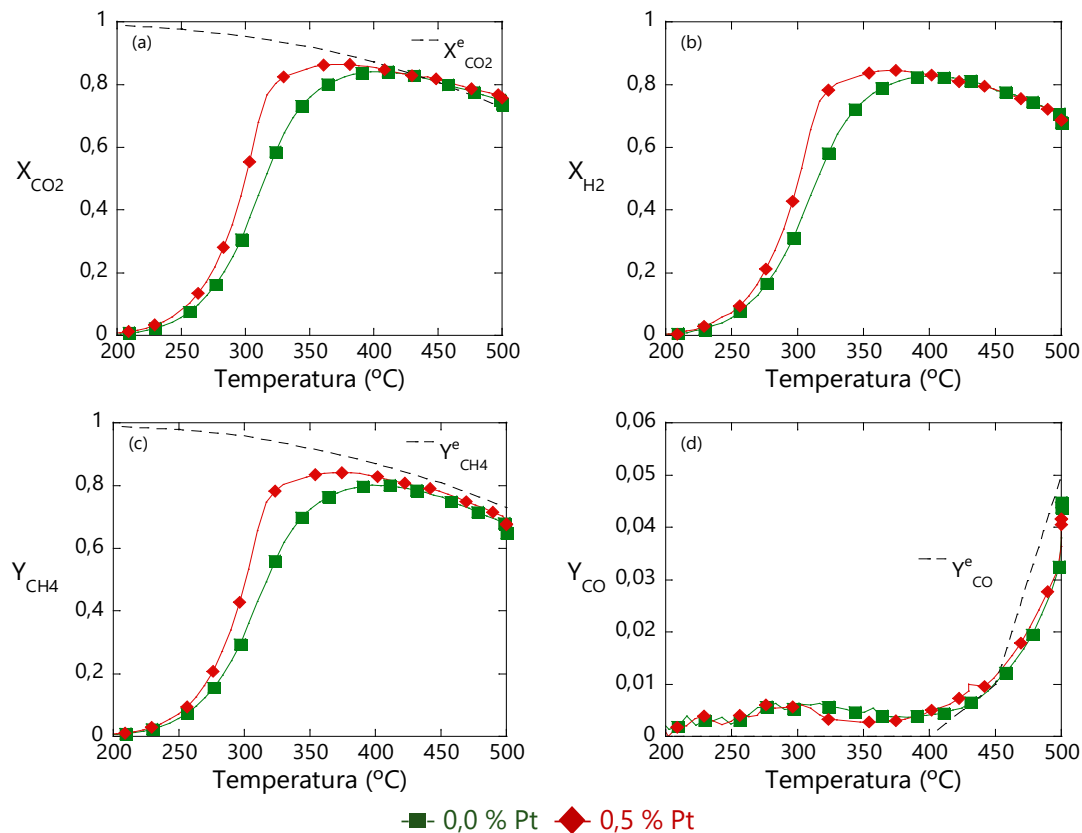


Figura 3.35. Test de actividad catalítica del catalizador 15 % Ni/La-Al₂O₃^{1P} con la incorporación platino tras su reducción a 450 °C: (a) conversión de CO₂, (b) conversión de H₂, (c) rendimiento a CH₄ y (d) rendimiento a CO, frente a la temperatura de reacción.

Tabla 3.37. Datos obtenidos del test de actividad de los catalizadores 15 % La-Al₂O₃^{1P} en la metanación de CO₂ tras la reducción del catalizador a 450 °C.

Promotor (%)	0 %	0,5 % Pt
T ₁₀ (°C)	262	289
T ₅₀ (°C)	317	300
X _{CO₂} ^{máx} (%)	84	87
T _{X_{CO₂}^{máx}} (°C)	403	375
Y _{CH₄} ^{máx} (%)	80	84
CH ₄ ^{máx} (mL/min g _{Cat.})	142	148
Y _{CO} ^{CO₂máx} (%)	0	0
Y _{CO} ^{máx} (%)	4	4

3.3. Influencia del contenido de PVA

Este apartado se centra en el análisis de la influencia del PVA en el proceso de preparación del catalizador 15 % Ni/La-Al₂O₃ en polvo para su empleo en la reacción de metanación de CO₂. Para ello, se prepararon 6 catalizadores 15 % Ni/La-Al₂O₃ por el método todo-en-uno, donde se añade a la suspensión una cantidad de PVA diferente en cada caso, que varía desde el 0,3 al 1,6 %. A continuación, en la Tabla 3.38, se detalla la composición de las suspensiones empleadas. Las suspensiones se secan y se calcinan, obteniéndose así los catalizadores.

Tabla 3.38. Descripción de la composición de las suspensiones de partida preparadas en la preparación de los catalizadores.

	15 % Ni/La- Al ₂ O ₃	15 % Ni/La- Al ₂ O ₃ ^{0,3P}	15 % Ni/La- Al ₂ O ₃ ^{0,7P}	15 % Ni/La- Al ₂ O ₃ ^{1P}	15 % Ni/La- Al ₂ O ₃ ^{1,3P}	15 % Ni/La- Al ₂ O ₃ ^{1,6P}
Contenido en suspensión						
Sal precursora (Ni(NO ₃) ₂ ·6H ₂ O) (%)	6,5	6,5	6,5	6,5	6,5	6,5
Soporte (La-Al ₂ O ₃) (%)	7,0	7,0	6,9	6,9	6,9	6,9
Agua (%)	85,4	85,1	84,8	84,6	84,3	84,0
Alúmina coloidal (%)	1,1	1,1	1,1	1,0	1,0	1,0
Poli(vinil alcohol) (%)	0,0	0,3	0,7	1,0	1,3	1,6

A continuación, se recogen los resultados de caracterización y deltest de actividad obtenidos para los 6 catalizadores descritos.

3.3.1. Caracterización

3.3.1.1. Reometría: viscosimetría rotacional

La viscosidad de la suspensión de preparación de los catalizadores se midió por viscosimetría rotacional. Se realizaron las medidas con velocidades de cizalla de 10 y 1000 s⁻¹ (Figura 3.36).

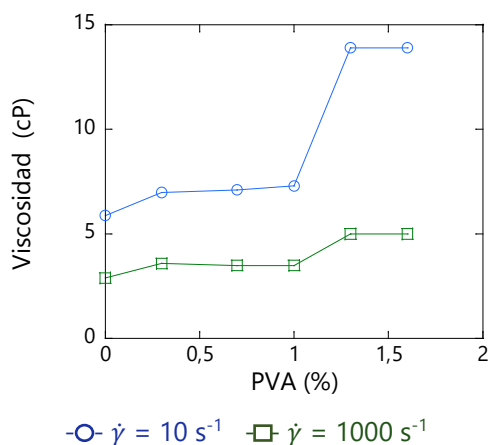


Figura 3.36. Viscosidad de la suspensión del catalizador 15 % Ni/La-Al₂O₃ en función de la cantidad de PVA incluida.

El comportamiento de la viscosidad a bajas y altas velocidades de cizalla es similar. La adición de PVA implica un aumento de la viscosidad en todos los casos. Sin embargo, la viscosidad se incrementa de forma más notable a partir del 1 %.

3.3.1.2. Fisorción de N₂

Se han medido por fisorción de N₂ las propiedades texturales del soporte La-Al₂O₃ y de los catalizadores. El resultado obtenido es el volumen de N₂ adsorbido en función de la presión relativa, que se representan en la Figura 3.37 (a). Las 7 isothermas de adsorción-desorción son de tipo IV propias de muestras sólidas mesoporosas, en las que el llenado de la superficie se da en multicapas.

Cuando se añade PVA en la preparación del catalizador, las isothermas llegan a un valor máximo inferior al del soporte, y superior al del catalizador sin PVA, mejorando así las propiedades texturales del mismo.

La distribución de los tamaños de poro obtenida de la aplicación del método BJH a los datos de la desorción se recogen en la Figura 3.37 (b). La forma obtenida con el soporte es similar a la de los catalizadores, pero da lugar a una distribución más amplia y un máximo a diámetros mayores. Entre los catalizadores, las distribuciones son parecidas.

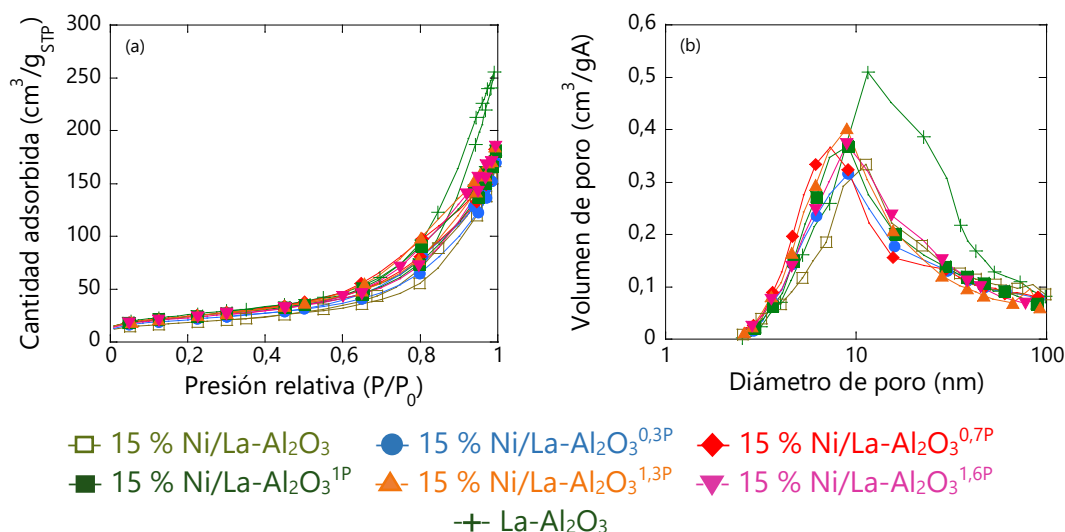


Figura 3.37. (a) Representación de las isothermas y (b) distribución de tamaño de poro del soporte (La-Al₂O₃) y los catalizadores obtenidos por fisiorción de N₂.

A partir de los datos obtenidos de este análisis, se calculan diferentes datos que se recogen en la Tabla 3.39, como la superficie específica, volumen de poro y el diámetro de poro equivalente.

Tabla 3.39. Propiedades texturales de los soportes y los catalizadores.

Muestras	S _{BET} (m ² /g _{Cat.})	V _p (cm ³ /g _{Cat.})	d _p (nm)
La-Al ₂ O ₃	91	0,39	17
15 % Ni/La-Al ₂ O ₃	67	0,27	16
15 % Ni/La-Al ₂ O ₃ ^{0,3P}	76	0,26	14
15 % Ni/La-Al ₂ O ₃ ^{0,7P}	87	0,28	13
15 % Ni/La-Al ₂ O ₃ ^{1P}	82	0,28	14
15 % Ni/La-Al ₂ O ₃ ^{1,3P}	85	0,29	14
15 % Ni/La-Al ₂ O ₃ ^{1,6P}	84	0,30	14

La superficie específica del soporte es mayor que la de los catalizadores. Entre los catalizadores, los preparados mediante la utilización de PVA dan lugar a mayor S_{BET}. El volumen de poro del soporte disminuye con la incorporación del níquel en la preparación del catalizador. Esta disminución no varía significativamente con la adición de diferentes cantidades de PVA. El diámetro equivalente de los poros del soporte es similar al catalizador sin PVA, y superior que en los catalizadores preparados con PVA.

3.3.1.3. Análisis Termogravimétrico (TGA)

La calcinación de los catalizadores, último paso en su preparación antes de la activación, se emplea para eliminar los restos del precursor, nitratos, así como para descomponer el aditivo usado, el PVA. El análisis termogravimétrico de los catalizadores antes y después de este paso, junto al del PVA puro, permite analizar la eficacia de esta etapa.

En la Figura 3.38 se muestra el resultado del análisis del PVA utilizado en la preparación de los catalizadores. Inicialmente, se aprecia una primera pérdida de peso a 100 °C debido a la evaporación de la humedad presente, tras la cual se da la descomposición del polímero en varias etapas, hasta llegar a la descomposición total de la muestra cerca de los 500 °C.

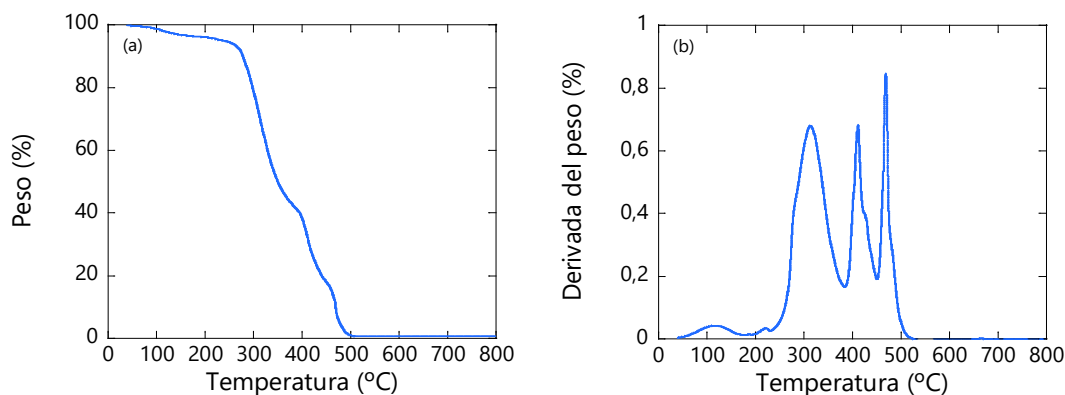


Figura 3.38. Termogramas del TGA del PVA.

El estudio de la degradación de los catalizadores 15 % Ni/La-Al₂O₃ y 15 % Ni/La-Al₂O₃^{1P} sin el tratamiento térmico (calcinación) hasta los 500 °C se muestra en la Figura 3.39. El catalizador 15 % Ni/La-Al₂O₃ posee mayor estabilidad térmica y su descomposición se da en un menor número de etapas como se observa en la Figura 3.39 (b). En ambos casos, al llegar a 500 °C el peso se mantiene prácticamente constante.

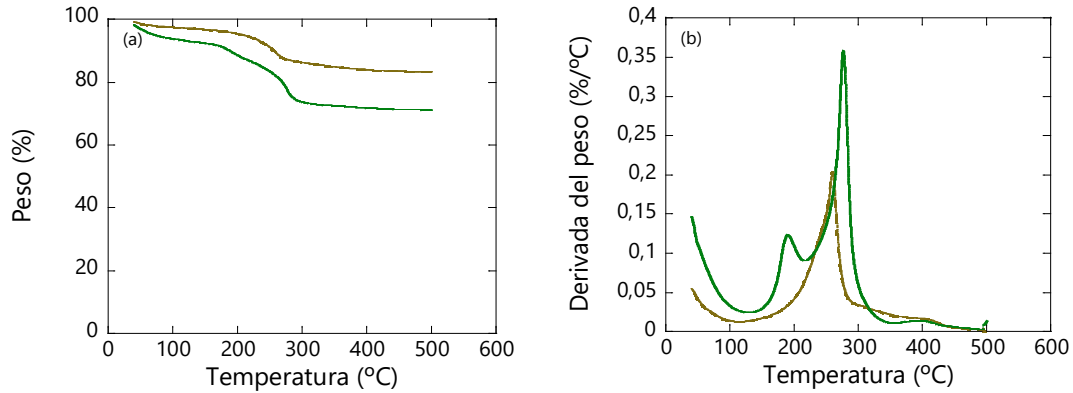


Figura 3.39. Termogramas del TGA de los catalizadores antes de calcinar:
 (---) 15 % Ni/La-Al₂O₃ y (—) 15 % Ni/La-Al₂O₃^{1P}.

El análisis térmico de los catalizadores 15 % Ni/La-Al₂O₃ y 15 % Ni/La-Al₂O₃^{1P} calcinados previamente durante 2 h a 500 °C se recogen en la Figura 3.40. En este caso el análisis se realiza hasta los 800 °C. Como se observa en la Figura 3.40 (b) hay un pequeño pico sobre los 100 °C, pero no se aprecian variaciones significativas en el peso de los catalizadores entre los 500-800 °C. El comportamiento en ambos casos coincide.

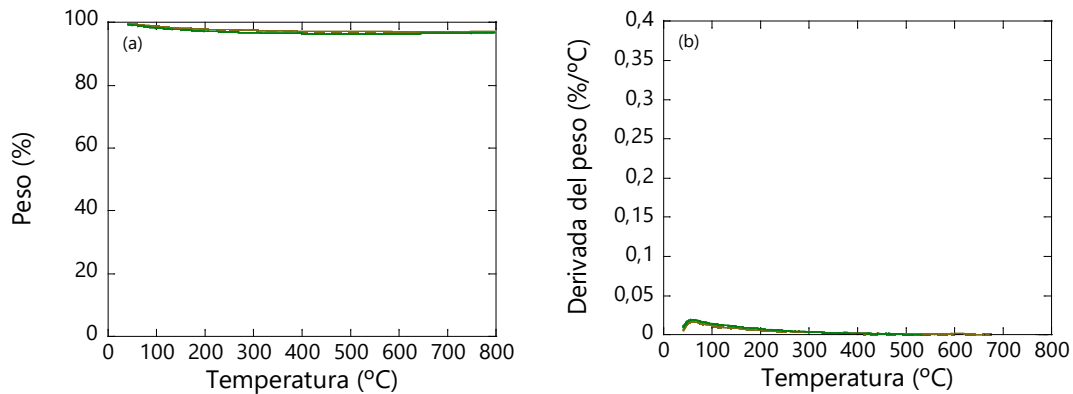


Figura 3.40. Termogramas de TGA de los catalizadores después de calcinar:
 (---) 15 % Ni/La-Al₂O₃ y (—) 15 % Ni/La-Al₂O₃^{1P}.

3.3.1.4. Quimisorción de CO e H₂

En la Tabla 3.40 se muestran los datos calculados a partir de los obtenidos mediante quimisorción de CO.

Tabla 3.40. Resultados obtenidos por quimisorción de CO de los catalizadores 15 % Ni-La-Al₂O₃ preparados a partir de diferentes porcentajes de PVA.

PVA (%)	S _{MC} (m ² /g _{Cat.})	S _{MM} (m ² /g _{M.})	D (%)	D _P (Ni ⁰) (nm)	R (%)
0,0	14,9	99,5	14,9	5,7	83
0,3	17,0	127,3	17,0	4,8	80
0,7	20,6	137,1	20,6	4,0	80
1,0	21,6	144,2	21,6	3,6	77
1,3	23,6	157,4	23,6	3,3	76
1,6	23,0	153,7	23,1	3,5	80

La adición de PVA en el proceso de obtención del catalizador aumenta la superficie metálica y la dispersión, y, por tanto, el tamaño de partícula es menor. Por otro lado, la reducibilidad del catalizador disminuye ligeramente. Esta tendencia se sigue hasta 1,3 % de PVA, pero se revierte para 1,6 %.

La quimisorción con H₂ de los catalizadores con H₂ revela una tendencia similar, pero con valores inferiores. Se mantiene en todos los casos, que la superficie metálica obtenida por H₂ es aproximadamente la mitad a la obtenida con CO (Tabla 3.41).

Tabla 3.41. Resultados obtenidos por quimisorción de H₂ de los catalizadores 15 % Ni-La-Al₂O₃ preparados a partir de diferentes porcentajes de PVA.

PVA (%)	S _{MC} (m ² /g _{Cat.})	S _{MC} ^{CO} / S _{MC} ^{H₂}
0,0	6,9	2,2
0,3	9,6	1,8
0,7	11,8	1,8
1,0	10,1	2,1
1,3	12,5	1,9
1,6	11,5	2,0

3.3.1.5. Difracción de Rayos X (DRX)

Los difractogramas de rayos X de los catalizadores se comparan en la Figura 3.41. En ellos están presentes las señales debidas a las diferentes especies (γ -Al₂O₃: JCPDS 00-029-0063, NiO: JCPDS 01-073-1519 y NiAl₂O₄: JCPDS 00-010-0339), cuyas posiciones recogen en la Tabla 3.42. Los picos debidos a la especie NiO disminuyen de forma progresiva al aumentar el porcentaje de PVA utilizado.

Tabla 3.42. Posición de los picos característicos de diferentes especies en Rayos X.

Especie	Posición (2θ)
γ -Al ₂ O ₃	19,6; 31,9; 37,6; 45,8; 60,5
NiO	37,3; 43,4; 63,0
NiAl ₂ O ₄ (espinela)	19,1; 31,4; 37,0; 65,5; 69,0; 77,7

En la Figura 3.41 (b) se aprecian dos picos debidos al NiO (43,4 °) y la especie Al₂O₃ (45,8 °). Como se puede observar, el pico correspondiente al NiO disminuye notablemente cuando se utiliza un 0,3 % de PVA en la preparación. A partir del 0,3 %, el incremento del porcentaje implica una disminución progresiva de menor proporción.

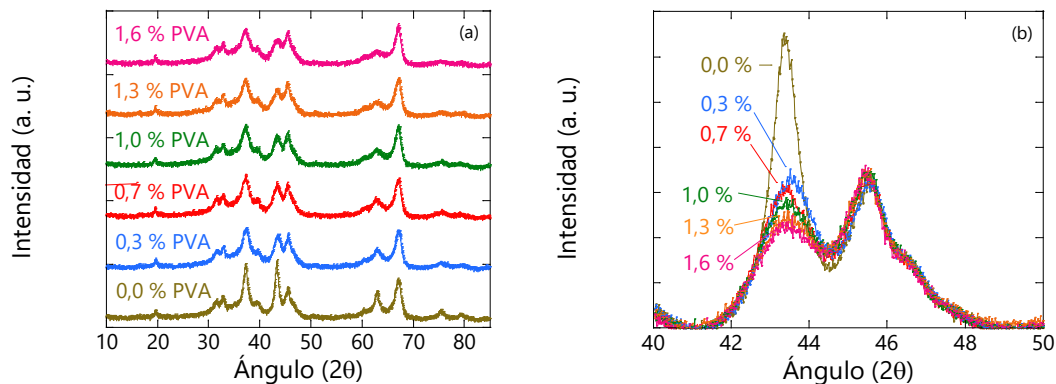


Figura 3.41. Difractograma de Rayos X de los catalizadores 15 % Ni-La-Al₂O₃ preparados a partir de diferentes porcentajes de PVA.

Mediante los picos de la Figura 3.41 (b) y la aplicación de la ecuación de Scherrer, se calcula el tamaño de cristal del Ni⁰, cuyos valores se presentan en la Tabla 3.43.

Tabla 3.43. Tamaño de cristal de Ni⁰ de los catalizadores obtenidos por DRX.

Catalizador	d _{DRX} (nm)
15 % Ni/La-Al ₂ O ₃	8,5
15 % Ni/La-Al ₂ O ₃ ^{0,3P}	5,7
15 % Ni/La-Al ₂ O ₃ ^{0,7P}	5,7
15 % Ni/La-Al ₂ O ₃ ^{1P}	5,6
15 % Ni/La-Al ₂ O ₃ ^{1,3P}	5,4
15 % Ni/La-Al ₂ O ₃ ^{1,6P}	5,4

El tamaño de cristal de níquel presente en el catalizador disminuye notablemente con el uso del PVA, llegando a disminuir hasta un 36 % su tamaño con los porcentajes más altos de PVA.

3.3.1.6. Reducción a temperatura programada con H₂ (TRP-H₂)

La representación del resultado de la reducción de los catalizadores a temperatura programada se muestra en la Figura 3.42.

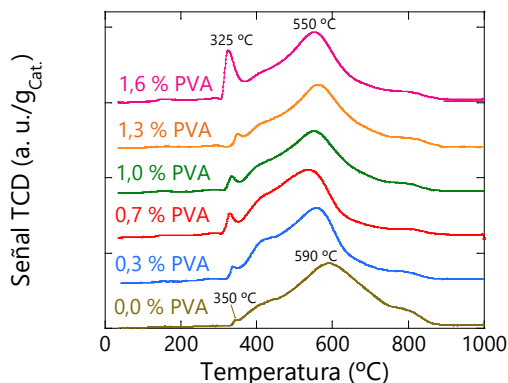


Figura 3.42. Perfiles de RTP-H₂ de los catalizadores 15 % Ni-La-Al₂O₃ preparados a partir de diferentes porcentajes de PVA.

En todos ellos se aprecia un pico de baja intensidad alrededor de 350 °C debido a las especies α -NiO de baja interacción con el soporte. Este pico se mueve a temperaturas inferiores con la adición de PVA e incrementa en intensidad con la cantidad empleada.

Entre 400 y 700 °C (β -NiO) el catalizador 15 % Ni/La-Al₂O₃ presenta un pico cuyo máximo se sitúa a 590 °C aproximadamente, solapando a otro de menor intensidad cerca de los 400-450 °C. Sin embargo, la adición del polímero, implica un desplazamiento del máximo de la curva a temperaturas inferiores entre 530-560 °C.

Finalmente, todos los catalizadores presentan otro pico sobre los 800 °C que queda algo sopado, debido a los aluminatos de níquel que tienen una gran interacción con el soporte (especies γ -NiO), y, por tanto, su reducción es más complicada y para ello, requieren temperaturas elevadas. Este pico a alta temperatura parece disminuir con la

adición de PVA. Se podría decir que globalmente el aumento de la cantidad de PVA en la preparación repercute en una mayor reducibilidad del Ni.

3.3.1.7. Microscopía electrónica de transmisión

Los catalizadores 15 % Ni-La-Al₂O₃ y 15 % Ni-La-Al₂O₃^{1P} se han analizado por microscopía electrónica de transmisión. Mediante esta técnica se han obtenido imágenes de los catalizadores reducidos (Figura 3.43). Se observa la dispersión de las partículas de níquel sobre el soporte de manera más uniforme en el catalizador preparado con PVA (Figura 3.43 (b)).

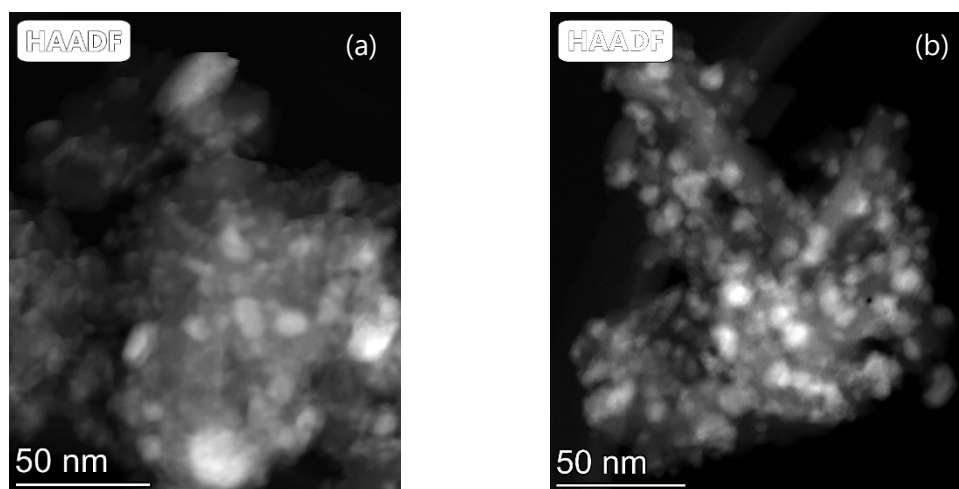


Figura 3.43. Micrografías TEM de los catalizadores tras su reducción: (a) 15 % Ni-La-Al₂O₃ (C5 500 kx SI HAADF) y (b) 15 % Ni-La-Al₂O₃^{1P} (C5 500 kx SI HAADF).

El tamaño de las partículas de los catalizadores (Tabla 3.44) y su distribución (Figura 3.44) han sido estimados mediante esta técnica.

Tabla 3.44. Condiciones de reacción utilizadas en el estudio.	
Catalizador	Tamaño de partícula (nm)
15 % Ni/La-Al ₂ O ₃	8,4 ± 5,1
15 % Ni/La-Al ₂ O ₃ ^{1P}	7,0 ± 3,5

El uso del PVA en la preparación del catalizador da lugar a una disminución del tamaño de las partículas y la distribución se hace más estrecha.

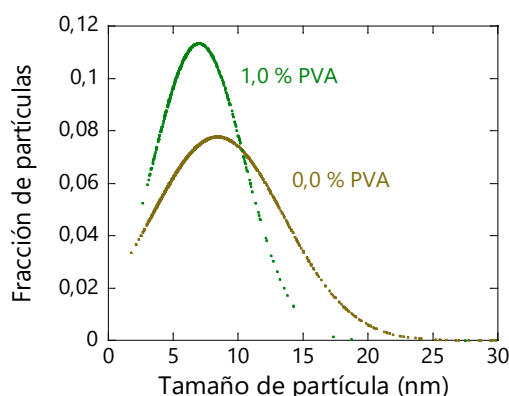


Figura 3.44. Distribución de tamaño de partícula del catalizador 15 % Ni/La-Al₂O₃ preparado con diferentes porcentajes de PVA.

3.3.2. Test de actividad catalítica

En la Figura 3.45 se muestran los resultados de los test realizados a los catalizadores en la reacción de Sabatier. Comparando la conversión de CO₂ de los catalizadores en función de la temperatura en la Figura 3.45 (a), se observa que todas ellas tienen la misma forma, con un aumento progresivo de la conversión que se hace más pronunciado con el aumento de la temperatura, llegando a un máximo debido a que se alcanza la conversión de equilibrio. Se aprecia que la conversión máxima de los catalizadores aumenta con el PVA, y, además, se da a temperaturas inferiores. Esta mejora se da hasta el 0,7 %. A partir de este valor las curvas son similares. La X_{H₂} (Figura 3.45 (b)) y el Y_{CH₄} (Figura 3.45 (c)) siguen la misma tendencia que la conversión a CO₂. El rendimiento a CO en cambio (Figura 3.45(d)), aumenta con la temperatura, dando lugar a un pico poco intenso sobre los 370-380 °C, y, posteriormente, continúa aumentando hasta 500 °C.

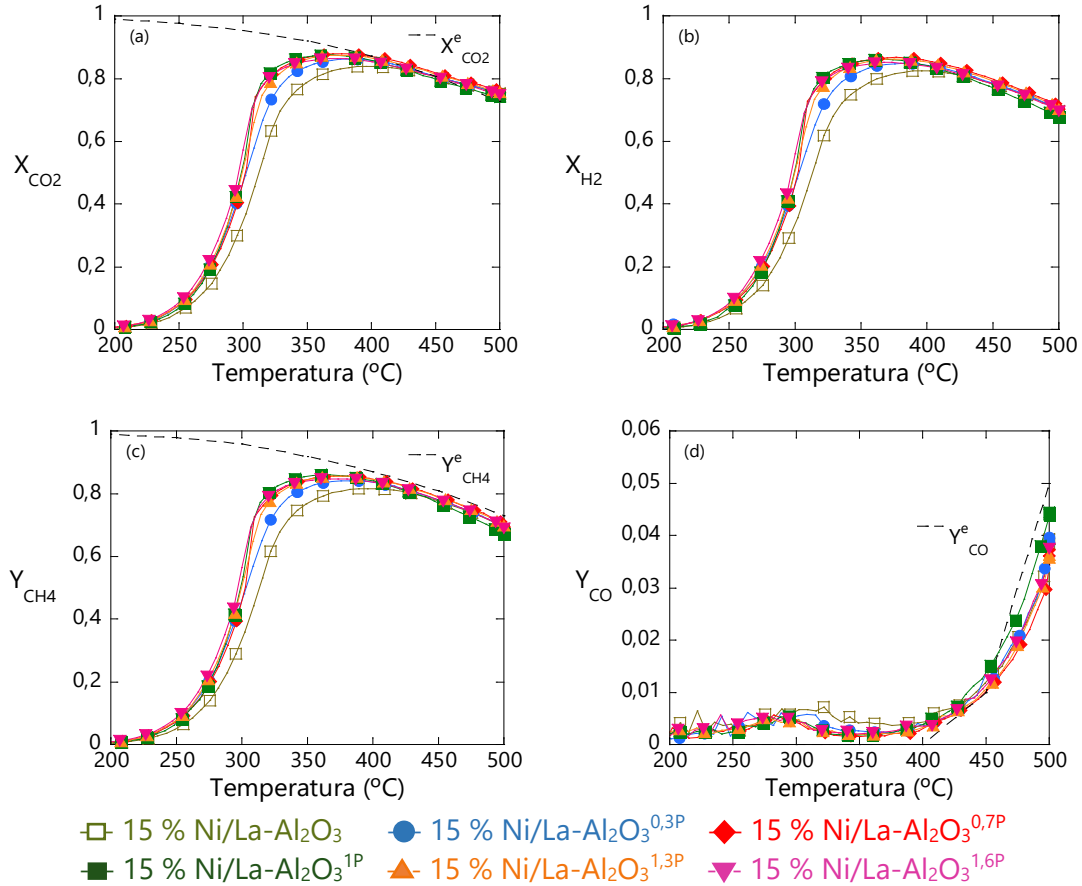


Figura 3.45. Test de actividad catalítica del catalizador 15 % Ni/La-Al₂O₃ preparados con diferentes cantidades de PVA: (a) conversión de CO₂, (b) conversión de H₂, (c) rendimiento a CH₄ y (d) rendimiento a CO, frente a la temperatura de reacción.

En la Tabla 3.45 se recogen datos obtenidos a partir de las curvas en función de la temperatura. La T₁₀ disminuye con el uso de PVA, pero no se ven grandes diferencias su incremento. Sin embargo, la T₅₀ se consigue disminuir con la adición y el aumento de PVA. Por otro lado, aunque la X_{CO₂}^{máx} aumenta de forma ligera con el empleo del aditivo, la temperatura necesaria para alcanzar dichos valores disminuye.

El metano producido en la reacción aumenta ligeramente con la incorporación del PVA, y, además, la temperatura que requiere para llegar a esos valores es inferior. En cuanto a la productividad máxima, aumenta ligeramente, dando un valor máximo de 154 mL/min con un 1 % de PVA.

Tabla 3.45. Datos obtenidos del test de actividad de los catalizadores 15 % Ni/La-Al₂O₃ preparados con PVA en la reacción de metanación de CO₂.

PVA (%)	0,0	0,3	0,7	1,0	1,3	1,6
T ₁₀ (°C)	267	254	256	256	256	252
T ₅₀ (°C)	311	303	302	298	299	296
X _{CO₂} ^{máx} (%)	84	86	88	88	88	87
T _{XCO₂} ^{máx} (°C)	396	383	377	367	375	374
T _{CH₄} ^{máx} (°C)	396	383	377	367	375	373
Y _{CH₄} ^{máx} (%)	82	84	86	86	86	85
CH ₄ ^{máx} (mL/min g _{Cat.})	150	150	153	154	153	151
Y _{CO} ^{CO₂máx} (%)	0	0	0	0	0	0
Y _{CO} ^{máx} (%)	4	4	4	4	4	4

Finalmente, considerando el rendimiento CO se observa que en todos los casos asciende al aumentar la temperatura hasta alcanzar un valor del 4 %. Cabe destacar que ninguno de los catalizadores produce cantidades significativas de CO cuando la conversión de CO₂ pasa por el máximo.

3.4. Discusión

El objetivo de este capítulo es la selección de un catalizador activo y selectivo para la reacción de metanación de CO₂. Para ello se han realizado estudios sobre diferentes variables de preparación como el método de deposición de la fase activa, la modificación del soporte con lantano, la selección de la fase activa y el empleo de PVA como aditivo. Los estudios están conectados entre sí y no se realizaron de forma independiente, pero para una discusión más clara se irán estudiando uno a uno de forma separada.

3.4.1. Preparación del catalizador

Los catalizadores heterogéneos pueden prepararse por diferentes métodos. En el caso de los catalizadores soportados, el método empleado en su preparación determina las propiedades del mismo, influyendo en la dispersión, el tipo de interacción entre la fase activa y el soporte en el que se dispersa, y, por tanto, en la actividad, selectividad y estabilidad [10, 11, 12].

Entre los métodos más empleados se encuentran la impregnación a volumen de poro (IP) [13,14] y la precipitación-depósito (PD) [15]. La IP es un método simple con el que es posible un buen control de la carga de metal, sin tener que utilizar un exceso de líquido [16, 17]. Pero, la actividad de los catalizadores preparados por este método, puede mejorarse mediante la preparación por PD, que ha mostrado mejores resultados debido a la mayor dispersión de la fase activa que puede obtenerse por esta técnica [18].

En este trabajo se han comparado los catalizadores 15 % Ni/Al₂O₃ y el 15 % Ni/La-Al₂O₃ obtenidos por los dos métodos mencionado anteriormente, a los que se ha añadido otro método más, el denominado el método todo-en-uno (TU). Dicho método es un tipo de impregnación húmeda o impregnación con exceso de solución, en la que se añaden otros aditivos necesarios para el recubrimiento de sustratos estructurados. Estos aditivos tienen por objeto modular las propiedades reológicas y de mojado del sustrato para permitir un recubrimiento correcto y adherente. Como esta tesis tiene por objeto estudiar catalizadores estructurados, se ha añadido a este estudio preliminar de catalizadores en polvo, el que se obtiene por secado y calcinación de la suspensión del método todo-en-uno, dando lugar a un sólido denominado en inglés *slurried catalyst*. Por ello, se prepararon dos catalizadores a partir de la suspensión del método todo-en-uno. Uno sin poli(vinil alcohol), denominado TU, y otro con 1 % de PVA, denominado TU^{1P}.

Los resultados mostrados en la Tabla 3.3 indican que los catalizadores PD y TU^{1P} son los que ofrecen la mayor dispersión de la fase activa sobre el soporte con partículas de Ni de menor tamaño, lo que aporta mayor superficie disponible para la adsorción de los reactivos, que debería dar lugar a la mayor actividad catalítica [19, 20] (Figuras 3.10 y 3.11).

La evaluación de la actividad catalítica en la reacción de Sabatier es complicada por la limitación termodinámica que hace que la conversión máxima obtenible disminuya al aumentar la temperatura. Por ello, los test de actividad se suelen llevar a cabo con una programación de temperatura analizando los productos de reacción de la manera más rápida posible para obtener así más puntos en las curvas de conversión frente a temperatura. En nuestro caso se ha utilizado una velocidad de calentamiento baja, 1 °C/min, y un análisis por GC muy rápido gracias al uso de un cromatógrafo compacto que permite un análisis cada 5 minutos. Con ello se obtienen las gráficas tipo a las que se muestran, por ejemplo, en las Figuras 3.9 y 3.10, que muestran bastante bien la tendencia de cada muestra y permiten discriminar diferencias de actividad cuando estas son muy marcadas. Sin embargo, cuando las diferencias son sutiles, no es tan fácil

la diferenciación pues las curvas se cruzan entre si dificultando la tarea. Por ello, en un intento de ayudar a la clarificación de esta comparación, se han añadido tablas como la 3.8 y la 3.9, en las que se indican diferentes puntos singulares de dichas gráficas. Se muestran así las temperaturas a las que se alcanza el 10 % de conversión de CO₂ y el 50 %. La del 10 % debería ser la más representativa ya que corresponde a condiciones diferenciales, pero los resultados indican que los datos no son demasiado fiables en esta región de baja temperatura y hay que seguir toda la curva para realmente confirmar si una muestra es más activa que otra o no. La T₅₀, o temperatura a la que se alcanza el 50 % de conversión, suele usarse mucho para caracterizar la actividad de las muestras medidas con una progresión de temperatura, por lo que también se ha incluido en las tablas antes citadas. Sin embargo, dado el carácter de conversión limitada con la temperatura de la reacción, creemos que la indicación más clara de la actividad es el máximo de conversión de CO₂ que se obtiene y la temperatura a la que se alcanza. Cuanto más activa es la muestra, el máximo de conversión se obtiene a menor temperatura, y, por tanto, dicho máximo puede ser más elevado. Ambos parámetros no son por tanto independientes y normalmente bastaría con uno de ellos. Pero dado el carácter discreto de las curvas con un número limitado de puntos experimentales unido al consiguiente error experimental, hace que no siempre los dos indicadores permitan la misma ordenación de la actividad de las muestras, por lo que se ha preferido mantener ambos datos en la tabla.

Al comparar los datos mostrados en las figuras y tablas antes citadas, se confirma que efectivamente, las muestras más activas, con pequeñas diferencias entre ellas, son las preparadas por precipitación depósito y las preparadas por todo-en-uno. Esto está en principio de acuerdo con lo que muestra la quimisorción de CO (Tabla 3.3), indicando que la actividad del catalizador en esta reacción está relacionada con la extensión de la superficie de Ni que expone la muestra, tal y como la medimos por quimisorción de CO.

Las muestras PD y TU son las más interesantes, pero su preparación es claramente diferente. La de precipitación depósito, PD, es más complicada de preparar, ya que requiere una precipitación por hidrólisis de urea en una etapa lenta que requiere, además, del control de la temperatura y un filtrado final con varios lavados con agua caliente, mientras que la TU solo requiere mezclar los componentes y secar la suspensión obtenida. Por otro lado, si el objetivo final es la preparación de catalizadores estructurados, el método PD requiere la preparación adicional de una suspensión con el catalizador para llevar a cabo el recubrimiento. En el caso del TU, la suspensión está optimizada para el recubrimiento, con lo que en una sola etapa

podemos hacer la preparación del catalizador soportado y su estructuración sobre los sustratos elegidos. La conclusión, por tanto, de este estudio, es que la técnica de preparación más adecuada para nuestro caso es la de todo-en-uno con PVA, TU^{1P} que es la que se utilizará en el resto del estudio

3.4.2. Modificación del soporte con lantano

El soporte en un catalizador heterogéneo puede influir en múltiples factores como la morfología, la dispersión de la fase activa o la adsorción de los gases, afectando finalmente a las propiedades catalíticas. Uno de los catalizadores más estudiados para la reacción de Sabatier es el níquel soportado en alúmina [21, 22, 23], que ha sido ampliamente utilizada por su bajo coste y su capacidad de dispersar especies metálicas. Sin embargo, este catalizador se desactiva por efecto de la temperatura [24], tanto por sinterizado de la fase activa como del soporte. Se han estudiado diversos dopantes que mejoran la estabilidad térmica del soporte [25, 26] y modifican su estructura, entre ellos los lantánidos [27, 28]. Por ello, se ha estudiado la influencia de la modificación del soporte con La y su utilización con los diferentes métodos de introducción de la fase activa estudiados. Se han preparado, por tanto, dos series de catalizadores, una sobre alúmina (Al_2O_3) y otra sobre la misma alúmina modificada con lantano ($\text{La-Al}_2\text{O}_3$).

La modificación de la alúmina con La produce un cambio drástico en la textura de esta, que se reproduce cuando se comparan todos los catalizadores preparados sobre ambos soportes. La superficie específica de los catalizadores disminuye (Tabla 3.2), presentando poros de 10 nm, en lugar de poros de 3 y 6 nm que muestra la alúmina no modificada (Figura 3.3).

Asimismo, aunque la dispersión de la fase activa en el soporte no se modifica con la incorporación de lantano (Tabla 3.3), la actividad sí mejora de forma muy marcada como se ve en la Figura 3.12. Los enlaces Al-O-Al del Al_2O_3 son sitios ácidos fuertes de Lewis, que se ven neutralizados con la adición de La, generando sitios ácidos de Lewis más débiles [25]. Gao y cols. [29] muestran que la distribución de los sitios ácidos/básicos puede ser un factor determinante en la actividad de catalizadores basados en níquel en la reacción de metanación de CO_2 , siendo los sitios básicos en la superficie de los catalizadores los que ayudan a la adsorción/activación de CO_2 [30], además de favorecer la formación de metano en lugar de CO. Esto último se ha podido comprobar observando la disminución del rendimiento a metano (Figura 3.13). Además, se ha corroborado por DTP- CO_2 (Figura 3.7), que la adición de lantano al soporte

mejora significativamente su basicidad y favorece la formación de sitios básicos débiles. Con todo ello, este cambio en la acidez del soporte podría explicar la mejora significativa de la actividad y de la selectividad sin cambios en el tamaño o la dispersión de la fase activa.

Vemos por tanto, que la reacción de Sabatier tiene un carácter complejo, o usando la terminología propuesta por Boudart, "demandante" [31], es decir, la actividad específica no es únicamente proporcional a la superficie metálica ya que la basicidad de la muestra, del soporte en este caso, influye de manera decisiva en actividad observada.

3.4.3. Fase activa

Se han estudiado tres factores relacionados con la fase activa del catalizador para la metanación de CO_2 , el metal activo, el porcentaje del mismo y la incorporación de un promotor de dicha fase activa.

3.4.3.1. Metal activo

Los metales que se han analizado como fase activa son el cobalto y el níquel. Ambos metales son activos en la metanación de CO_2 [32], por lo que se han utilizado para la preparación de los catalizadores 15 % Co/La- Al_2O_3 y 15 % Ni/La- Al_2O_3 , y, estos mismos, incluyendo PVA en su preparación.

La dispersión del metal obtenida sobre el soporte depende claramente del metal seleccionado. El níquel da lugar a una mayor la dispersión que el Co. Las partículas de níquel presentes son de menor tamaño comparándolas con las de cobalto (Tabla 3.12). Todo ello implica una mayor superficie de contacto entre el metal y los gases de reacción, pudiendo ser este un factor determinante en la actividad de los catalizadores. Así, se ha podido comprobar una clara mejora de la actividad del catalizador basado en níquel, dando lugar a mayores conversiones a temperaturas de reacción inferiores (Tabla 3.16). Además, el rendimiento a metano se consiguió mejorar hasta un 23 %.

Por todo ello, se ha considerado más conveniente el empleo del níquel como fase activa de los catalizadores para la metanación de CO_2 .

3.4.3.2. Cantidad de metal

Existe una relación entre la actividad de un catalizador y la cantidad de fase activa presente [33, 34]. Por ello, se ha estudiado la influencia del porcentaje de metal en el catalizador Ni/La-Al₂O₃, desde 4 hasta 17 %.

El aumento de la cantidad de fase activa ha dado lugar a una disminución de la superficie específica del catalizador. Este cambio es debido en gran parte al efecto dilución como se puede ver en la Tabla 3.46, en la que se ha recalculado la superficie específica por gramo de soporte. El resto puede deberse a la obstrucción parcial de la porosidad por la fase activa.

Tabla 3.46. Superficie específica de las muestras obtenida por fisiorción de N₂.

Muestras	S _{BET} (m ² /g _{Cat.})	S _{BET} * (m ² /g _{Cat.})
La-Al ₂ O ₃	91	91
4 % Ni /La-Al ₂ O ₃	90	87
9 % Ni /La-Al ₂ O ₃	83	83
13 % Ni /La-Al ₂ O ₃	82	79
15 % Ni /La-Al ₂ O ₃	67	77
17 % Ni /La-Al ₂ O ₃	64	75

* Superficie específica calculada por gramo de soporte.

Asimismo, el aumento del contenido en fase activa conlleva una disminución de la dispersión, lo que supone que el tamaño de las partículas sea mayor, como se ha observado por diversas técnicas (Tablas 3.19 y 3.21). Sin embargo, la reducibilidad aumenta ligeramente (Tabla 3.19) como se observa también por RTP (Figura 3.22). Se ve que con el aumento del contenido en níquel, aumentan las especies de menor interacción con el soporte, α-NiO y β-NiO (Figura 3.46) [35], reducibles a menor temperatura que son las que dan lugar a los sitios activos clave para la metanización [36], mientras que la proporción de aluminatos (γ-NiO), menos activos, disminuye [37].

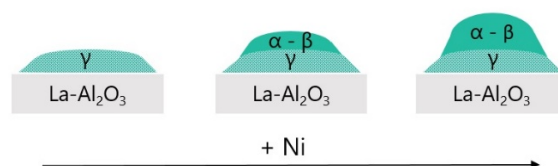


Figura 3.46. Representación esquemática del efecto del aumento del contenido en fase activa en las fases de Ni con mayor o menor interacción metal-soporte.

Analizando la superficie metálica por gramo de catalizador (Tabla 3.19), se aprecia que esta aumenta hasta un determinado contenido en Ni (13-15 %), a partir del cual la superficie metálica disminuye a pesar de añadir más Ni. Este comportamiento concuerda con lo observado en el test de actividad de los catalizadores (Figura 3.22, Tabla 3.22). El incremento de la carga de Ni implica un aumento de la actividad hasta alcanzar un límite con el 15 %. Un aumento adicional del 2 % de la carga hasta alcanzar el 17 % conlleva una disminución de la actividad, ya que la conversión obtenida es inferior.

Los buenos resultados que ofrece el catalizador 15 % Ni/La-Al₂O₃ nos permitieron fijar la carga óptima del catalizador en un 15 %.

3.4.3.3. Promotores: Paladio y Platino

Para finalizar con las modificaciones de la fase activa, se ha estudiado el efecto de la promoción de los catalizadores 15 % Ni/La-Al₂O₃ y 15 % Ni/La-Al₂O₃^{1P} con paladio y platino en la metanación de CO₂. Estos metales nobles suelen añadirse a los catalizadores de Ni para favorecer la reducibilidad de la fase activa. Pero, ambos promotores pueden interferir en las especies presentes en el catalizador. Los catalizadores monometálicos de Pd no han sido estudiados en la metanación de CO₂, y, los de Pt, favorecen la formación de CO en lugar de CH₄ en la reducción de CO₂, por lo que son catalizadores más atractivos para la reacción reverse water gas shift (RWGS) [38].

Sin embargo, los catalizadores de Ni modificados con Pd o Pt presentan comportamientos diferentes. Como cabía esperar, el modificador actúa principalmente en la reducibilidad de los catalizadores (Figura 3.29). La incorporación de los promotores da lugar al desplazamiento del máximo a temperaturas inferiores, desde 590 °C hasta 424 °C, dando lugar a catalizadores reducibles a menores temperaturas.

Los óxidos de Pd y Pt se reducen a baja temperatura y propician la disociación del hidrogeno que se bombea superficialmente (*H-spillover*) a las partículas de NiO (Figura 3.47). Estas partículas se reducen más fácilmente con H atómico que con H₂ molecular [39, 40].

Una vez reducidos, se pueden formar las aleaciones Ni-Pt y Ni-Pd, que según Lu y cols., [41] y, Tanaka y cols. [42], tienen diferentes capacidades de adsorción de CO. Más

concretamente, se favorece la adsorción CO y se debilita la energía del enlace C-O, lo que repercute en la actividad catalítica.

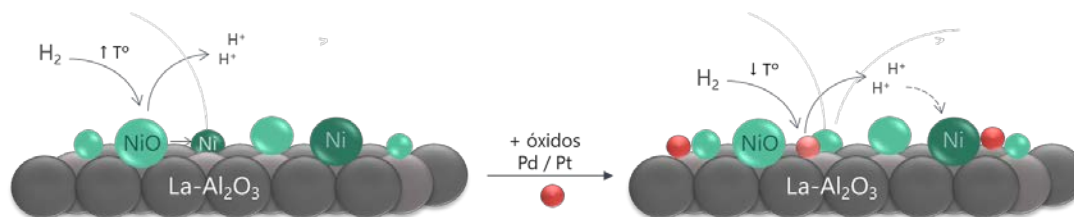


Figura 3.47. Esquema propuesto del mecanismo de disociación del H_2 durante la reducción del óxido de níquel promovida por Pt o Pd.

Como se ha mencionado anteriormente, el paladio y el platino promueven la reducibilidad del óxido de níquel a temperaturas inferiores. Su adición a los catalizadores 15 % Ni/La- Al_2O_3 y 15 % Ni/La- Al_2O_3 ^{1P} no ha dado lugar a mejoras en su actividad en la reacción de metanación manteniendo su temperatura de reducción previa en 550 °C (Tabla 3.47). En el caso del paladio se reduce notablemente la superficie activa (Tabla 3.24), dando lugar a un empeoramiento de la actividad del catalizador. Además, se da una disminución progresiva del rendimiento a CH_4 con el aumento de la cantidad de Pd (Figura 3.30). Aunque hay estudios que indican que la adición de Pd puede mejorar la actividad y la selectividad del catalizador [43], Wu y cols., y, Farrauto y cols., comprobaron que su introducción mejora la capacidad catalítica del Ni para la disociación del CH_4 [44, 45], por lo que el Pd podría no ser un promotor adecuado en este caso. Con platino, sin embargo, cuando se añade en bajas proporciones (0,5 %), parece que mejora la dispersión de la fase activa, pero superar esa cantidad la dispersión comienza a disminuir (Tabla 3.24), aunque este comportamiento no se ve reflejado en la actividad del catalizador. Plama y cols. [46] observaron que una adición del 0,5 % del catalizador consiguió mejorar la actividad y selectividad del catalizador, pero una cantidad superior disminuyó el CH_4 generado, debido a la mayor producción de CO que bloquea los sitios activos de Ni para la metanación.

La elección de la temperatura de reducción de un catalizador implica realizar un balance entre dos fenómenos contrapuestos. El aumento de la temperatura permite una mayor reducción del níquel, pero se favorece la movilidad de las partículas y su sinterizado [47, 48], disminuyendo la dispersión de la fase activa. Por el contrario, la elección de una temperatura menor implica reducir una menor proporción de la fase activa, pero se evita su sinterizado.

Como se ha podido comprobar, los promotores no consiguen mejorar la actividad catalítica manteniendo las condiciones de reducción establecidas inicialmente. Esto sugiere que a 550 °C la reducción del Ni es suficientemente alta para ver un efecto positivo de los promotores de reducción. Sin embargo, cuando se disminuye la temperatura de reducción hasta 450 °C (Tabla 3.47), la adición de 0,5 % de Pt al catalizador 15 % Ni/La-Al₂O₃, produce una actividad similar a la que posee el catalizador 15 % Ni /La-Al₂O₃^{1P} que da lugar a los mejores resultados cuando la reducción se realizaba a 550 °C, disminuyendo la temperatura de reducción necesaria 100 °C. Comparando el catalizador 15 % Ni-0,5 % Pt/La-Al₂O₃ reducido a 450 °C, con el resto de catalizadores estudiados, se consigue la disminución de la temperatura máxima de conversión de CO₂ hasta 78 °C en algunos casos.

Tabla 3.47. Datos obtenidos del test de actividad de los catalizadores.

Catalizador	T _{reducción} (°C)	X _{CO₂} ^{máx} (%)	T _{CO₂} ^{máx} (%)
15 % Ni/La-Al ₂ O ₃	550	84	396
15 % Ni-0,5 % Pd/La-Al ₂ O ₃	550	85	406
15 % Ni-1,0 % Pd/La-Al ₂ O ₃	550	81	424
15 % Ni-2,0 % Pd/La-Al ₂ O ₃	550	77	447
15 % Ni-0,5 % Pt/La-Al ₂ O ₃	550	84	409
15 % Ni-1,0 % Pt/La-Al ₂ O ₃	550	83	411
15 % Ni-2,0 % Pt/La-Al ₂ O ₃	550	85	398
15 % Ni/La-Al₂O₃^{1P}	550	88	367
15 % Ni-0,5 % Pt/La-Al ₂ O ₃ ^{1P}	550	88	371
<hr/>			
15 % Ni/La-Al ₂ O ₃	450	83	406
15 % Ni-0,5 % Pd/La-Al ₂ O ₃	450	87	388
15 % Ni-0,5 % Pt/La-Al₂O₃	450	87	369
15 % Ni-1,0 % Pt/La-Al ₂ O ₃	450	85	382
15 % Ni-2,0 % Pt/La-Al ₂ O ₃	450	79	416
15 % Ni/La-Al ₂ O ₃ ^{1P}	450	84	403
15 % Ni-0,5 % Pt/La-Al ₂ O ₃ ^{1P}	450	87	375

Por tanto, aunque la temperatura de reducción necesaria se consiguió disminuir 100 °C con el uso del Pt, la actividad del catalizador 15 % Ni/La-Al₂O₃^{1P} no se ha logrado mejorar de forma significativa.

3.4.4. Efecto de los aditivos de la suspensión

El método todo-en-uno incluye aditivos que pueden modificar las propiedades del catalizador preparado. En todos los casos se añadió alúmina coloidal, empleado para mejorar la estabilidad de la suspensión y la adherencia del catalizador a los sustratos estructurados [49]. Además, se estudió la influencia de la incorporación de un segundo aditivo, el PVA, y el porcentaje del mismo.

El PVA es un polímero sintético que se obtiene por hidrólisis de los grupos acetato del poli (acetato de vinilo) (Figura 3.48). El grado de hidrólisis influirá en la solubilidad en agua del compuesto [50].

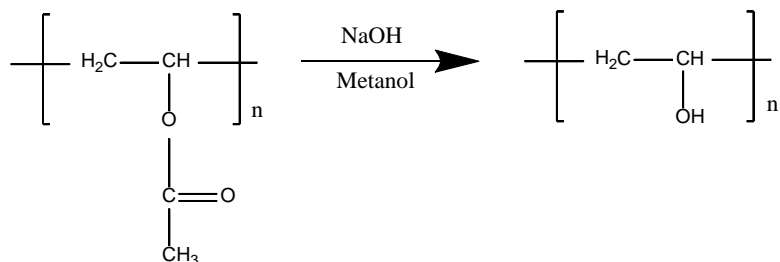


Figura 3.48. Reacción de obtención del poli (vinil alcohol).

Este polímero se ha incluido en la preparación de catalizadores añadiendo diferentes porcentajes a la suspensión (0,3-1,6 %).

Como se ha explicado anteriormente, tras la preparación de la suspensión, esta se seca y se calcina. Aunque este aditivo se elimina en el último paso del proceso de preparación del catalizador, como se observa mediante el análisis termogravimétrico (Figuras 3.37, 38 y 39), hemos visto que influye en las propiedades de catalizador final.

El PVA se emplea para la mejora de las propiedades reológicas de la suspensión de partida. Su adición a una suspensión acuosa influye en la viscosidad [51]. Como se muestra en la Figura 3.36, la viscosidad de todas las suspensiones que contienen PVA es superior, incrementando de manera más destacable con 1,3 y 1,6 %. Este aumento en la viscosidad puede ser determinante para el uso de esta suspensión en la preparación de los catalizadores estructurados que se analizará en el siguiente capítulo.

Asimismo, este polímero modifica la tensión superficial [52], permitiendo que la suspensión del catalizador pueda entrar con mayor facilidad en toda la porosidad del

soporte y reduciendo las fuerzas capilares durante el secado, lo que aumenta la superficie específica del catalizador (Tabla 3.39).

La disminución de la tensión superficial podría también explicar la mejora de la dispersión de la fase activa observada. En efecto, la disminución de las fuerzas capilares durante el secado puede evitar el fenómeno de concentración de las sales de Ni en la porosidad más estrecha durante dicho secado permitiendo una mejor repartición de la fase activa en toda la superficie del soporte, lo que desfavorece el fenómeno de sinterizado del Ni. Este efecto, podría por tanto explicar la mejora la dispersión de la fase metálica (Tabla 3.40), dando lugar a una mayor superficie metálica, y partículas de menor tamaño observadas por diversas técnicas como la quimisorción de CO (Tabla 3.40), DRX (Tabla 3.43) y TEM (Tabla 3.44). Esto permite una mayor posibilidad de contacto entre la fase activa y los gases de reacción obteniéndose así, un catalizador más activo en la reacción de metanación de CO₂ [19, 20, 53]. La incorporación del PVA mejora la actividad hasta un contenido del 1 %, con el que da lugar a una disminución de la $T_{XCO_2}^{m\acute{a}x}$ de 29 °C (Tabla 4.45). Asimismo, se consigue aumentar ligeramente la productividad a metano, sin conllevar un aumento de la producción de CO como subproducto no deseado. Sin embargo, el incremento del PVA a partir del 1 % no ofrece beneficios en las propiedades catalíticas.

3.5. Conclusiones

Se han llevado a cabo estudios de varios aspectos de la preparación que están relacionados entre sí para la búsqueda de un catalizador para la reacción de metanación de CO₂ (Figura 3.49).

De los diferentes catalizadores 15 % Ni/Al₂O₃ y 15 % Ni/La-Al₂O₃ preparados por diferentes métodos se ha elegido por su sencillez y versatilidad el método todo-en-uno.

La modificación del soporte con lantano ha supuesto una mejora significativa de la actividad del catalizador, por lo que el soporte elegido para el catalizador es La-Al₂O₃.

El níquel, con un contenido del 15 %, ofrece mejores resultados que el cobalto. Además, estos resultados no se han mejorado con la incorporación de paladio y platino como promotores.

Finalmente, la adición de PVA a la formulación ha ayudado a controlar el tamaño de partícula del níquel. Mediante el aumento del contenido de PVA hasta el 1 % se han

conseguido partículas aún más pequeñas, dando lugar a una superficie metálica por gramo de catalizador mayor. De esta manera, se ha conseguido mejorar la actividad del catalizador y una mayor selectividad a metano. Por ello, el 1 % de PVA se ha incluido como aditivo en la suspensión para la preparación del catalizador 15 % Ni/Al₂O₃ para la reacción estudiada.

El conjunto de estos resultados permite afirmar que la actividad de la reacción de Sabatier depende de la superficie de Ni expuesta por el catalizador, pero que depende también de la modificación de la alúmina con lantano, probablemente por un aumento de la basicidad del soporte, o más específicamente, de la capacidad de este de activar el CO₂.



Figura 3.49. Esquema del proceso de selección del catalizador para la metanación de CO₂.

3.6. Referencias

- [1] Zhao, A., Ying, W., Zhang, H., Ma, H., Fang, D., Ni-Al₂O₃ catalysts prepared by solution combustion method for syngas methanation. *Catalysis Communications* 17 (2012) 34–38.
- [2] Ronsch, S., Schneider, J., Matthischke, S., Schluter, M., Gotz, M., Lefebvre, J., Prabhakaran, P., Bajohr, S., Review on methanation–From fundamentals to current projects. *Fuel* 166 (2016) 276–296.
- [3] Liang, C., Tian, H., Gao, G., Zhang, S., Liu, Q., Dong, D., Hu, X., Methanation of CO₂ over alumina supported nickel or cobalt catalysts: Effects of the coordination between metal and support on formation of the reaction intermediates. *International Journal of Hydrogen Energy* 45 (2020) 531-543.
- [4] Bartholomew, C. H., Hydrogen adsorption on supported cobalt, iron and nickel. *Catalysis Letters* 7 (1990) 27-52.
- [5] Schanke, D., Vada, S., Blekkan, E.A., Hilmen, A.M., Hoff, A., Holmen, A., Study of Pt- Promoted Cobalt CO Hydrogenation Catalysts. *Journal of Catalysis* 156, 1 (1995) 85-95.
- [6] Li, H., Li, J., Ni, H., Song, D., Studies on cobalt catalyst supported on silica with different pore size for Fischer–Tropsch synthesis. *Catalysis Letters* 110, 1–2 (2006) 71-76.
- [7] Bechara, R., Balloy, D., Dauphin, J. Y., Grimblot, J., Influence of the Characteristics of γ -Aluminas on the Dispersion and the Reducibility of Supported Cobalt Catalysts. *Chemistry of Materials* 11, 7 (1999) 1705.
- [8] Fukuhara, C., Hayakawa, K., Suzuki, Y., Kawasaki, W., Watanabe, R., A novel nickel-based structured catalyst for CO₂ methanation: A honeycomb-type Ni/CeO₂ catalyst to transform greenhouse gas into useful resources. *Applied Catalysis A: General* 532 (2017) 12–18.
- [9] Mihet, M., Lazar, M. D., Methanation of CO₂ on Ni/ γ -Al₂O₃: Influence of Pt, Pd or Rh promotion. *Catalysis Today* 306 (2018) 294–299.
- [10] Li, C., Chen, Y. W., Temperature-programmed-reduction studies of nickel oxide/alumina catalysts: effects of the preparation method. *Thermochimica Acta* 256 (1995) 457 -465.

- [11] Wang, L., Liu, H., Liu, Y., Chen, Y., Yang, S., Influence of preparation method on performance of Ni-CeO₂ catalysts for reverse water-gas shift reaction. *Journal of rare earths* 31, 6 (2013) 559.
- [12] Signoretto, M., Menegazzo, F., Di Michele, A., Fioriniello, E., Effects of Support and Synthetic Procedure for Sol-Immobilized Au Nanoparticles. *Catalysts* 6 (2016) 87.
- [13] Atzori, L., Cutrufello, M. G., Meloni, D., Cannas, C., Gazzoli, D., Monaci, R., Sini, M. F., Highly active NiO-CeO₂ catalysts for synthetic natural gas production by CO₂ methanation. *Catalysis Today* 299 (2016) 183–192.
- [14] Li, W., Liu, Y., Mu, M., Ding, F., Liu, Z., & Guo, X., Organic acid-assisted preparation of highly dispersed Co/ZrO₂ catalysts with superior activity for CO₂ methanation. *Applied Catalysis B: Environmental* 254 (2019) 531–540.
- [15] Liu, J., Li, C., Wang, F., He, S., Chen, H., Zhao, Y., Wei, M., Evans, D. G., Duan, X., Enhanced low-temperature activity of CO₂ methanation over highly-dispersed Ni/TiO₂ catalyst. *Catalysis Science & Technology* 3 (2013) 2627.
- [16] Chang, F. W., Kuo, M. S., Tsay, M. T., Hsieh, M. C., Hydrogenation of CO₂ over nickel catalysts on rice husk ash-alumina prepared by incipient wetness impregnation. *Applied Catalysis A: General* 247 (2003) 309–320.
- [17] Das, T., Deo, G., Effects of metal loading and support for supported cobalt catalyst. *Catalysis Today* 198, 1 (2012) 116–124.
- [18] Le, T. A., Kang, J. K., Lee, S. H., Park, E. D., CO and CO₂ Methanation Over Ni/γ-Al₂O₃ Prepared by Deposition-Precipitation Method. *Journal of Nanoscience and Nanotechnology* 19, 6 (2019) 3252-3262.
- [19] Kopula, J., Luisetto, I., Tuti, S., Meneghini, C., Iucci, G., Battocchio, C., Mobilio, S., Casciardi, S., Sisto, R., Nickel supported on YSZ: The effect of Ni particle size on the catalytic activity for CO₂ methanation. *Journal of CO₂ Utilization* 23 (2018) 200-211.
- [20] Wu, H. C., Chang, Y. C., Wu, J. H., Lin, J. H., Lin, I. K., Chen, C. S., Methanation of CO₂ and reverse water gas shift reactions on Ni/SiO₂ catalysts: the influence of particle size on selectivity and reaction pathway. *Catalysis Science & Technology* 5 (2015) 4154.
- [21] Song, F., Zhong, Q., Yu, Y., Shi, M., Wu, Y., Hu, J., Obtaining well-dispersed Ni/Al₂O₃ catalyst for CO₂ methanation with a microwave-assisted method. *International Journal of Hydrogen Energy* 42 (2017) 4174-4183.

- [22] Daroughegi, R., Meshkani, F., Rezaei, M., Enhanced activity of CO₂ methanation over mesoporous nanocrystalline Ni–Al₂O₃ catalysts prepared by ultrasound-assisted co-precipitation method. *International Journal of Hydrogen Energy* 42 (2017) 15115-15125.
- [23] Danaci, S., Protasova, L., Lefevre, J., Bedel, L., Guilet, R., Marty, P., Enhanced activity of CO₂ methanation over mesoporous nanocrystalline Ni–Al₂O₃ catalysts prepared by ultrasound-assisted co-precipitation method. *Catalysis Today* 273 (2016) 234-243.
- [24] Sehested, J., Gelten, J. A. P., Helveg, S., Sintering of nickel catalysts: Effects of time, atmosphere, temperature, nickel-carrier interactions, and dopants. *Applied Catalysis A: General* 309 (2006) 237-246.
- [25] Yamamoto, T., Hatsui, T., Matsuyama, T., Tanaka, T., Funabiki, T., Structures and Acid–Base Properties of La/Al₂O₃ Role of La Addition to Enhance Thermal Stability of γ-Al₂O₃. *Chemical Materials* 15 (2003) 4830-4840.
- [26] Alphonse, P., Faure, B., Thermal stabilization of alumina modified by lanthanum. *Microporous and Mesoporous Materials* 196 (2014) 191-198.
- [27] Loong, C. K., Richardson, J. W., Ozawa, M., Structural phase transformations of rare-earth modified transition alumina to corundum. *Journal of Alloys and Compounds* 250 (1997) 356-359.
- [28] West, G. D., Perkins, J. M., Lewis, M. H., The effect of rare earth dopants on grain boundary cohesion in alumina. *Journal of the European Ceramic Society* 27 (2007) 1913-1918.
- [29] Liang, C., Zhang, L., Zheng, Y., Zhang, S., Liu, Q., Gao, G., Methanation of CO₂ over nickel catalysts: Impacts of acidic/basic sites on formation of the reaction intermediates. *Fuel* 262 (2020) 116521.
- [30] Garbarino, G., Wang, C., Cavattoni, T., Finocchio, E., Riani, P., Flytzani-stephanopoulos, M., Busca, G., A study of Ni/La–Al₂O₃ catalysts: A competitive system for CO₂ methanation *Applied Catalysis B: Environmental* 248 (2018) 286–297.
- [31] Boudart, M., Catalysis by Supported Metals. *Advances in Catalysis* 20 (1969) 153-166.
- [32] Habazaki, H., Yamasaki, M., Zhang, B., Kawashima, A., Co-methanation of carbon monoxide and carbon dioxide on supported nickel and cobalt catalysts prepared from amorphous alloys. *Applied Catalysis A: General* 172 (1998) 131–140.

- [33] Liang, C., Gao, Z., Lian, H., Li, X., Zhang, S., Impacts of metal loading in Ni/attapulgitite on distribution of the alkalinity sites and reaction intermediates in CO₂ methanation reaction. *International Journal of Hydrogen Energy* 45, 32 (2020) 16153–16160.
- [34] Alrafei, B., Polaert, I., Ledoux, A., Azzolina-Jury, F., Remarkably stable and efficient Ni and Ni-Co catalysts for CO₂ methanation. *Catalysis Today* 346 (2020) 23-33.
- [35] Zhang, J., Xu, J., Jin, X., Ge, X., Li, W., Characterizations and activities of the nano-sized Ni/Al₂O₃ and Ni/La–Al₂O₃ catalysts for NH₃ decomposition. *Applied Catalysis A: General* 290 (2005) 87–96.
- [36] Lechkar, A., Barroso, A., Blanco, G., Pintado, M. J., Soussi, M., Methanation of carbon dioxide over ceria-praseodymia promoted Ni-alumina catalysts. Influence of metal loading, promoter composition and alumina modifier. *Fuel* 234 (2018) 1401–1413.
- [37] Quindimil, A., De-la-Torre, U., Pereda-Ayo, B., Davó-Quiñonero, A., Bailón-García, E., Lozano-Castelló, D., González-Marcos, J. A., Bueno-López, A., González-Velasco, J. R., Effect of metal loading on the CO₂ methanation: A comparison between alumina supported Ni and Ru catalysts. *Catalysis Today* 356 (2020) 419–432.
- [38] Yang, X., Su, X., Chen, X., Duan, H., Liang, B., Liu, Q., Liu, X., Ren, Y., Huang, Y., Zhang, T., Promotion effects of potassium on the activity and selectivity of Pt/zeolite catalysts for reverse water gas shift reaction. *Applied Catalysis B: Environmental* 216 (2017) 95–105.
- [39] Beaumont, S. K., Alayoglu, S., Specht, C., Michalak, W. D., Pushkarev, V. V., Guo, J., Kruse, N., Somorjai, G. A., Combining in Situ NEXAFS Spectroscopy and CO₂ Methanation Kinetics To Study Pt and Co Nanoparticle Catalysts Reveals Key Insights into the Role of Platinum in Promoted Cobalt Catalysis. *Journal of the American Chemical Society* 136 (2014) 9898–9901.
- [40] Yan, C., Wang, C.H., Lin, M., Bhalothia, D., Yang, S. S., Fan, G. J., Wang, J. L., Chan, T. S., Wang, Y. L., Tu, X., Dai, S., Wang, K. W., He, J. H., Chen, T. Y., Local synergetic collaboration between Pd and local tetrahedral symmetric Ni oxide enables ultra-high-performance CO₂ thermal methanation. *Journal of Materials Chemistry A* 8 (2020) 12744–12756.
- [41] Tanksale, A., Beltramini, J. N., Dumesic, J. A., Lu, G. Q., Effect of Pt and Pd promoter on Ni supported catalysts — A TPR / TPO / TPD and microcalorimetry study. *Journal of Catalysis* 258 (2008) 366–377.
- [42] Kikkawa, S., Teramura, K., Asakura, H., Hosokawa, S., Tanaka, T., Isolated Platinum Atoms in Ni/γ-Al₂O₃ for Selective Hydrogenation of CO₂ toward CH₄. *The Journal of Physical Chemistry C* 123 (2019) 23446–23454.

- [43] Mihet, M., Lazar, M.D., Methanation of CO₂ on Ni/ γ -Al₂O₃: Influence of Pt, Pd or Rh promotion. *Catalysis Today* 306 (2018) 294–299.
- [44] Li, K., Zhou, Z., Wang, Y., Wu, Z., A theoretical study of CH₄ dissociation on NiPd (111) surface. *Surface Science* 612 (2013) 63-68.
- [45] Arellano-Treviño, M.A., Kanani, N., Jeong-Potter, C.W., Farrauto, R.J. Bimetallic catalysts for CO₂ capture and hydrogenation at simulated flue gas conditions. *Chemical Engineering Journal* 375 (2019) 121953.
- [46] Renda, S., Ricca, A., Plama, V., Study of the effect of noble metal promotion in Ni-based catalyst for the Sabatier reaction. *International Journal of Hydrogen Energy* 46 (2021) 12117-12127.
- [47] Alijishi, A., Veilleux, G., Hernandez Lalinde, J. A., Kopyscinski, J., The effect of synthesis parameters on ordered mesoporous nickel alumina catalyst for CO₂ methanation. *Applied Catalysts A: General* 549 (2018) 263-272.
- [48] Liu, Y., Gao, J., Liu, Q., Gu, F., Lu, X., Jia, L., Xu, G., Zhong, Z., Su, F., Preparation of high-surface-area Ni/ α -Al₂O₃ catalysts for improved CO methanation. *RSC Advances* 5 (2015) 7539.
- [49] Rao Peela, N., Mubayi, A., Kunzru, D., Washcoating γ -alumina on stainless steel microchannels. *Catalysis Today* 147 (2009) 17–23.
- [50] Tubbs, R. K., Sequence distribution of partially hydrolyzed poly(vinyl acetate). *Journal of Polymer Science Part A-1: Polymer Chemistry* 4, 3 (1966) 623-629.
- [51] Oyanagi, Y., Matsumoto, M., Viscosity of moderately concentrated aqueous solutions of polyvinyl alcohol. *Journal of Colloid Science* 17 (1962) 426-438.
- [52] Silfredo Javier Bohórquez, Tesis Doctoral, UPV/EHU, (2008).
- [53] Van Herdeveld, R., Hartog, F., Influence of Metal Particle Size in Nickel-on-Aerosil Catalysts on Surface Site Distribution, Catalytic Activity and Selectivity. *Advances in Catalysis* 22 (1972) 75-113.

4

Catalizadores estructurados

4.1. ESTUDIO PREVIO: INFLUENCIA DEL CAMBIO EN EL CONTENIDO EN SÓLIDO DE LA SUSPENSIÓN EN LAS PROPIEDADES DEL CATALIZADOR SUSPENDIDO 207

4.1.1.	CARACTERIZACIÓN	208
4.1.1.1.	SUSPENSIÓN DE CATALIZADORES	209
4.1.1.1.1.	Potencial Z: microelectroforesis por velocimetría de láser doppler	209
4.1.1.1.2.	Tamaño de partícula: Dispersión dinámica de luz	209
4.1.1.1.3.	Reometría: viscosimetría rotacional	210
4.1.1.2.	CATALIZADOR SUSPENDIDO	211
4.1.1.2.1.	Fisorción de N ₂	211
4.1.1.2.2.	Quimisorción de CO e H ₂	213
4.1.1.2.3.	Difracción de rayos X (DRX)	215
4.1.1.2.4.	Reducción a temperatura programada de H ₂ (RTP-H ₂)	216
4.1.2.	TEST DE ACTIVIDAD CATALÍTICA	217
4.1.3.	DISCUSIÓN	220

4.2. MONOLITOS 221

4.2.1.	MONOLITOS DE FeCrAl	222
4.2.1.1.	CARACTERIZACIÓN	223
4.2.1.1.1.	Microscopía electrónica de barrido (SEM): Pretratamiento del FeCrAl	223
4.2.1.1.2.	Recubrimientos	224
4.2.1.1.3.	Porosimetría de Hg	224
4.2.1.1.4.	Test de adherencia	225
4.2.1.1.5.	Microscopio óptico	226
4.2.1.1.6.	Fisorción de N ₂	227
4.2.1.1.7.	Quimisorción de CO en dinámico	228
4.2.1.1.8.	Reducción a temperatura programada de H ₂ (RTP-H ₂)	229
4.2.1.2.	REACCIÓN DE METANACIÓN DE CO ₂	230
4.2.1.2.1.	Influencia del tamaño de canal	230
4.2.1.2.1.1.	Test de actividad (Carga de catalizador = 0,2 g)	230
4.2.1.2.1.2.	Temperatura (Carga de catalizador = 0,2 g)	232
4.2.1.2.1.3.	Test de actividad (Carga de catalizador = 1 g)	234
4.2.1.2.1.4.	Temperatura (Carga de catalizador = 1 g)	236
4.2.1.2.2.	Variación de la carga de catalizador	238
4.2.1.2.2.1.	Test de actividad (RF1)	238
4.2.1.2.2.2.	Temperaturas (RF1)	240
4.2.1.2.2.3.	Test de actividad (RF4)	242

4.2.1.2.2.4.	Temperatura (RF4)	244
4.2.2.	MONOLITOS DE ALUMINIO	246
4.2.2.1.	CARACTERIZACIÓN	246
4.2.2.1.1.	Microscopía electrónica de barrido (SEM): Pretratamiento del aluminio	246
4.2.2.1.2.	Recubrimientos	247
4.2.2.1.3.	Test de adherencia	248
4.2.2.1.4.	Fisorción de N ₂	249
4.2.2.1.5.	Quimisorción de CO en dinámico	250
4.2.2.1.6.	Reducción a temperatura programada de H ₂ (RTP-H ₂)	250
4.2.2.2.	REACCIÓN DE METANACIÓN DE CO ₂	251
4.2.2.2.1.	Canal	251
4.2.2.2.1.1.	Test de actividad	251
4.2.2.2.1.2.	Temperatura	254
4.2.2.2.2.	Carga	256
4.2.2.2.2.1.	Test de actividad	256
4.2.2.2.2.2.	Temperatura	258
4.2.3.	MONOLITOS DE LATÓN	259
4.2.3.1.	CARACTERIZACIÓN	260
4.2.3.1.1.	Microscopía electrónica de barrido (SEM): Pretratamiento del latón	260
4.2.3.1.2.	Recubrimientos	261
4.2.3.1.3.	Test de adherencia	261
4.2.3.1.4.	Fisorción de N ₂	262
4.2.3.1.5.	Quimisorción de CO en dinámico	263
4.2.3.1.6.	Reducción a temperatura programada de H ₂ (RTP-H ₂)	263
4.2.3.2.	REACCIÓN DE METANACIÓN DE CO ₂	264
4.2.3.2.1.	Test de actividad	264
4.2.3.2.2.	Temperatura	265

4.3. ESPUMAS **267**

4.3.1.	ESPUMAS DE FeCrAl	267
4.3.1.1.	CARACTERIZACIÓN	267
4.3.1.1.1.	Recubrimiento	267
4.3.1.1.2.	Porosimetría de Hg	268
4.3.1.1.3.	Test de adherencia	269
4.3.1.1.4.	Fisorción de N ₂	269
4.3.1.1.5.	Quimisorción de CO en dinámico	270
4.3.1.1.6.	Reducción a temperatura programada de H ₂ (RTP-H ₂)	271
4.3.1.2.	REACCIÓN DE METANACIÓN DE CO ₂	271

4.3.1.2.1.	Test de actividad catalítica	271
4.3.1.2.2.	Temperatura	273
4.3.2.	ESPUMAS DE ALUMINIO	275
4.3.2.1.	CARACTERIZACIÓN	275
4.3.2.1.1.	Recubrimiento	275
4.3.2.1.2.	Test de adherencia	276
4.3.2.1.3.	Fisisorción de N ₂	276
4.3.2.1.4.	Quimisorción de CO en dinámico	278
4.3.2.2.	REACCIÓN DE METANACIÓN DE CO ₂	279
4.3.2.2.1.	Test de actividad catalítica	279
4.3.2.2.2.	Temperatura	281
<u>4.4.</u>	<u>DISCUSIÓN</u>	<u>282</u>
4.4.1.	ESTUDIO DEL RECUBRIMIENTO	282
4.4.2.	INFLUENCIA DE LA CARGA DEPOSITADA EN CATALIZADORES ESTRUCTURADOS	286
4.4.3.	INFLUENCIA DE LA NATURALEZA DEL SUSTRATO EN CATALIZADORES ESTRUCTURADOS	289
4.4.4.	INFLUENCIA DE LA FORMA DEL SUSTRATO EN CATALIZADORES ESTRUCTURADOS	296
4.4.5.	INFLUENCIA DE LA DIMENSIÓN CARACTERÍSTICA DEL SUSTRATO EN CATALIZADORES ESTRUCTURADOS	298
4.4.6.	CATALIZADOR SUSPENDIDO VS ESTRUCTURADO	299
<u>4.5.</u>	<u>CONCLUSIONES</u>	<u>303</u>
<u>4.6.</u>	<u>REFERENCIAS</u>	<u>305</u>

En este capítulo se han estudiado catalizadores estructurados obtenidos mediante el recubrimiento de diversos sustratos estructurados. El catalizador suspendido 15 % Ni/La-Al₂O₃^{1P} ha dado lugar a buenos resultados en el capítulo anterior. Pero, su suspensión posee una baja viscosidad, ya que a altas velocidades de cizalla no alcanza el valor de 10 cP que se estima necesario para obtener recubrimientos homogéneos [1] sin conllevar un excesivo número de recubrimientos. Por ello, se ha llevado a cabo un estudio previo que permita la modificación de la viscosidad de la suspensión, mediante el cambio del contenido en sólido, sin perjudicar las propiedades catalíticas del catalizador. Posteriormente, se han utilizado monolitos metálicos como sustrato estructurado del catalizador, y, finalmente, espumas metálicas de porosidad abierta.

4.1. Estudio previo: Influencia del cambio en el contenido en sólido de la suspensión en las propiedades del catalizador suspendido

Como se ha mencionado anteriormente, el método todo-en-uno permite el uso de una misma suspensión para la preparación de catalizadores en polvo, como para la de catalizadores estructurados. Las propiedades que requiere esta suspensión recubrir sustratos estructurados (viscosidad particularmente que controla la homogeneidad del recubrimiento y la carga obtenida en cada recubrimiento) pueden no corresponder con las utilizadas en la obtención del catalizador suspendido en polvo. Como se ha visto en el capítulo anterior, la adición de PVA a la suspensión proporciona mejoras en las propiedades del catalizador final (dispersión metálica) y controla la viscosidad. Por ello, se ha estudiado el contenido de PVA de la suspensión sin que ello comprometa los beneficios que proporciona dicho aditivo.

Para ello, se preparó el catalizador 15 % Ni/La-Al₂O₃ suspendido con PVA mediante suspensiones con diferentes contenidos en sólido (C.S.). La composición de referencia utilizada en la preparación del catalizador 15 % Ni/La-Al₂O₃^{1P} es la correspondiente al 10 % C.S. Se han preparado dos series variando el C.S. y manteniendo la relación en peso Ni/PVA = 1,4 (Tabla 4.1), y otra manteniendo la relación en peso PVA/H₂O = 0,011, descritos en la Tabla 4.2.

El primer caso (Tabla 4.1), consiste en la reducción o el aumento de la fase diluyente (agua), sin modificar la cantidad del resto de componentes. El segundo (Tabla 4.2), consiste en modificar la cantidad de agua, cambiando proporcionalmente la cantidad de PVA.

Tabla 4.1. Descripción de la composición de las suspensiones manteniendo la relación Ni/PVA = 1,4.

Contenido en sólido (%)	5	10	15	16	20
Relación PVA/H ₂ O	0,006	0,011	0,020	0,021	0,029
Ni(NO ₃) ₂ ·6H ₂ O (%)	3,7	6,5	10,0	10,5	13,5
La-Al ₂ O ₃ (%)	3,9	6,9	10,8	11,3	14,4
Agua (%)	91,2	84,6	76,1	75,0	68,0
Alúmina coloidal (%)	0,6	1,0	1,6	1,7	2,2
Poli(vinil alcohol) (PVA) (%)	0,5	1,0	1,5	1,6	2,0

Tabla 4.2. Descripción de la composición de las suspensiones manteniendo la relación PVA/H₂O = 0,011.

Contenido en sólido (%)	8	10	13	22
Relación Ni/PVA	1,0	1,4	2,0	4,0
Ni(NO ₃) ₂ ·6H ₂ O (%)	5,0	6,5	8,9	14,9
La-Al ₂ O ₃ (%)	5,3	6,9	9,5	15,9
Agua (%)	87,9	84,6	79,2	66,0
Alúmina coloidal (%)	0,8	1,0	1,4	2,4
Poli(vinil alcohol) (PVA) (%)	1,0	1,0	0,9	0,8

A continuación, se reúnen los resultados de caracterización y test de actividad de los diferentes catalizadores suspendidos obtenidos tras el secado la calcinación de las diferentes suspensiones formuladas.

4.1.1. Caracterización

Se caracterizaron las suspensiones para poder llegar a condiciones óptimas de recubrimientos de los catalizadores estructurados, y los catalizadores suspendidos, muestras en polvo, obtenidos con ellas.

4.1.1.1. Suspensión de catalizadores

4.1.1.1.1. Potencial Z: microelectroforesis por velocimetría de láser doppler

La estabilidad de la suspensión es un factor determinante en el proceso de recubrimiento para la obtención de catalizadores estructurados. Una suspensión con una estabilidad adecuada, permite que la capa de catalizador que recubre al sustrato sea más homogénea. Haussonne y cols. [2] definieron potenciales a partir de ± 20 -30 mV como los valores adecuados para obtener suspensiones estables. El potencial Zeta de la suspensión soporte La- Al_2O_3 se ha medido desde pH 2 hasta 12 (Figura 4.1).

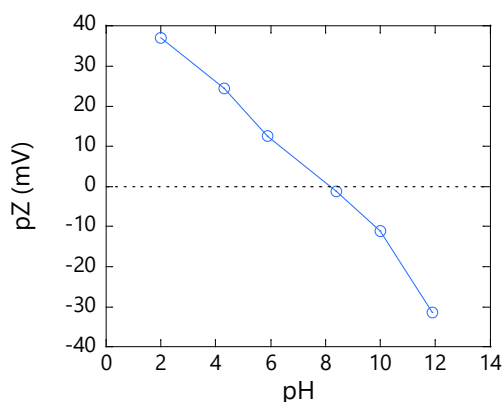


Figura 4.1. Potencial Z frente al pH de la suspensión del soporte La- Al_2O_3 .

Los valores de pH que dan lugar a los potenciales deseados son los extremos, pHs ácidos (2-4) y básico (12). Además, cabe destacar, que el pH de la alúmina coloidal empleada en la preparación de la suspensión es de 4. Por estos dos motivos, todas las suspensiones fueron preparadas a pH 4.

4.1.1.1.2. Tamaño de partícula: Dispersión dinámica de luz

Se midió la distribución del tamaño de partícula de la suspensión del soporte (La- Al_2O_3) mediante dispersión dinámica de luz. Tstsekou y cols. [3] mostraron que, para obtener un recubrimiento con buena adherencia, el tamaño de las partículas debe ser inferior a $10 \mu\text{m}$.

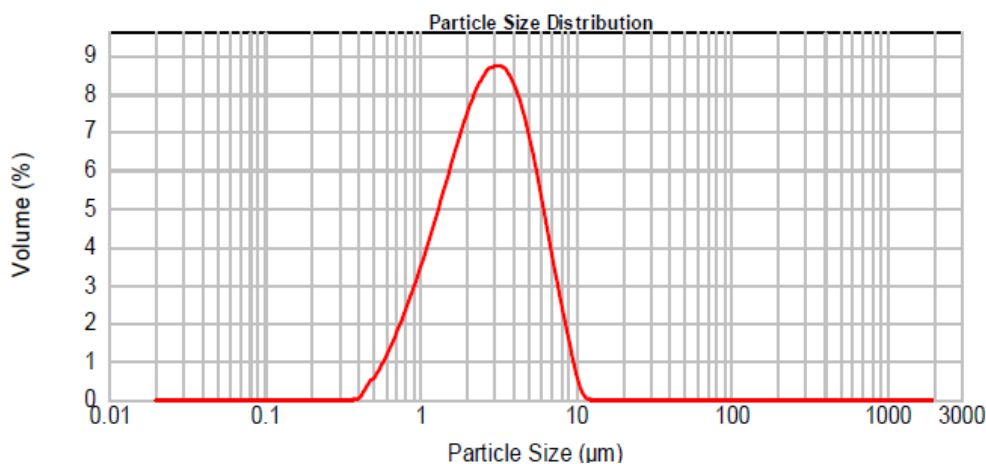


Figura 4.2. Distribución del tamaño de partícula del soporte La-Al₂O₃ suspendido.

Como se observa en la Figura 4.2, la distribución de tamaños de partícula es monomodal, con un máximo sobre 3 µm. Además, el diámetro equivalente volumétrico no supera 10 µm (Tabla 4.3).

Tabla 4.3. Diámetro equivalente volumétrico de la suspensión del soporte.

Sistema	D [4,3] (µm)
La-Al ₂ O ₃	4,7

4.1.1.1.3. Reometría: viscosimetría rotacional

Una de las variables más importante en el recubrimiento de sustratos estructurados es la viscosidad de la suspensión del catalizador, que influye en el número de recubrimientos necesaria para cargar la cantidad de catalizador deseado, así como en la homogeneidad del recubrimiento originado [4]. Por este motivo, la viscosidad de las suspensiones utilizadas en la preparación de los catalizadores se midió mediante viscosimetría rotacional. Como las suspensiones son no newtonianas, los resultados obtenidos se muestran en la Figura 4.3, donde se representa la viscosidad frente al contenido en sólido de la suspensión a dos velocidades de cizalla: 10 – 1000 s⁻¹ [5, 6]. De esta forma se simulan las condiciones cuando se recubre el sustrato estructurado, baja velocidad de cizalla y las que representan las condiciones cuando se elimina el exceso de suspensión por centrifugado, altas velocidades (1000 – 3600 s⁻¹), [7].

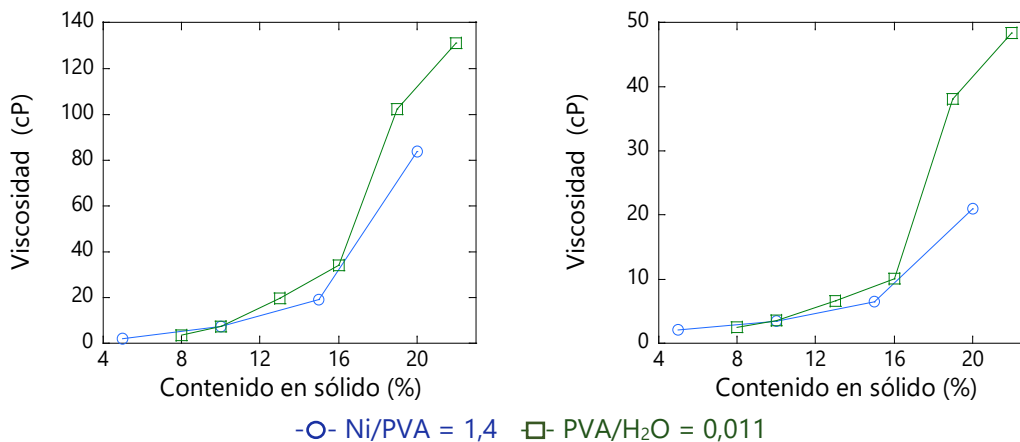


Figura 4.3. Viscosidad de la suspensión del catalizador 15 % Ni/La-Al₂O₃ en función del contenido en sólido a velocidades de cizalla: (a) bajas (10 s⁻¹) y (b) altas (1000 s⁻¹).

Los valores de viscosidad obtenidos de las suspensiones formuladas muestran que la tendencia es la misma cuando las medidas se realizan a baja y alta velocidad de cizalla. Sin embargo, el incremento de la viscosidad con el aumento del contenido en sólido se hace más significativo en los valores superiores de contenido en sólido estudiados.

Inicialmente, en los bajos contenidos en sólido la viscosidad obtenida con las suspensiones con Ni/PVA constante o PVA/H₂O constante son similares. Sin embargo, al aumentar el contenido en sólido, se producen diferencias, ya que la viscosidad es más elevada al mantener la relación PVA/H₂O = 0,011. A velocidades de cizalla elevadas con un 16 % de contenido en sólido se consigue alcanzar una viscosidad de 10 cP, considerado como un valor adecuado para asegurar un recubrimiento homogéneo [1].

4.1.1.2. Catalizador suspendido

4.1.1.2.1. Fisorción de N₂

Se estudiaron las propiedades texturales del soporte La-Al₂O₃ y de los catalizadores por fisorción de N₂.

En la Figura 4.4 se representa el volumen adsorbido frente a la presión relativa. En todos los casos, las isothermas obtenidas son de tipo IV, típicas de las muestras sólidas mesoporosas. La cantidad máxima adsorbida por el soporte es mayor que la de los catalizadores preparados con él.

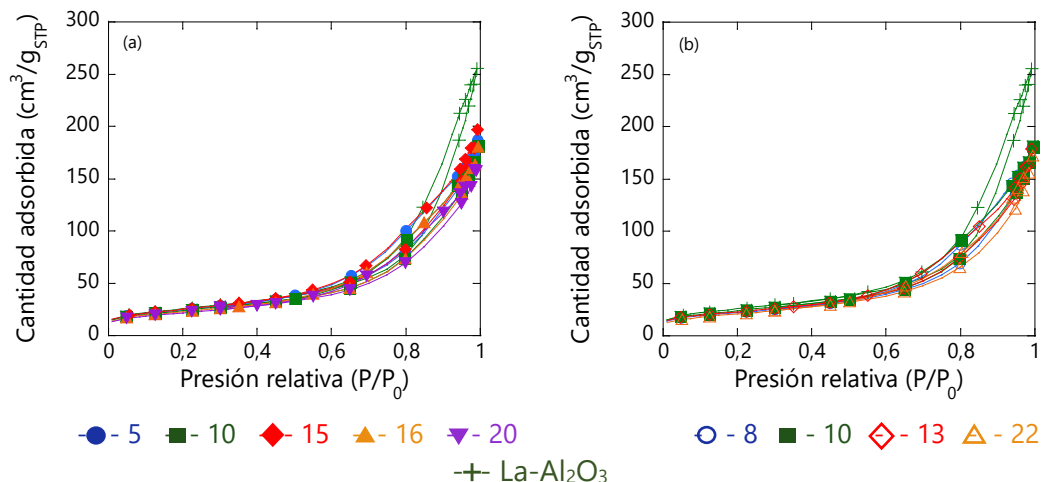


Figura 4.4. Representación de las isothermas obtenidas por fisisorción de N₂ del soporte (La-Al₂O₃) y los catalizadores preparados en función del contenido en solido de la suspensión en la que se basan, manteniendo la relación: (a) Ni/PVA = 1,4 y (b) PVA/H₂O = 0,011.

A partir de las isothermas de adsorción, se calculan los datos que se recogen en la Tabla 4.4, como la superficie específica, el volumen de poro y el diámetro de poro equivalente.

Tabla 4.4. Propiedades texturales del soporte y los catalizadores.

	C.S. (%)	S _{BET} (m ² /g _{Cat.})	V _p (cm ³ /g _{Cat.})	d _p (nm)
<i>La-Al₂O₃</i>	-	91	0,39	17
Ni/PVA = 1,4	5	88	0,29	13
	10	82	0,28	14
	15	93	0,31	13
	16	81	0,28	14
	20	80	0,26	13
PVA/H ₂ O = 0,011	8	82	0,28	14
	10	82	0,28	14
	13	82	0,28	13
	22	76	0,27	14

En la Tabla 4.4 se observa que la superficie específica, el volumen de poro y el diámetro de poro equivalente de los catalizadores disminuyen ligeramente respecto a

la del soporte. Sin embargo, no se observan diferencias significativas de los catalizadores obtenidos al variar el contenido en sólido en las diferentes estrategias estudiadas.

La aplicación del método BJH a los datos de desorción permite la obtención de la distribución de los tamaños de poro de las muestras (Figura 4.5).

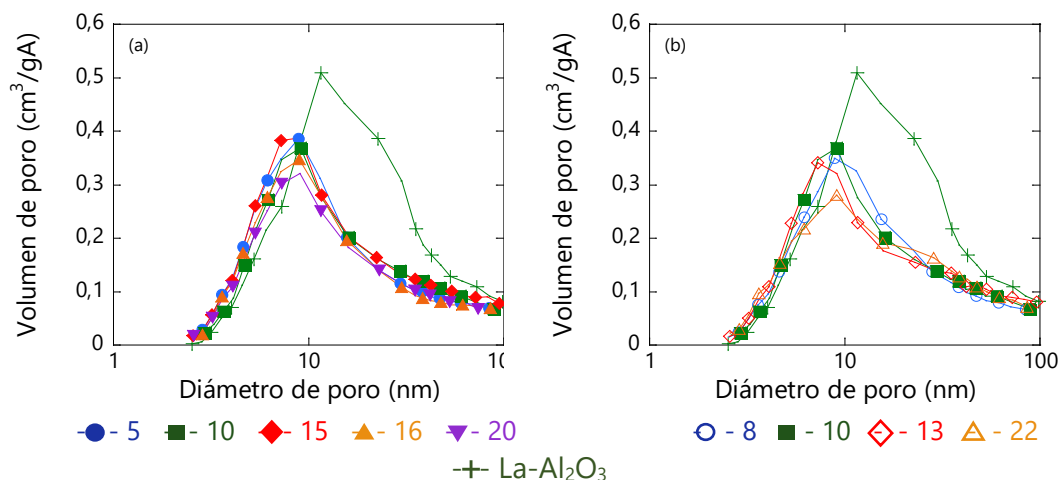


Figura 4.5. Distribución de tamaños de poros obtenidos por fisisorción de N₂ del soporte (La-Al₂O₃) y los catalizadores preparados en función del contenido en sólido de la suspensión en la que se basan, manteniendo la relación: (a) Ni/PVA = 1,4 y (b) PVA/H₂O = 0,011.

La distribución de tamaños de poro del soporte da lugar a un único pico, cuyo máximo se posiciona alrededor de los 10 nm. El volumen total de poros disminuye cuando se analizan los catalizadores, y su máximo se desplaza a diámetros inferiores a 10 nm. Sin embargo, no se observan diferencias importantes en las distribuciones al variar el contenido en sólido de las suspensiones catalíticas.

4.1.1.2.2. Quimisorción de CO e H₂

Las medidas de quimisorción de CO e H₂ sobre los catalizadores han permitido obtener información de la fase activa. En las Tabla 4.5 y 4.6 se muestran los datos calculados a partir de los obtenidos mediante este análisis.

Cuando los catalizadores se preparan manteniendo constante la relación Ni/PVA y se disminuye la cantidad de diluyente (Tabla 4.5), la superficie metálica y la dispersión

disminuyen, y, el tamaño de partícula de Ni aumenta. La reducibilidad de las muestras queda comprendida entre el 76-80 %.

Tabla 4.5. Resultados obtenidos por quimisorción de CO de los catalizadores estudiados.

C.S. (%)	S_{MC} (m ² /g _{Cat.})	S_{MM} (m ² /g _{M.})	D (%)	D_P (Ni ⁰) (nm)	R (%)
5	23,3	155	23,3	3,5	79,8
10	21,6	144	21,6	3,6	77,1
15	19,4	129	19,4	4,1	79,4
16	18,3	122	18,4	4,2	76,1
20	17,4	116	17,4	4,6	78,6

Cuando se modifica la cantidad de diluyente, manteniendo constante la relación PVA/H₂O (Tabla 4.6), también se aprecia una disminución progresiva de la superficie metálica y su dispersión al aumentar el contenido en sólido, provocando un aumento del tamaño de las partículas de Ni. En este caso, la reducción de la dispersión es ligeramente más pronunciada. Por otro lado, la reducibilidad aumenta ligeramente con el aumento en el contenido en sólido.

Tabla 4.6. Resultados obtenidos por quimisorción de CO de los catalizadores estudiados.

C.S (%)	S_{MC} (m ² /g _{Cat.})	S_{MM} (m ² /g _{M.})	D (%)	D_P (Ni ⁰) (nm)	R (%)
8	22,5	150	22,6	3,3	74,3
10	21,6	144	21,6	3,6	77,1
13	17,1	114	17,1	4,9	82,3
22	14,7	98	14,7	5,7	82,8

Tabla 4.7. Resultados obtenidos por quimisorción de H₂ de los catalizadores estudiados.

C.S (%)	S_{MC} (m ² /g _{Cat.})	$S_{MC}^{CO}/S_{MC}^{H_2}$	C.S (%)	S_{MC} (m ² /g _{Cat.})	$S_{MC}^{CO}/S_{MC}^{H_2}$
5	12,3	1,9	8	12,7	1,8
10	10,1	2,1	10	10,1	2,1
15	10,9	1,8	13	10,5	1,6
16	10,2	1,8	22	9,4	1,6
20	10,4	1,7			

La quimisorción de H₂ (Tabla 4.7) no muestran cambios en la tendencia, y, la relación de la superficie metálica obtenida con ambos gases se mantiene alrededor de 2.

4.1.1.2.3. Difracción de rayos X (DRX)

Los difractogramas de DRX de los catalizadores se comparan en las Figuras 4.7 y 4.8. En ellos, se confirma la presencia de diferentes especies, la γ - Al_2O_3 (JCPDS 00-029-0063), el NiO (JCPDS 01-073-1519) y la espinela de níquel (NiAl_2O_4) (JCPDS 00-010-0339), cuyas posiciones recogen en la Tabla 4.8. También se incluyen las posiciones características del óxido de lantano (La_2O_3) (JCPDS 00-002-0688).

Tabla 4.8. Posición de los picos característicos de diferentes especies en rayos X.

Especie	Posición (2θ)
γ - Al_2O_3	19,6; 31,9; 37,6; 45,8; 60,5
NiO	37,3; 43,4; 63,0
NiAl_2O_4 (espinela)	19,1; 31,4; 37,0; 65,5; 69,0; 77,7
La_2O_3	26,1; 29,2; 30,1; 39,7; 46,3; 52,2; 55,7

En la Figura 4.6 se aprecia como los difractogramas del catalizador son similares independientemente del contenido en sólidos de la suspensión de la que se originan.

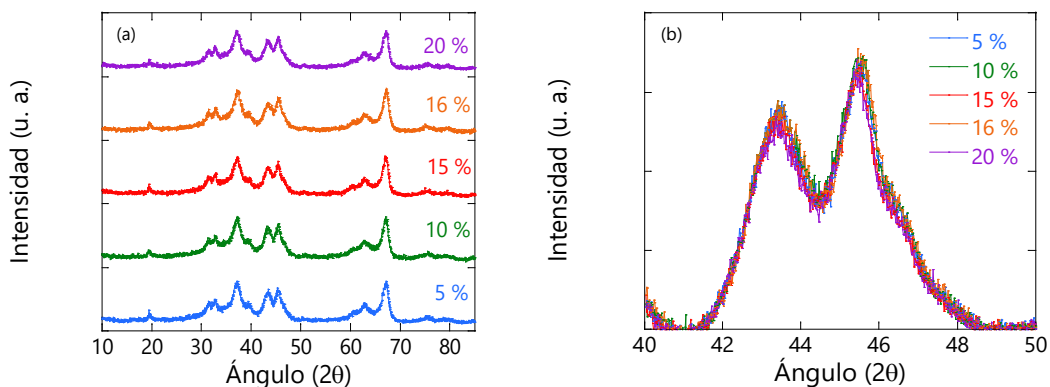


Figura 4.6. Difractograma de rayos X de los catalizadores en función del contenido en sólido de la suspensión en la que se basan, manteniendo la relación Ni/PVA = 1,4.

En la Figura 4.7 se muestra que el cambio en la cantidad de diluyente, genera cambios en la intensidad de los picos correspondientes al NiO. Más concretamente, el pico a $43,4^\circ$ de la especie NiO (Figura 4.7 (b)), se hace más intenso al aumentar el contenido en sólido.

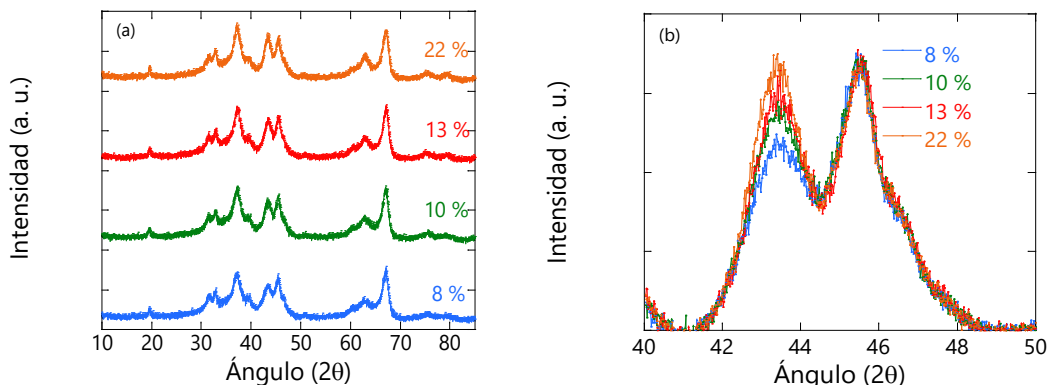


Figura 4.7. Difractograma de Rayos X de los catalizadores en función del contenido en sólido de la suspensión en la que se basan, manteniendo la relación PVA/H₂O = 0,011.

A partir de estos valores de estos dos picos, y mediante la aplicación de la ecuación de Scherrer, se calcula el tamaño de cristal, cuyos valores se presentan en la Tabla 4.9.

Tabla 4.9. Tamaño de cristal de los catalizadores calculado mediante DRX.

15 % Ni/La-Al ₂ O ₃			
Ni/PVA = 1,4		PVA/H ₂ O = 0,011	
C.S. (%)	d _{DRX} (nm)	C.S. (%)	d _{DRX} (nm)
5	5,7	8	5,3
10	5,7	10	5,7
15	5,8	13	5,8
16	5,7	22	6,0
20	5,7	-	-

Debido a que el pico de NiO no varía con la variación de la cantidad de diluyente, el tamaño de partícula no se modifica, cuando se mantiene la relación Ni/PVA constante. En cambio, cuando la relación que se mantiene constante es la del PVA/H₂O, el tamaño de cristal incrementa ligeramente con la disminución del diluyente.

4.1.1.2.4. Reducción a temperatura programada de H₂ (RTP-H₂)

Los perfiles de RTP de catalizadores se representan en la Figura 4.8. Durante el análisis todos alcanzan el 100 % de reducción. En la gráfica de la izquierda se representan los catalizadores preparados variando el contenido en sólido, manteniendo la relación

Ni/PVA (a), y en la derecha (b) manteniendo el PVA/H₂O. En ellos se aprecian especies α -NiO, que su reducción de da hasta los 400 °C, especies β -NiO entre 400 y 700 °C, y especies γ -NiO, reducibles a temperaturas superiores a 700 °C.

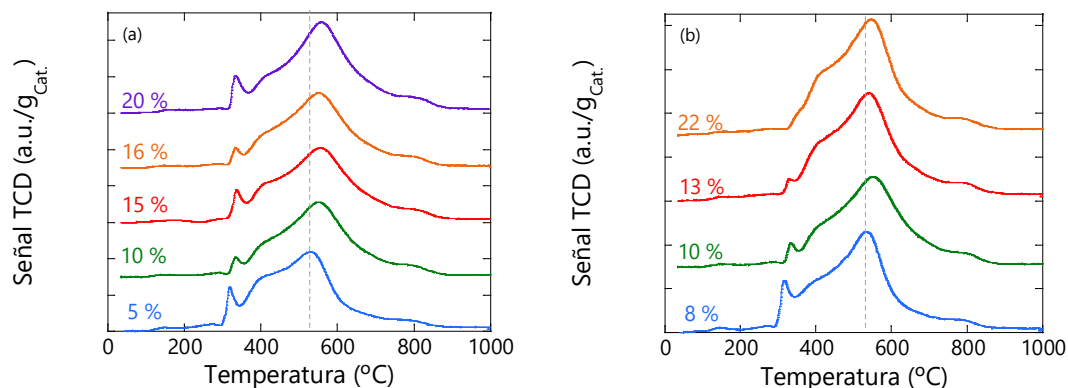


Figura 4.8. Perfiles de RTP-H₂ de los catalizadores preparados en función del contenido en solido de la suspensión en la que se basan, manteniendo la relación: (a) Ni/PVA = 1,4 y (b) PVA/H₂O = 0,011.

En las medidas de RTP de los catalizadores preparados manteniendo la relación Ni/PVA, Figura 4.8 (a), el pico de mayor intensidad se desplaza a temperaturas ligeramente mayores cuando se aumenta el C.S. de 5 al 10 %. Entre el 10 y el 20 % la posición del pico se mantiene. Cuando lo que se mantiene es la relación PVA/H₂O Figura 4.8 (b), el pico se mantiene en la posición. Se aprecia un pico a 310-330 °C que disminuye con el aumento de C.S., y aumenta un el pico a 400 °C que queda solapado por el de 540 °C.

4.1.2. Test de actividad catalítica

En la Figura 4.9 se muestran los resultados del test de actividad catalítica realizado a los catalizadores preparados manteniendo la relación Ni/PVA y PVA/H₂O.

Todos los casos, la conversión del CO₂ y el H₂ empieza a aumentar a partir de los 200 °C, hasta los 350 °C donde se llega al límite termodinámico. A continuación, el incremento de la temperatura implica una disminución de la conversión y del CH₄ generado. Sin embargo, el CO aumenta llegando a un máximo a los 500 °C. La

actividad no se ve gravemente influenciada por el cambio en el contenido en sólido, dando lugar a curvas de ignición similares.

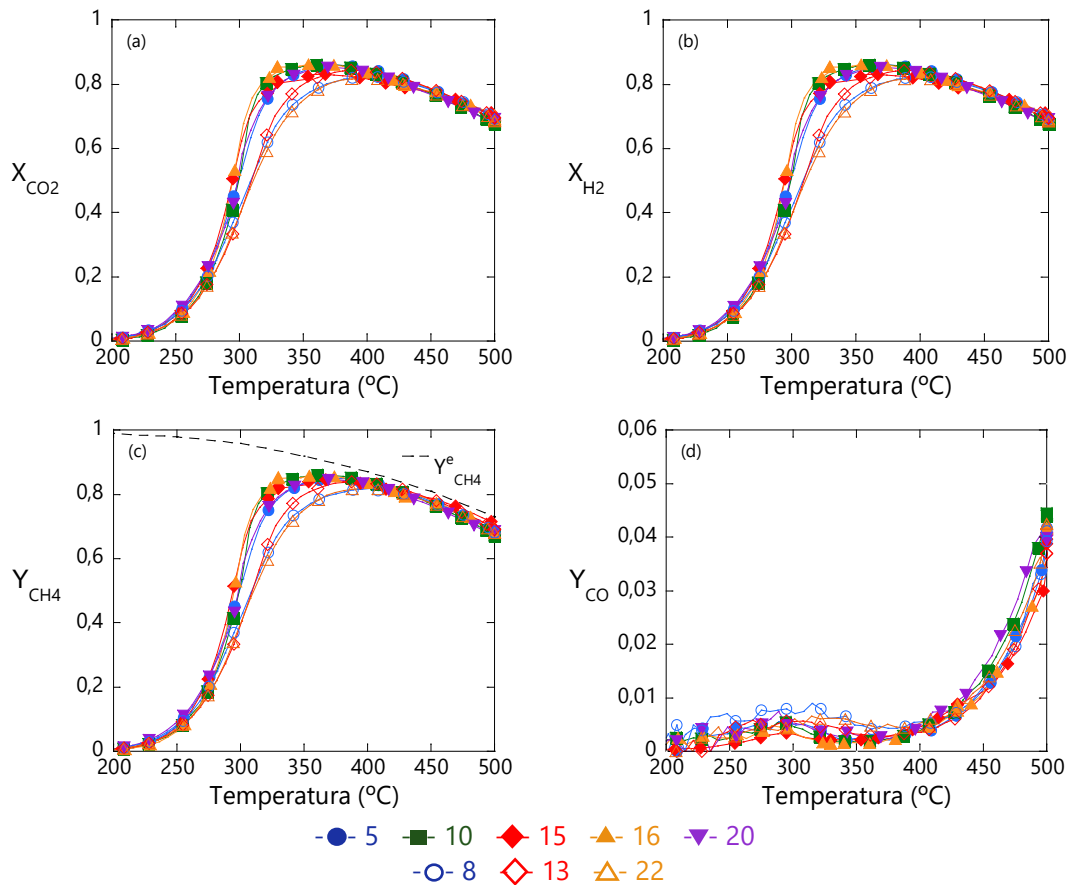


Figura 4.9. Test de actividad catalítica de los catalizadores preparados con diferente contenido en sólido: (a) conversión de CO₂, (b) conversión de H₂, (c) rendimiento a CH₄ y (d) rendimiento a CO, frente a la temperatura de reacción.

Todos los casos, la conversión del CO₂ y el H₂ empieza a aumentar a partir de los 200 °C, hasta los 350 °C donde se llega al límite termodinámico. A continuación, el incremento de la temperatura implica una disminución de la conversión y del CH₄ generado. Sin embargo, el CO aumenta llegando a un máximo a los 500 °C. La actividad no se ve gravemente influenciada por el cambio en el contenido en sólido, dando lugar a curvas de ignición similares.

Cuando los catalizadores se preparan modificando el contenido en sólido, modificando la relación Ni/PVA y manteniendo la PVA/H₂O, aunque la tendencia de las curvas sea similar, hay una pequeña influencia en la actividad de los catalizadores. El catalizador correspondiente al 10 % de contenido en sólido llega a valores de conversión algo superiores, generando más metano y sin que la cantidad de CO incremente de forma notable. El aumento del contenido en sólido da lugar a la disminución de la actividad del catalizador cuando es inferior y superior al 10 %.

A partir de los datos del test de actividad, se han obtenido diversos parámetros de la reacción que se muestran en las Tabla 4.10 y 4.11.

Tabla 4.10. Resultados del test de actividad catalítica de los catalizadores en la reacción de Sabatier, preparados con diferentes contenidos en sólido manteniendo la relación Ni/PVA = 1,4.

Catalizador	15 % Ni-La/Al ₂ O ₃				
	5	10	15	16	20
Contenido en sólido (%)	5	10	15	16	20
T ₁₀ (°C)	256	256	253	263	251
T ₅₀ (°C)	297	298	293	294	297
X _{CO2} ^{máx} (%)	87	88	87	88	87
T _{XCO2} ^{máx} (°C)	369	367	367	368	370
T _{CH4} ^{máx} (°C)	376	367	367	368	370
Y _{CH4} ^{máx} (%)	85	86	85	86	85
CH ₄ ^{máx} (mL/min g _{Cat.})	152	154	149	151	151
Y _{CO} ^{CO2máx} (%)	0	0	0	0	0
Y _{CO} ^{máx} (%)	4	4,5	4	4	4

Mediante el análisis de estos datos se corrobora que no existen diferencias significativas en la actividad catalítica de los catalizadores estudiados cuando la relación Ni/PVA es constante.

Por otro lado, al mantener la relación PVA/H₂O (Tabla 4.11) se confirma que la conversión máxima que alcanza el catalizador del 10 % es ligeramente superior al resto, y, además, la temperatura que requiere es inferior. Esto también sucede con la generación de metano.

Tabla 4.11. Resultados del test de actividad catalítica de los catalizadores en la reacción de Sabatier, preparados con diferentes contenidos en sólido manteniendo la relación PVA/H₂O = 0,011.

Catalizador	15 % Ni-La/Al ₂ O ₃			
Contenido en sólido (%)	8	10	13	22
T ₁₀ (°C)	253	256	262	260
T ₅₀ (°C)	306	298	309	312
X _{CO₂} ^{máx} (%)	84	88	86	84
T _{XCO₂} ^{máx} (°C)	402	367	388	395
T _{CH₄} ^{máx} (°C)	402	367	388	395
Y _{CH₄} ^{máx} (%)	82	86	84	82
CH ₄ ^{máx} (mL/min g _{Cat.})	146	154	150	146
Y _{CO} ^{CO₂máx} (%)	1	0	0	0
Y _{CO} ^{máx} (%)	4	5	4	4

4.1.3. Discusión

La aplicación del método todo-en-uno posibilita la preparación de una suspensión, que empleada en el procedimiento de *washcoating*, permite recubrir sustratos estructurados, a la vez que se lleva a cabo la preparación del catalizador en una sola etapa. Las características de esta suspensión determinarán sus propiedades catalíticas finales.

El catalizador suspendido que dio lugar a buenos resultados en el capítulo previo, fue el 15 % Ni/La-Al₂O₃^{1P} se ha considerado como referencia. El pH de la suspensión, que contenía la sal precursora, el soporte y los aditivos, se mantuvo a pH 4. En ese valor, se puede considerar que la suspensión es estable, ya que el potencial Z da lugar a valores cercanos a + 30 mV (Figura 4.1) [2]. Además, se comprobó que el tamaño de partícula era el óptimo para la obtención de buenos recubrimientos [8]. Sin embargo, la baja viscosidad de la suspensión (Figura 4.3) pone en compromiso el número de recubrimientos necesarios para la obtención de catalizadores estructurados.

El contenido en sólido de la suspensión es un factor determinante en la viscosidad (Figura 4.3). La modificación de este parámetro para conseguir la viscosidad necesaria, sin perjudicar las propiedades del catalizador, precisa considerar cuál es la forma adecuada para llevarlo a cabo. Es importante evaluar cómo debe modificarse junto con

el contenido en sólido, la cantidad de PVA para conservar los beneficios que aporta al catalizador al incluirlo en su preparación (Apartado 3.4). Para ello, se han estudiado dos series, cambios en el contenido en sólido manteniendo la cantidad de PVA constante, es decir, manteniendo la relación Ni/PVA (= 1,4) en la primera serie, o modificando la cantidad de PVA de manera proporcional a la variación de la cantidad de la fase diluyente o el agua, es decir, manteniendo la relación PVA/H₂O (= 0,011) en la segunda.

En ambas series, las propiedades texturales no sufrieron cambios significativos en función del contenido en sólido (Tabla 4.4). Sin embargo, la superficie metálica disminuyó de forma significativa con su aumento al modificar la cantidad de agua junto con la relación Ni/PVA, serie dos (Tabla 4.6). Cuando se mantiene la relación Ni/PVA serie uno, la disminución también se observa, aunque de forma ligeramente menos pronunciada (Tabla 4.5).

Sin embargo, el resultado de DRX mostró pequeñas diferencias en el tamaño de cristal de fase activa cuando se cambió en su preparación el contenido en sólido manteniendo la relación PVA/H₂O), mientras que manteniendo la relación Ni/PVA fue prácticamente constante (Tabla 4.9).

Según los resultados obtenidos, las propiedades catalíticas del catalizador de referencia se conservan razonablemente, pero, cuando los catalizadores se preparan manteniendo la relación Ni/PVA=1,4 son ligeramente superiores. Así, el aumento o la disminución del agua en el rango estudiado no implica cambios dramáticos en la actividad del catalizador. Por lo tanto, manteniendo esta relación se consigue el objetivo de modificar el contenido en sólido de la suspensión, y, por tanto, su viscosidad, sin perjudicar la actividad del catalizador suspendido. Esto conlleva una reducción significativa del número de recubrimientos necesarios y, por tanto, de la duración del proceso de recubrimiento.

4.2. Monolitos

Se han obtenido catalizadores estructurados mediante el método todo-en-uno. Para ello, se han preparados monolitos que se han recubierto con una suspensión, cuya composición recoge en la Tabla 4.12. La elección se ha realizado basándose en los resultados del apartado 4.1. El contenido en sólido de la suspensión seleccionado es del 16 %, que asegura una viscosidad adecuada para la obtención de recubrimientos homogéneos y bien adheridos. Finalmente, tras su secado y calcinación, el catalizador 15 % Ni/La-Al₂O₃ queda adherido a los sustratos seleccionados.

Tabla 4.12. Descripción de la composición de la suspensión seleccionada para la preparación de catalizadores estructurados.

Catalizador	15 % Ni/La-Al ₂ O ₃
Suspensión	
Sal precursora (Ni(NO ₃) ₂ ·6H ₂ O) (%)	10,5
Soporte (La-Al ₂ O ₃) (%)	11,3
Agua (%)	75,0
Alúmina coloidal (%)	1,7
Poli(vinil alcohol) (PVA) (%)	1,6

Los resultados obtenidos con los catalizadores dividen en función del material del sustrato. Los catalizadores estructurados se denominan RF cuando el monolito es de FeCrAl, RA cuando es de aluminio y RL cuando es de latón, seguido del número en función de la densidad de celda del monolito que producen los diferentes rodillos de corrugado que se posee.

4.2.1. Monolitos de FeCrAl

Se prepararon monolitos de FeCrAl de tipo R1, R2, R3 y R4 (Tabla 4.13) recubiertos con el catalizador 15 % Ni/La-Al₂O₃ denominados RF1, RF2, RF3 y RF4 respectivamente.

Tabla 4.13. Propiedades de los diferentes monolitos.

Tipo de Monolito	R1	R2	R3	R4
Diámetro monolito (cm)	16	16	16	16
Densidad de celda monolito (cpsi)	2360	1330	465	289
Diámetro hidráulico del canal (μm)	361	475	827	1065
Superficie geométrica monolito (cm ²)	521	420	260	207
Conductividad térmica axial $k_{e,a}$ (W/m K)	3,5	2,8	1,7	1,4
Conductividad térmica radial $k_{e,r}$ (W/m K)	1,9	1,5	0,9	0,7

A continuación, se recogen los resultados de caracterización y test de actividad obtenidos con los catalizadores estructurados.

4.2.1.1. Caracterización

4.2.1.1.1. Microscopía electrónica de barrido (SEM): Pretratamiento del FeCrAl

Mediante la microscopía electrónica de barrido se estudiaron las láminas de FeCrAl antes y después del pretratamiento térmico (Figura 4.10).

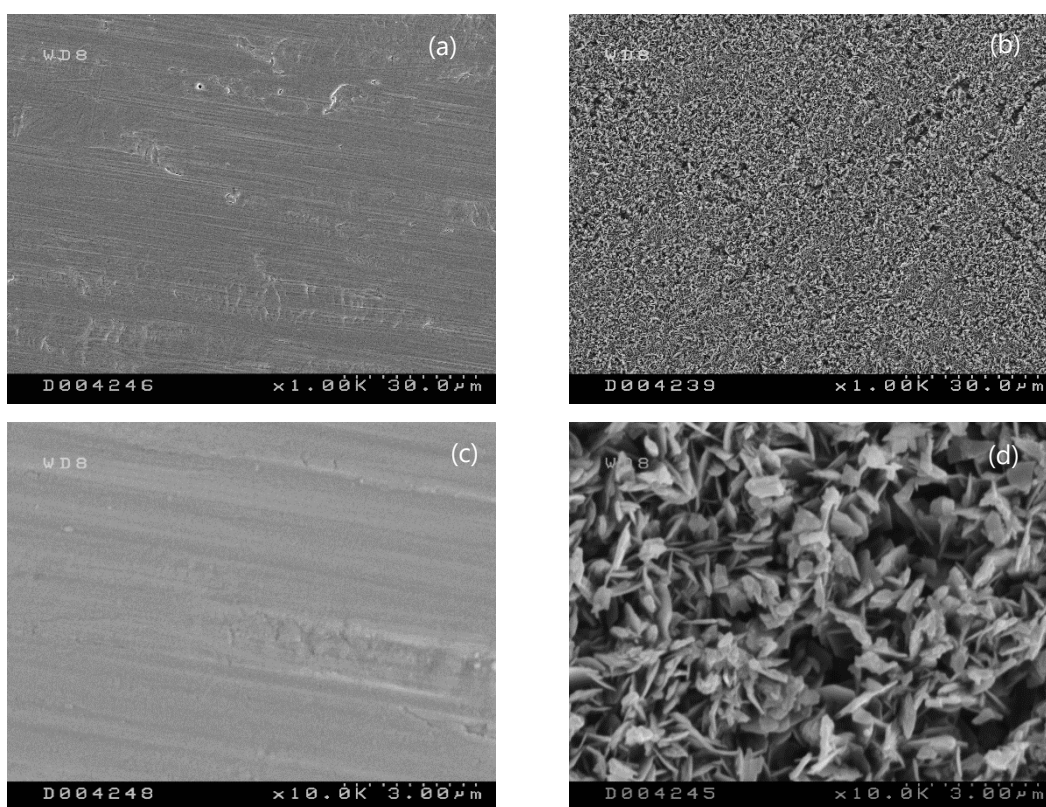


Figura 4.10. Micrografías de los monolitos antes (a, c) y después (b, d) del tratamiento térmico de calcinación obtenidas por SEM.

Como se observa en las micrografías obtenidas en Figura 4.10, tras la calcinación realizada a los monolitos se observa la generación de agujas de alúmina [9] que actúan como rugosidad y favorecen la adherencia del catalizador al sustrato.

4.2.1.1.2. Recubrimientos

Los monolitos se recubrieron por inmersión (*washcoating*) y en la Figura 4.11 se representa la cantidad de catalizador depositada con cada recubrimiento.

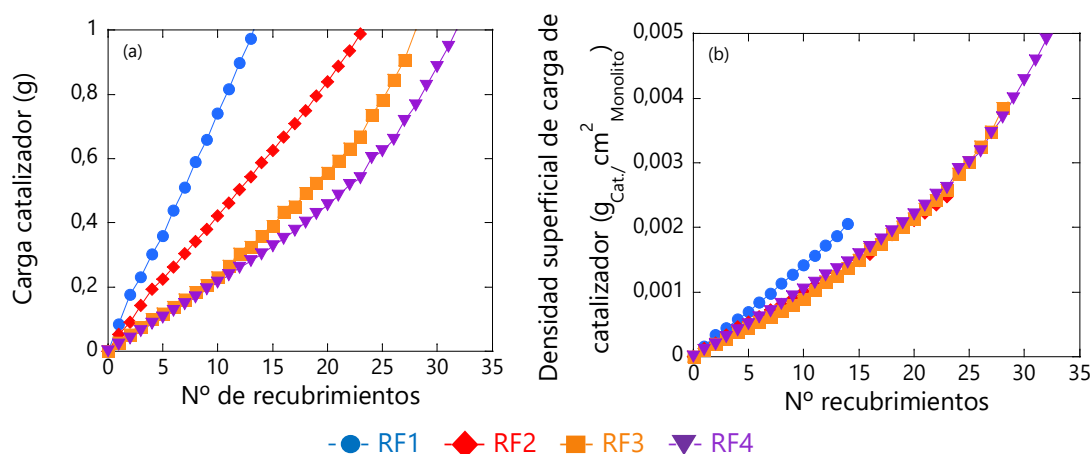


Figura 4.11. (a) Carga de catalizador depositada y (b) densidad superficial de carga de catalizador en monolitos de FeCrAl en función del número de recubrimiento.

El orden del número de recubrimientos para alcanzar 1 g de carga es la siguiente: $R1 > R2 > R3 > R4$. Los monolitos R1 y R2 aumentan su carga de forma lineal, en los R3 y R4 en cambio, aunque inicialmente parece lineal, al aumentar el número de recubrimientos la tendencia se convierte en exponencial. El número de recubrimientos es dependiente de la superficie geométrica de los monolitos, como se aprecia al solaparse las curvas cuando se representa la densidad de carga superficial. Sin embargo, en el monolito R1 debe existir otro factor ya que carga más cm^2 que el resto (Figura 4.11 (b)). Esto podría deberse a las acumulaciones de suspensión que se producen en los rincones entre las láminas lisa y corrugada que son muchos más en R1 que en el resto.

4.2.1.1.3. Porosimetría de Hg

La densidad aparente del catalizador (ρ_{aparente}) se ha obtenido mediante la porosimetría de mercurio. Conocido este valor es posible determinar el espesor

promedio de la capa del catalizador sobre los sustratos estructurados. El valor promedio obtenido de varias medidas es $0,75 \text{ g/cm}^3$.

Considerando esta ρ_{aparente} , el espesor de la capa de los catalizadores calculado en los monolitos se recoge en la Tabla 4.14.

Tabla 4.14. Espesor promedio de la capa catalítica.

Catalizador	Carga (g)	Espesor promedio (μm)	Nº recubrimientos
RF1	0,1	3	2
RF1	0,2	5	4
RF1	0,5	13	8
RF1	1,0	25	15
RF2	0,2	6	6
RF2	1,0	32	26
RF3	0,2	10	11
RF3	1,0	51	30
RF4	0,1	6	8
RF4	0,2	13	13
RF4	0,5	32	23
RF4	1,0	64	34

El aumento del diámetro hidráulico del sustrato (R1 a R4), implica un aumento de la fracción hueca y la disminución de la superficie total del monolito. Por ello, el espesor de la capa de catalizador, cuando se mantiene la carga, se hace mayor en los monolitos de mayor diámetro hidráulico R4.

4.2.1.1.4. Test de adherencia

Se realizó el test de adherencia a los catalizadores estructurados una vez preparados. Los resultados obtenidos se recogen en la Tabla 4.15.

Todos los catalizadores presentan una buena adherencia al sustrato metálico, en ningún caso la adherencia es inferior al 88 %. Cuando los monolitos de FeCrAl se recubren con 0,2 g, la adherencia va en aumento desde los monolitos de tipo RF4 hasta el RF1. Cuando un mismo tipo de monolito se recubre con diferentes cantidades de catalizador, la adherencia aumenta con el incremento de la carga llegando casi al 100 % a partir 1 g.

Tabla 4.15. Valores de adherencia del catalizador al sustrato.

Carga Catalizador (g)	Catalizador	Adherencia (%)
0,2	RF1	98
0,2	RF2	95
0,2	RF3	93
0,2	RF4	89
0,1	RF4	88
0,2	RF4	89
0,5	RF4	91
1,0	RF4	99
2,0	RF4	99

4.2.1.1.5. Microscopio óptico

El microscopio óptico permitió visualizar el recubrimiento catalítico del sustrato.

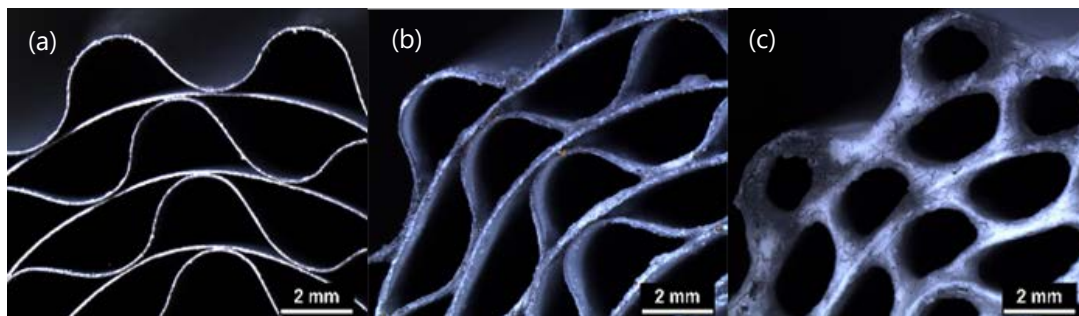


Figura 4.12. Monolito R4 de FeCrAl: (a) sin recubrir, (b) con 0,2 g de catalizador y (c) con 1,0 g de catalizador.

Cuando la cantidad de catalizador en el sustrato incrementa, la capa depositada se hace más gruesa, de forma que el hueco de los canales cada vez se hace más estrecho. El catalizador se deposita uniformemente a lo largo del monolito (Figura 4.12).

4.2.1.1.6. Fisisorción de N₂

Las propiedades texturales del catalizador suspendido y de los catalizadores estructurados se estudió mediante fisisorción de N₂. En las Figuras 4.13 y 4.14 (a) se muestran las isothermas obtenidas, se representa la cantidad adsorbida en cada caso frente a la presión relativa.

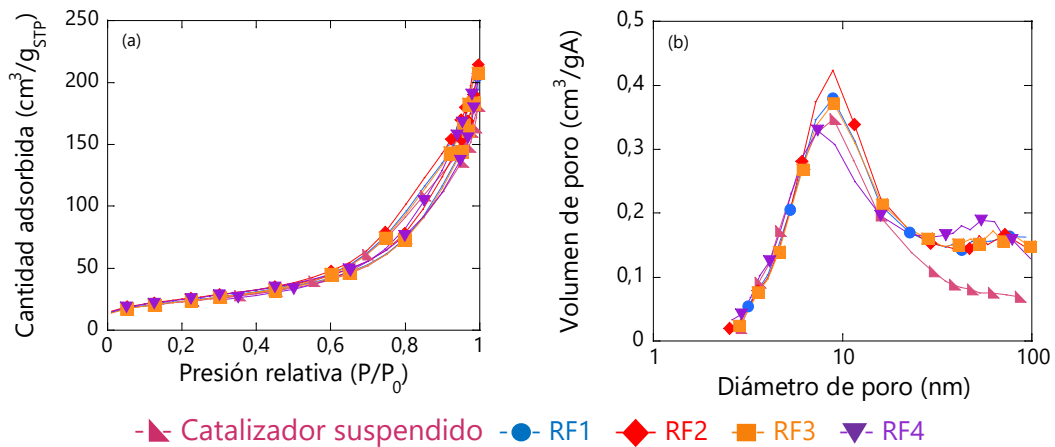


Figura 4.13. (a) Representación de las isothermas y (b) la distribución de tamaño de poro obtenidos del soporte (La-Al₂O₃) y los catalizadores estructurados por fisisorción de N₂.

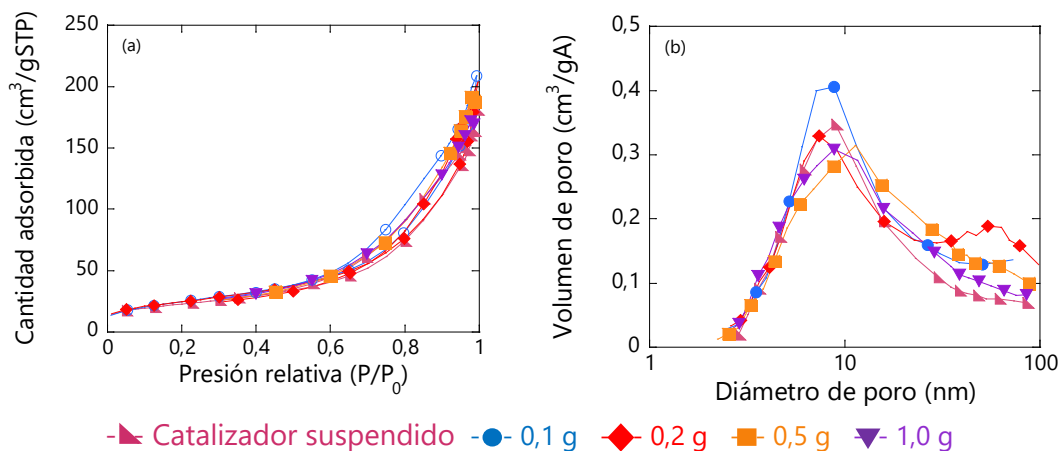


Figura 4.14. (a) Representación de las isothermas obtenidas por fisisorción de N₂ y (b) distribución de tamaños de poros obtenidos por fisisorción de N₂ del soporte (Al₂O₃) y los catalizadores sobre monolitos RF4 con diferentes cargas.

Las isotermas se clasifican como tipo IV, correspondientes a muestras mesoporosas.

En las Figuras 4.13 y 4.14 (b) se representa la distribución de tamaños de poro. En todos los casos se presenta un único pico, con el máximo sobre 7-9 nm

A partir de datos de adsorción se calculan la superficie específica, el volumen de poro y el diámetro de poro (Tabla 4.16).

Tabla 4.16. Propiedades texturales del soporte y los catalizadores.

Muestras	Carga (g)	S _{BET} (m ² /g _{Cat.})	V _p (cm ³ /g _{Cat.})	d _p (nm)
<i>Cat. suspendido</i>	-	81	0,28	14
RF1	0,2	84	0,32	15
RF2	0,2	89	0,33	15
RF3	0,2	83	0,32	16
RF4	0,2	89	0,33	15
RF4	0,1	90	0,32	14
RF4	0,2	89	0,33	15
RF4	0,5	82	0,30	15
RF4	1,0	85	0,27	13

Las propiedades texturales no presentan cambios significativos cuando el catalizador es suspendido o se prepara el catalizador estructurado sobre diferentes sustratos y con diferentes cargas.

4.2.1.1.7. Quimisorción de CO en dinámico

La quimisorción de CO dinámico permite conocer información sobre cómo se encuentra la fase activa en el soporte. A partir de estos análisis se calculan los datos recogidos en la siguiente Tabla 4.17.

Cuando el catalizador es depositado en los monolitos de FeCrAl, la dispersión de la fase activa disminuye, así como su superficie disponible al pasar de RF1 hasta RF4, con el que se reduce la dispersión a menos de la mitad.

La carga de catalizador depositada en un mismo tipo de monolito (R4) influye en la dispersión, y, por tanto, la superficie metálica. Al aumentar la carga la dispersión de la fase metálica disminuye.

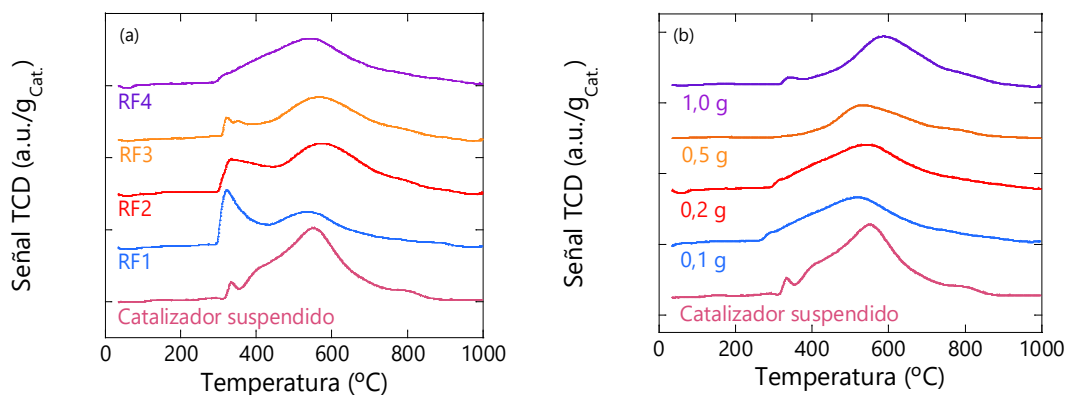
Tabla 4.17. Resultados obtenidos de la quimisorción de CO sobre los catalizadores.

Catalizador	Carga (g)	S_{MC} (m ² /g _{Cat.})	S_{MM} (m ² /g _{M.})	D (%)
Cat. Sus.	-	7,2	47,9	7,2
RF1	0,2	6,7	44,5	6,7
RF2	0,2	6,4	42,5	6,4
RF3	0,2	5,5	36,6	5,5
RF4	0,2	3,4	22,8	3,4
RF4	0,1	5,0	33,7	5,1
RF4	0,2	3,4	22,8	3,4
RF4	0,5	4,1	27,2	4,1
RF4	1,0	3,3	21,7	3,3

4.2.1.1.8. Reducción a temperatura programada de H₂ (RTP-H₂)

Mediante el RTP-H₂ se analizó el comportamiento de los catalizadores con la temperatura en presencia de un gas reductor. Los perfiles obtenidos con cada catalizador se muestran en la Figura 4.15. En la izquierda (Figura 4.15 (a)) se agrupan los catalizadores con 200 mg variando el tipo de monolito, y, en la derecha (Figura 4.15 (b)), diferentes cargas sobre monolitos de tipo RF4.

Las especies α -NiO se reducen entre 300-400 °C, debido a la menor interacción con el soporte, las β -NiO de interacción media, entre 400-700 °C, y finalmente, las γ -NiO entre los 700 y 900 °C, que tienen mayor interacción con el soporte.


Figura 4.15. Perfil de RTP-H₂ de los catalizadores estructurados.

El catalizador suspendido presenta un máximo a 550 °C. Al depositar el catalizador para formar el RF1 se aprecian dos picos uno de mayor intensidad a 325 °C y otro de menor intensidad a 530 °C. El primero de ellos, se desplaza a temperaturas inferiores en los siguientes catalizadores, y, disminuye progresivamente, hasta quedar solapado en el RF4. El segundo pico, aumenta en intensidad y se desplaza a temperaturas mayores.

La modificación de la carga en los monolitos R4 implica que la curva se desplace. El aumento de la cantidad de catalizador provoca el aumento de la temperatura a la que se llega al máximo de la curva,

4.2.1.2. Reacción de metanación de CO₂

En este apartado se evalúa la actividad de los catalizadores en la reacción de Sabatier. Todos los test de actividad catalítica se realizaron con una velocidad espacial de 60 LN/h g_{Cat.}, y los resultados se dividen en la influencia del canal longitudinal, y la carga depositada.

4.2.1.2.1. Influencia del tamaño de canal

Se ha estudiado la actividad del catalizador 15 % Ni/La-Al₂O₃ depositado sobre monolitos de FeCrAl y el comportamiento de la temperatura en el sistema durante la reacción.

4.2.1.2.1.1. Test de actividad (Carga de catalizador = 0,2 g)

El resultado obtenido cuando los monolitos R1, 2, 3 y 4 se recubren con 0,2 g de catalizador y se emplean en la reacción se muestra en la Figura 4.16. Además, se incluye la reacción del catalizador suspendido en las mismas condiciones.

La conversión de CO₂ e H₂ aumentan con la temperatura hasta prácticamente el final de la reacción, generándose metano y CO. Por el contrario, en el catalizador suspendido a 360 °C se alcanza un máximo debido a que se llega al límite termodinámico de la reacción.

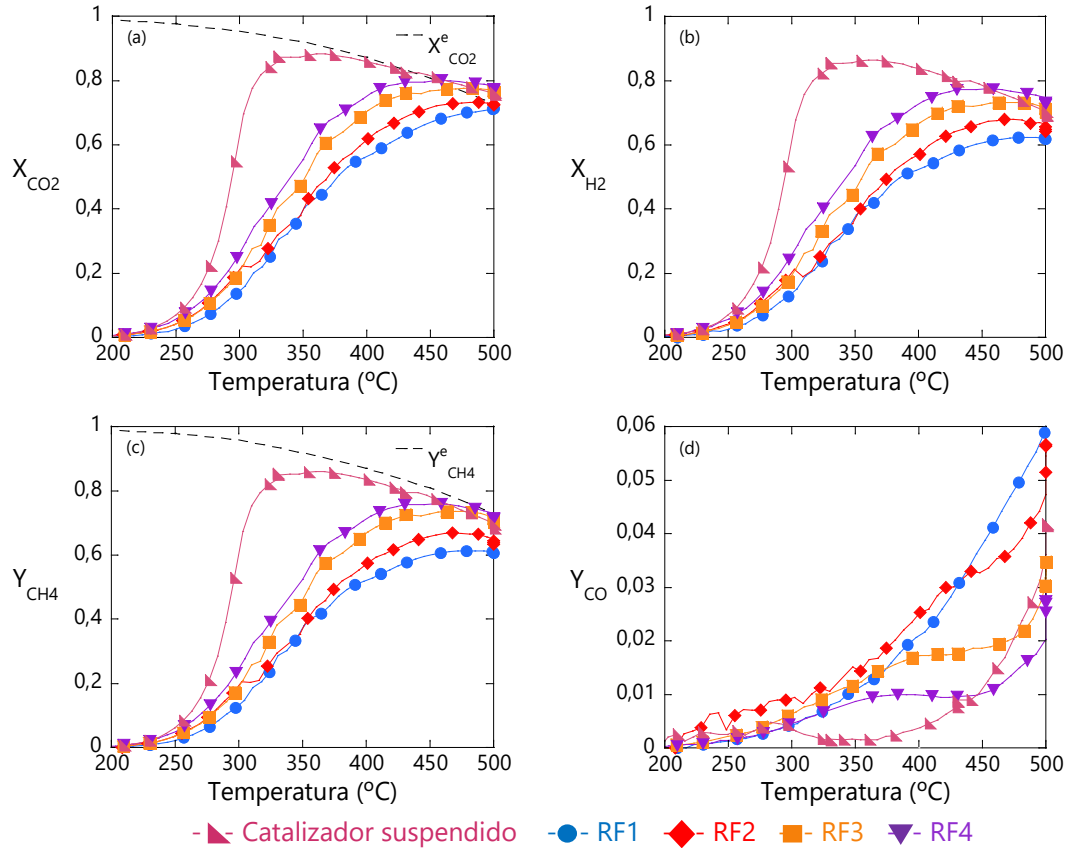


Figura 4.16. Test de actividad catalítica del catalizador 0,2 g 15 % Ni/La-Al₂O₃ depositado en monolitos de FeCrAl: (a) conversión de CO₂, (b) conversión de H₂, (c) rendimiento a CH₄ y (d) rendimiento a CO, frente a la temperatura de reacción.

A partir de las reacciones se han calculado los datos recogidos en la Tabla 4.18.

La actividad del catalizador en polvo es netamente mayor que cuando se deposita sobre diferentes monolitos. En los catalizadores estructurados, la actividad cambia con la densidad de celda de los monolitos. La actividad aumenta progresivamente desde el RF1 hasta el RF4, aumentando la conversión de CO₂, que da lugar a mayor cantidad de metano a temperaturas cada vez menores. Además, los monolitos que presentan menor conversión de CO₂, RF1 y RF2, generan mayor cantidad de CO.

Tabla 4.18. Datos obtenidos del test de actividad de los catalizadores estructurados en la metanación de CO₂.

Catalizador	Suspendido	RF1	RF2	RF3	RF4
Carga (g)	0,2	0,2	0,2	0,2	0,2
X _{CO₂} ^{máx} (%)	88	71	73	78	77
T _{XCO₂} ^{máx} (°C)	368	500	488	483	465
T _{CH₄} ^{máx} (°C)	368	486	468	470	459
Y _{CH₄} ^{máx} (%)	86	61	67	74	73
CH ₄ ^{máx} (mL/min g _{Cat.})	151	129	119	131	124
Y _{CO} ^{CO₂máx} (%)	0	6	4	2	2
Y _{CO} ^{máx} (%)	4	7	6	4	3

4.2.1.2.1.2. Temperatura (Carga de catalizador = 0,2 g)

La temperatura se registró en 5 puntos del sistema (Figura 4.17), y, a partir de los datos obtenidos se representan los diferentes perfiles. Esto nos permite tener información sobre el perfil axial y el radial y calcular cuatro diferencias de temperaturas que se muestran en la Figura 4.17.

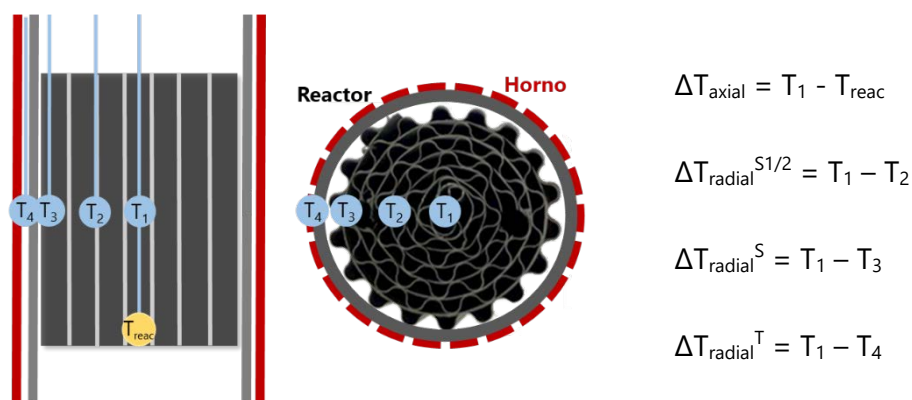


Figura 4.17. Esquema para el cálculo de los perfiles radiales y perfil axial.

La temperatura central a la salida del monolito es la que mide el termopar que está conectado al controlador de temperatura del horno y es la que denominamos T_{reac}. La temperatura a lo largo de la reacción ha sido controlada en este punto fijando unos valores de consigna (T_{cons}) en el programador de temperatura del horno.

Habitualmente, el controlador de temperatura consigue alcanzar ese punto, en esos casos T_{reac} y T_{cons} adquieren el mismo valor. No obstante, pueden darse momentos en los que se consigue alcanzar la temperatura de consigna (tanto por exceso como por defecto) y en esos casos se especifican ambos valores.

En la Figura 4.18 se muestra la variación de la temperatura de reacción (T_{reac}) frente al tiempo, y no se aprecian cambios significativos entre los catalizadores. A partir de los 300 °C la variación de temperatura deja de ser perfectamente lineal y presenta ligeras ondulaciones.

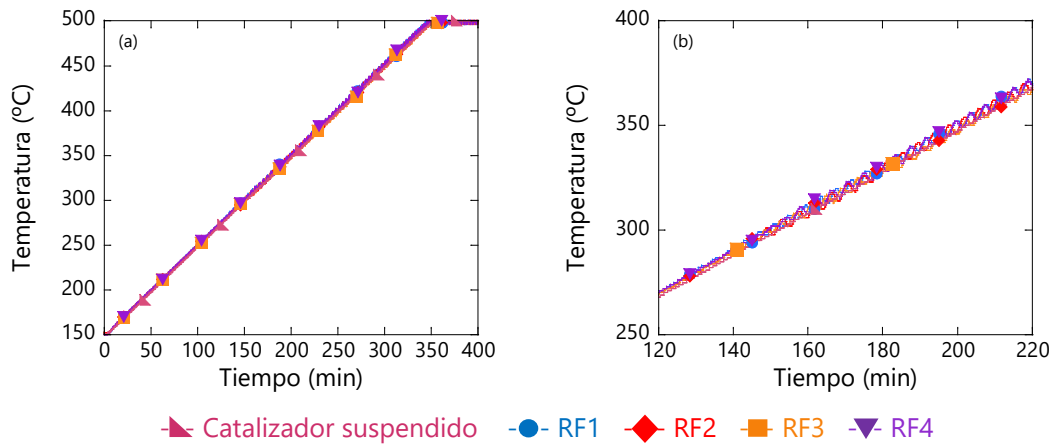


Figura 4.18. Temperatura de reacción (T_{reac}) frente al tiempo.

Durante la reacción se determinó la temperatura a lo largo de los monolitos. En la Figura 4.19 se recoge la temperatura en el centro del monolito, cuando la temperatura de consigna (T_{cons}) es de 330 °C (a) y 500 °C (b).

En la Tabla 4.19 se recogen las diferencias de temperatura definidas en la Figura 4.19 que nos informan de los perfiles de temperatura radial y axial.

Al pasar de utilizar los monolitos de tipo R1 a R4, se incrementan las diferencias de temperatura del sistema. El centro del monolito pasa a estar a mayor temperatura que en su extremo radial, con el R3 y, sobre todo con el R4.

En el caso del eje axial, a 330 °C la temperatura en la salida del monolito es superior a la del centro. Sin embargo, a 500 °C es superior con los monolitos R1 y R2, pero el centro del monolito pasa a estar a mayor temperatura con los R3 y R4.

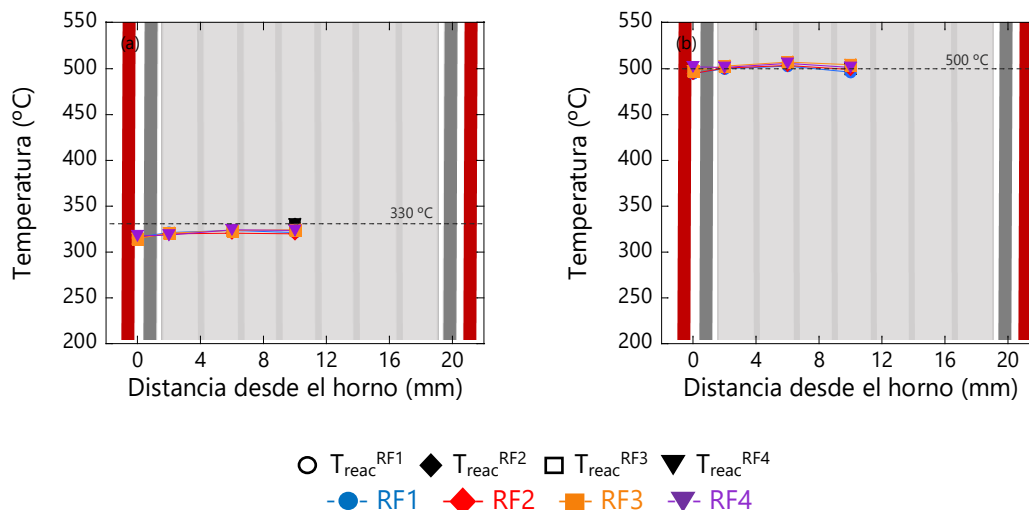


Figura 4.19. Perfil radial del catalizador 0,2 g 15 % Ni/La-Al₂O₃ estructurado en monolitos de FeCrAl cuando la temperatura de consigna (T_{cons}) alcanza (a) 330 °C y (b) 500 °C.

Tabla 4.19. Diferencias de temperatura obtenidas en la reacción de metanación de CO₂ a 330 y 500 °C con el catalizador 15 % Ni/La-Al₂O₃ estructurado en diferentes monolitos de FeCrAl.

T_{cons} (°C)	T_{reac} (°C)	Muestra	Carga (g)	ΔT_{axial}	$\Delta T_{radial}^{S1/2}$	ΔT_{radial}^S	ΔT_{radial}^T
330	330	RF1	0,2	- 9	- 2	0	5
		RF2	0,2	- 10	- 1	0	5
		RF3	0,2	- 6	1	3	9
		RF4	0,2	- 6	1	7	9
500	500	RF1	0,2	- 4	- 7	- 4	2
		RF2	0,2	- 1	- 4	- 1	4
		RF3	0,2	4	- 3	1	7
		RF4	0,2	7	- 3	7	12

4.2.1.2.1.3. Test de actividad (Carga de catalizador = 1 g)

El mismo estudio anterior se ha realizado con la serie de monolitos cargados con 1 g de catalizador. En la Figura 4.20 se recogen los resultados del test de actividad de los 4 catalizadores estructurados y el catalizador suspendido (en polvo) en la reacción de metanación de CO₂. La Tabla 4.20 recoge los diferentes datos calculados a partir de los datos obtenidos.

pero inferiores, a los demás. El siguiente es el RF3, y finalmente, el que mayor actividad registra es el RF4.

Tabla 4.20. Datos obtenidos del test de actividad de los catalizadores estructurados.

Catalizador	Suspendido	RF1	RF2	RF3	RF4
Carga (g)	1,0	1,0	1,0	1,0	1,0
$X_{CO_2}^{m\acute{a}x}$ (%)	91	73	73	75	79
$T_{XCO_2}^{m\acute{a}x}$ (°C)	316	500	500	499	498
$T_{CH_4}^{m\acute{a}x}$ (°C)	316	500	500	493	491
$Y_{CH_4}^{m\acute{a}x}$ (%)	89	65	64	68	75
$CH_4^{m\acute{a}x}$ (mL/min g _{Cat.})	159	115	113	121	134
$Y_{CO}^{CO_2m\acute{a}x}$ (%)	0	5	6	5	2
$Y_{CO}^{m\acute{a}x}$ (%)	3	5	6	5	2

4.2.1.2.1.4. Temperatura (Carga de catalizador = 1 g)

Durante la reacción, la temperatura no tiene el mismo comportamiento en los 4 casos. Como se aprecia en la Figura 4.21, entre los 250 y 350 °C, la temperatura tiene fluctuaciones que se intensifican al aumentar de RF1 a RF4.

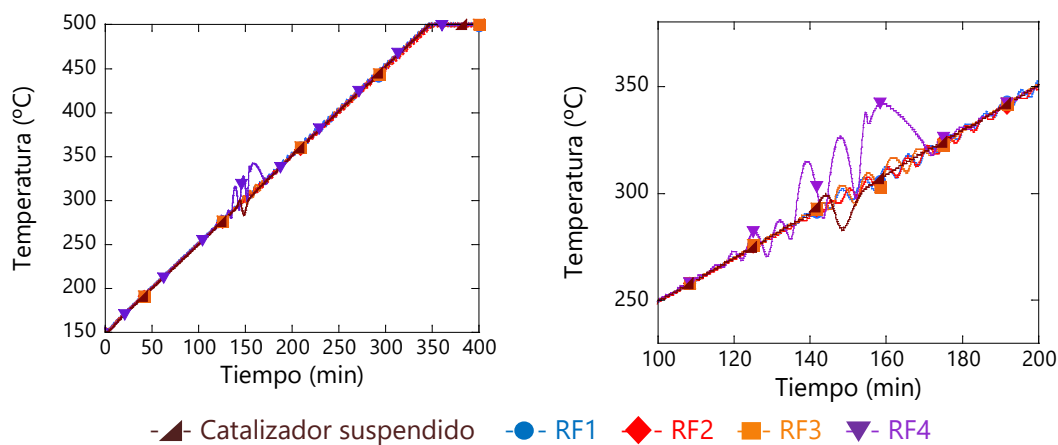


Figura 4.21. Temperatura de reacción (T_{reac}) frente al tiempo.

Comparando con el catalizador suspendido, este da lugar a un descontrol de la temperatura en un rango de temperatura más estrecho. Entre los 290 y 300 °C la temperatura sufre una repentina subida y bajada, tras lo cual se consigue ajustar a la rampa programada.

Además de la temperatura de reacción, se han medido la temperatura radial y axial. Como muestra la Figura 4.22, al aumentar de monolitos de tipo RF1 a RF4 las temperaturas registradas a lo largo del monolito cambian, dando lugar a perfiles de temperatura.

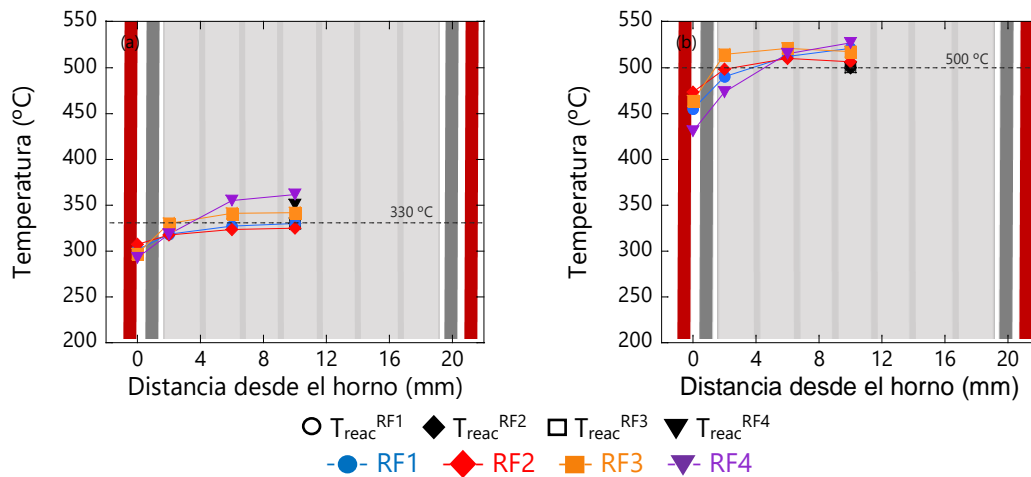


Figura 4.22. Perfil radial 1 g de catalizador 15 % Ni/La-Al₂O₃ estructurado en monolitos de FeCrAl cuando la temperatura de consigna (T_{cons}) alcanza (a) 330 °C y (b) 500 °C.

En la Tabla 4.21 se recogen las diferencias de temperatura radial y axial calculadas a partir de los datos registrados.

El valor de la temperatura de consigna (T_{cons}) y la de reacción (T_{reac}) durante la reacción coinciden excepto en el catalizador RF4. En ese caso, cuando la de temperatura de consigna es de 330 °C la de reacción se eleva hasta alcanzar 350 °C.

En todos los catalizadores la temperatura aumenta desde la posición radial más externa hacia el centro del monolito. Inicialmente esta diferencia de temperatura es mayor con RF1, disminuye con RF2 y vuelve a incrementar de manera drástica con RF3 y RF4. Este comportamiento se acentúa cuando la temperatura de reacción es de 500 °C.

Considerando el eje axial, a 330 °C hay pequeñas diferencias de temperatura en RF1 y RF2, pero aumentan, en la misma medida, RF3 y RF4. Sin embargo, a 500 °C, la diferencia entre la temperatura central y de la salida del monolito es mayor. Disminuye de RF1 a 2 y vuelve a aumentar con RF3 y 4.

Tabla 4.21. Diferencias de temperatura obtenidas en la reacción de metanación de CO₂ a 330 y 500 °C con el catalizador 15 % Ni/La-Al₂O₃ estructurado en diferentes monolitos de FeCrAl.

T _{cons} (°C)	T _{reac} (°C)	Muestra	Carga (g)	ΔT _{axial}	ΔT _{radial} ^{S^{1/2}}	ΔT _{radial} ^S	ΔT _{radial} ^T
330	330	RF1	1,0	0	3	12	28
	330	RF2	1,0	- 5	1	7	17
	330	RF3	1,0	11	0	12	44
	350	RF4	1,0	11	7	44	69
500	500	RF1	1,0	21	9	31	66
		RF2	1,0	6	- 4	8	33
		RF3	1,0	17	- 4	3	54
		RF4	1,0	27	12	53	96

4.2.1.2.2. Variación de la carga de catalizador

Se han estudiado la actividad catalítica y los perfiles de temperatura obtenidos depositando sobre monolitos de FeCrAl RF1 y RF4 diferentes cantidades de catalizador 15 % Ni/La-Al₂O₃.

4.2.1.2.2.1. Test de actividad (RF1)

A continuación, se recogen los resultados obtenidos depositando cargas de catalizador desde 0,1 y 1 g en monolitos de tipos RF1, y el catalizador suspendido con 0,2 y 1 g.

En la Figura 4.23 se representan los resultados del test de actividad los 6 catalizadores, y en la Tabla 4.22, se recogen los datos calculados a partir de dicho análisis.

La cantidad de catalizador influye en los resultados del test de actividad. En los catalizadores suspendidos, con 1 g se eleva rápidamente la conversión hasta los 300 °C donde prácticamente se alcanza el límite termodinámico. Sin embargo, el aumento de la carga en los catalizadores estructurados conlleva una disminución de la actividad.

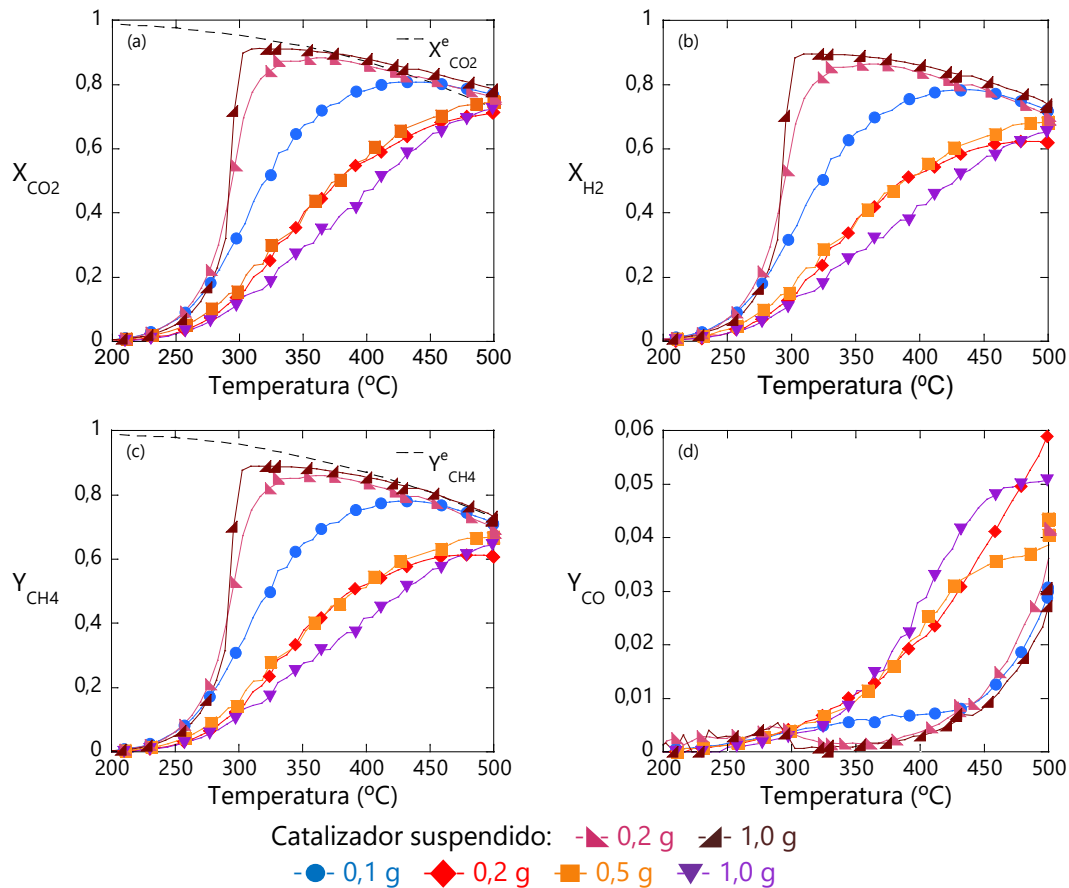


Figura 4.23. Test de actividad catalítica de monolitos RF1 con diferentes cargas del catalizador 15 % Ni/La-Al₂O₃: (a) conversión de CO₂, (b) conversión de H₂, (c) rendimiento a CH₄ y (d) rendimiento a CO, frente a la temperatura de reacción.

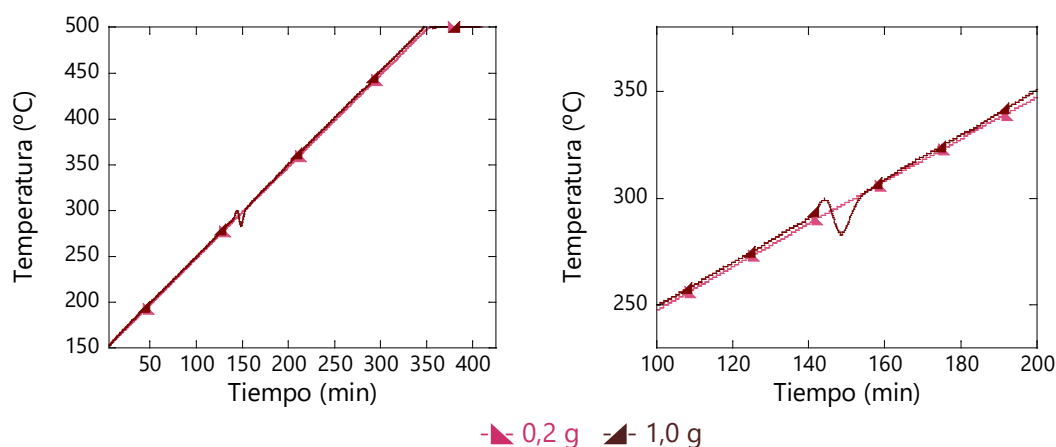
Se obtienen mayores conversiones con la temperatura con 0,1 g, posteriormente con 0,2 y 0,5, cuyas curvas de ignición se asemejan, y finalmente con 1 g. Se obtiene un máximo con 0,1 g, debido a que se va aproximando al límite termodinámico. Sin embargo, en los demás casos, la conversión aumenta hasta el final de la reacción a 500° C porque se está lejos del límite termodinámico. La producción de metano sigue la misma tendencia que la conversión. Por otro lado, la generación de CO se hace más pronunciada con la temperatura a partir de 0,2 g de carga de catalizador.

Tabla 4.22. Datos obtenidos del test de actividad de los catalizadores estructurados.

Catalizador	Suspendido		RF1			
	0,2	1,0	0,1	0,2	0,5	1,0
Carga (g)	0,2	1,0	0,1	0,2	0,5	1,0
$X_{CO_2}^{m\acute{a}x}$ (%)	88	91	81	71	75	73
$T_{XCO_2}^{m\acute{a}x}$ (°C)	368	316	439	500	500	500
$T_{CH_4}^{m\acute{a}x}$ (°C)	368	316	425	486	500	500
$Y_{CH_4}^{m\acute{a}x}$ (%)	86	89	78	61	67	65
$CH_4^{m\acute{a}x}$ (mL/min g _{Cat.})	151	159	133	129	119	115
$Y_{CO}^{CO_2m\acute{a}x}$ (%)	0	0	1	7	4	5
$Y_{CO}^{m\acute{a}x}$ (%)	4	3	3	7	4	5

4.2.1.2.2.2. Temperaturas (RF1)

La temperatura de reacción del catalizador suspendido se muestra en la Figura 4.24. Cuando la cantidad de catalizador empleada es de 0,2, la temperatura va aumentando de forma progresiva. Sin embargo, cuando la cantidad se eleva a 1 g, la temperatura no se consigue controlar y la pendiente presenta alteraciones. La temperatura muestra un pico a 299 °C tras el cual la temperatura disminuye hasta 283 °C. Posteriormente, la temperatura vuelve a aumentar de forma progresiva a partir de los 300 °C.

**Figura 4.24. Temperatura de reacción (T_{reac}) frente al tiempo.**

Atendiendo a la temperatura de la reacción de los catalizadores estructurados (Figura 4.25), en los 4 casos aumenta de manera lineal, y a partir de los 280 °C aproximadamente se aprecian pequeñas fluctuaciones.

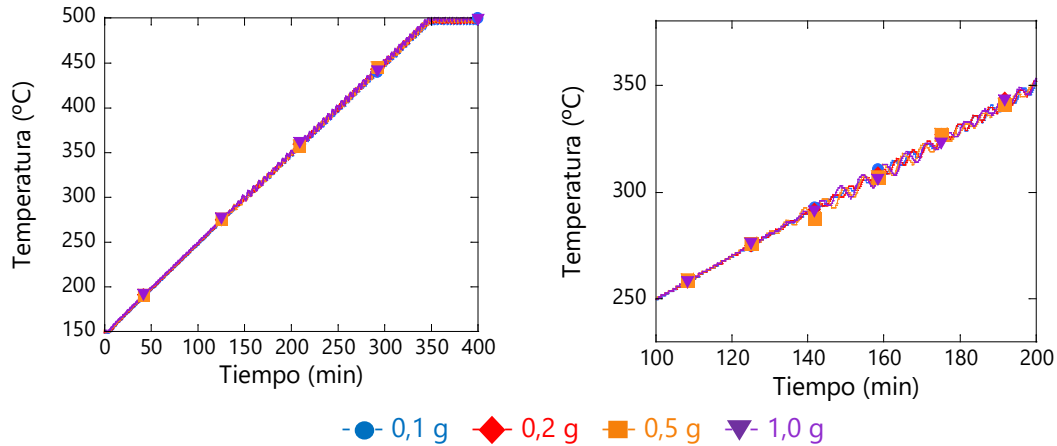


Figura 4.25. Temperatura de reacción (T_{reac}) frente al tiempo.

Sin embargo, la temperatura en el interior del monolito se ve afectada por la cantidad depositada como se muestra en la Figura 4.26.

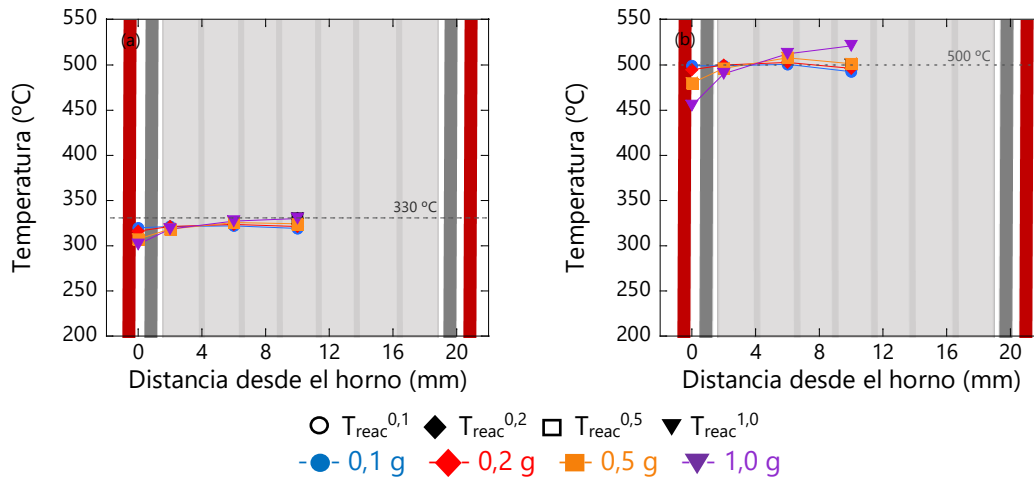


Figura 4.26. Perfil radial del catalizador 15 % Ni/La- Al_2O_3 estructurado con diferentes cargas en monolitos RF1 cuando la temperatura de consigna (T_{cons}) alcanza (a) 330 °C y (b) 500 °C.

A partir de 0,5 g depositados, cuando a temperatura de consigna alcanza los 330 °C, se empiezan a percibir perfiles radiales en el sistema. Asimismo, a 500 °C la influencia de la carga se hace más notable y se aprecian cambios en el perfil desde cantidades de catalizador más bajas.

En la Tabla 4.23 se recogen las diferencias de temperatura calculadas a 330 y 500 °C de temperatura de reacción. A 330 °C, la diferencia de temperatura radial aumenta con la carga. El centro del monolito pasa a estar a mayor temperatura de forma significativa con 0,5 y 1 g. El perfil axial revela que la temperatura en el extremo del monolito es superior inicialmente, y, con el aumento de la carga se iguala con el centro.

El comportamiento observado a 330 °C se acentúa a 500 °C. Los cambios de temperatura del sistema incrementan, y, más concretamente, con 1 g depositado, el perfil axial incrementa hasta los 21 °C, lo que implica que el centro del monolito esté a temperatura superior que la correspondiente a la salida.

Tabla 4.23. Diferencias de temperatura obtenidas en la reacción de metanación de CO₂ a 330 y 500 °C con el catalizador 15 % Ni/La-Al₂O₃ estructurado con diferentes cargas en monolitos de FeCrAl R1.

T _{cons} (°C)	T _{reac} (°C)	Muestra	Carga (g)	ΔT _{axial}	ΔT _{radial} ^{S^{1/2}}	ΔT _{radial} ^S	ΔT _{radial} ^T
330	330	RF1	0,1	- 11	- 3	- 2	- 1
		RF1	0,2	- 9	- 2	0	5
		RF1	0,5	- 6	- 2	5	17
		RF1	1,0	0	3	12	28
500	500	RF1	0,1	- 8	- 8	- 7	- 6
		RF1	0,2	- 4	- 7	- 4	2
		RF1	0,5	1	- 6	5	21
		RF1	1,0	21	9	31	66

4.2.1.2.2.3. Test de actividad (RF4)

A continuación, se presentan los resultados obtenidos con monolitos R4 con diferentes cargas del catalizador 15 % Ni/La-Al₂O₃ y con 0,2 y 1 g de catalizador suspendido (en polvo).

Los tests de actividad de los catalizadores se muestran en la Figura 4.27. Se puede apreciar que la conversión, y la generación de metano y CO aumentan con la temperatura hasta alcanzar el límite termodinámico a temperaturas intermedias de reacción con los catalizadores, y, prácticamente el final del intervalo de reacción

estudiado, en los catalizadores estructurados sobre monolitos. Existen pequeñas diferencias entre estos últimos.

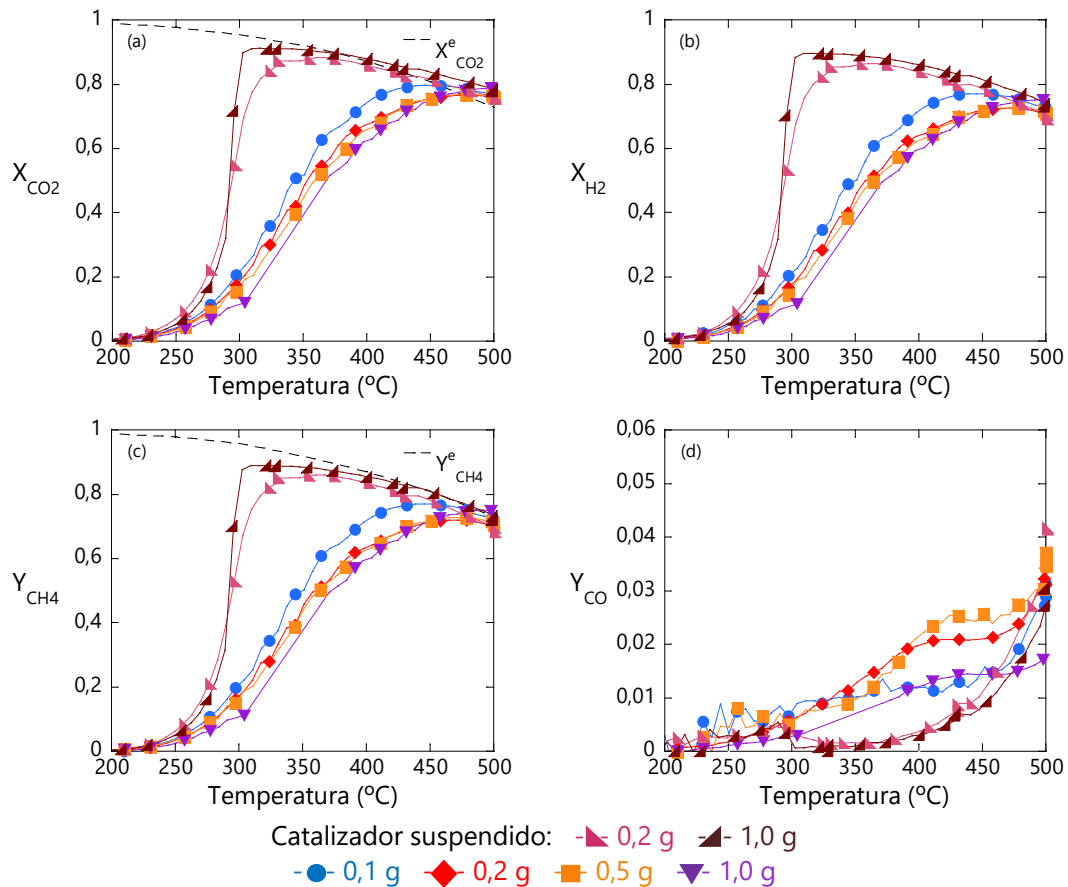


Figura 4.27. Test de actividad catalítica de monolitos RF4 con diferentes cargas del catalizador 15 % Ni/La-Al₂O₃: (a) conversión de CO₂, (b) conversión de H₂, (c) rendimiento a CH₄ y (d) rendimiento a CO, frente a la temperatura de reacción.

En la Tabla 4.24 se recogen los datos calculados a partir del test de actividad. En todos los casos los catalizadores estructurados dieron lugar a una menor actividad. Entre ellos, la conversión máxima alcanzada no da lugar a grandes cambios. Sin embargo, la temperatura necesaria para alcanzar este valor es inferior con los catalizadores con menores cargas. El mismo comportamiento se refleja en el caso del metano. Por otro lado, la máxima producción de CO tiene lugar con las cargas intermedias, 0,2 y 0,5 g.

Tabla 4.24. Datos obtenidos del test de actividad de los catalizadores estructurados.

Catalizador	Suspendido		RF4			
	0,2	1,0	0,1	0,2	0,5	1,0
Carga (g)	0,2	1,0	0,1	0,2	0,5	1,0
$X_{CO_2}^{m\acute{a}x}$ (%)	88	91	80	77	77	79
$T_{XCO_2}^{m\acute{a}x}$ (°C)	368	316	445	465	479	498
$T_{CH_4}^{m\acute{a}x}$ (°C)	368	316	445	459	472	491
$Y_{CH_4}^{m\acute{a}x}$ (%)	86	89	77	73	73	75
$CH_4^{m\acute{a}x}$ (mL/min g _{Cat.})	151	159	136	124	129	134
$Y_{CO}^{CO_2m\acute{a}x}$ (%)	0	0	2	2	3	2
$Y_{CO}^{m\acute{a}x}$ (%)	4	3	3	3	4	2

4.2.1.2.2.4. Temperatura (RF4)

La temperatura de reacción de los catalizadores estructurados, también se ve afectada por la cantidad depositada (Figura 4.28). Entre los 260 y 335 °C la variación de la temperatura manifiesta alteraciones, que se intensifican con el aumento de catalizador.

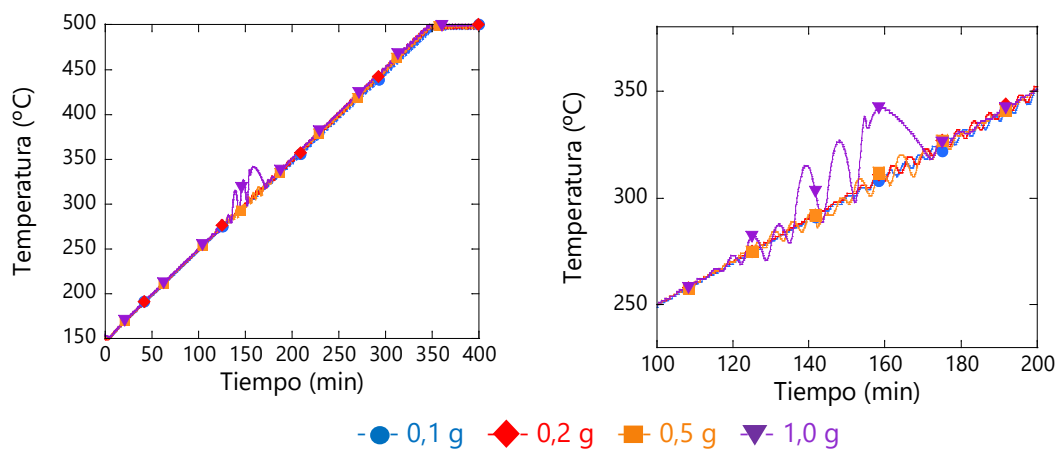


Figura 4.28. Temperatura de reacción (T_{reac}) frente al tiempo.

El perfil radial se incrementa a partir de 0,5 g a 330°C. Sin embargo, a 500 °C se muestran mayores diferencias entre los catalizadores (Figura 4.29).

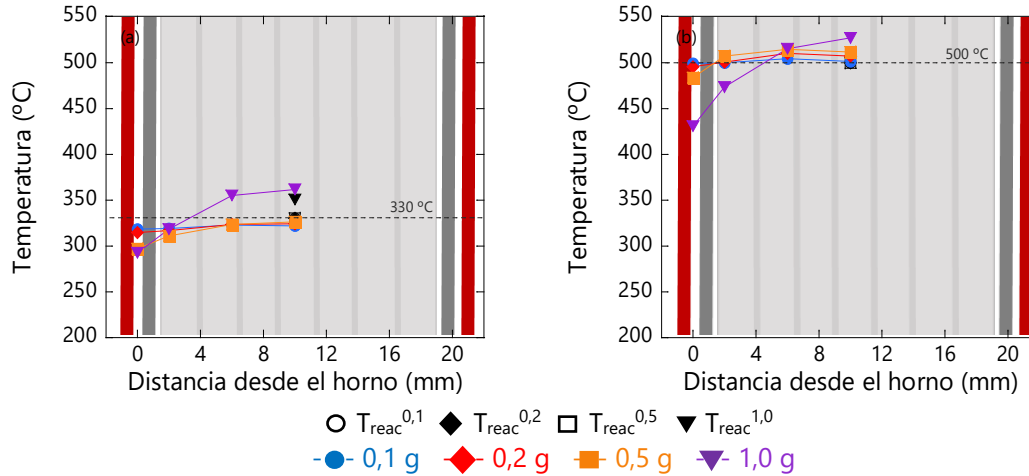


Figura 4.29. Perfil radial del catalizador 15 % Ni/La-Al₂O₃ estructurado con diferentes cargas en monolitos RF4 cuando la temperatura de consigna (T_{cons}) alcanza (a) 330 °C y (b) 500 °C.

Las diferencias en los perfiles se muestran en la Tabla 4.25. El perfil axial y radial aumentan con la cantidad de catalizador, y, además, aumentan a 500 °C. Así, el centro del monolito pasa a estar a mayor temperatura que el extremo axial, la salida del gas en el monolito, y radial. Hay que considerar, que la temperatura de consigna (*set point* del programador) no coincide con la temperatura de reacción medida con el catalizador RF4 cargado con 1g. La temperatura de reacción no se consigue ajustar a los 330 °C programados.

Tabla 4.25. Diferencias de temperatura obtenidas en la reacción de metanación de CO₂ a 330 y 500 °C con el catalizador 15 % Ni/La-Al₂O₃ estructurado con diferentes cargas en monolitos de FeCrAl R4.

T _{cons} (°C)	T _{reac} (°C)	Muestra	Carga (g)	ΔT _{axial}	ΔT _{radial} ^{S1/2}	ΔT _{radial} ^S	ΔT _{radial} ^T
330	330	RF4	0,1	- 8	0	3	4
	330	RF4	0,2	- 6	1	7	9
	330	RF4	0,5	- 3	3	16	29
	350	RF4	1,0	11	7	44	69
500	500	RF4	0,1	1	- 3	1	2
		RF4	0,2	7	- 3	7	12
		RF4	0,5	12	-3	4	28
		RF4	1,0	27	11	53	96

4.2.2. Monolitos de Aluminio

Se preparan monolitos de aluminio de tipo R1 y R4 (Tabla 4.26) y se recubrieron con catalizador 15 % Ni/La-Al₂O₃. Los catalizadores estructurados obtenidos se denominaron RA1 y RA4.

Tabla 4.26. Propiedades de los diferentes monolitos.

Tipo de Monolito	RA1	RA4
Diámetro monolito (cm)	16	16
Densidad de celda monolito (cpsi)	2360	289
Diámetro hidráulico del canal (μm)	361	1065
Superficie geométrica monolito (cm ²)	455	149
Conductividad térmica axial $k_{e,a}$ (W/m K)	34,7	11,4
Conductividad térmica radial $k_{e,r}$ (W/m K)	20,4	6,0

Se realizó su caracterización y se midió su actividad en la reacción de metanación de CO₂. Todos los resultados se recogen a continuación.

4.2.2.1. Caracterización

4.2.2.1.1. Microscopía electrónica de barrido (SEM): Pretratamiento del aluminio

Se observa por microscopía electrónica de barrido la superficie del aluminio de los monolitos preparados tras el tratamiento en medio básico. Como se aprecia en las micrografías (Figura 4.30), se generan cavidades, dándole mayor porosidad y rugosidad a la superficie.

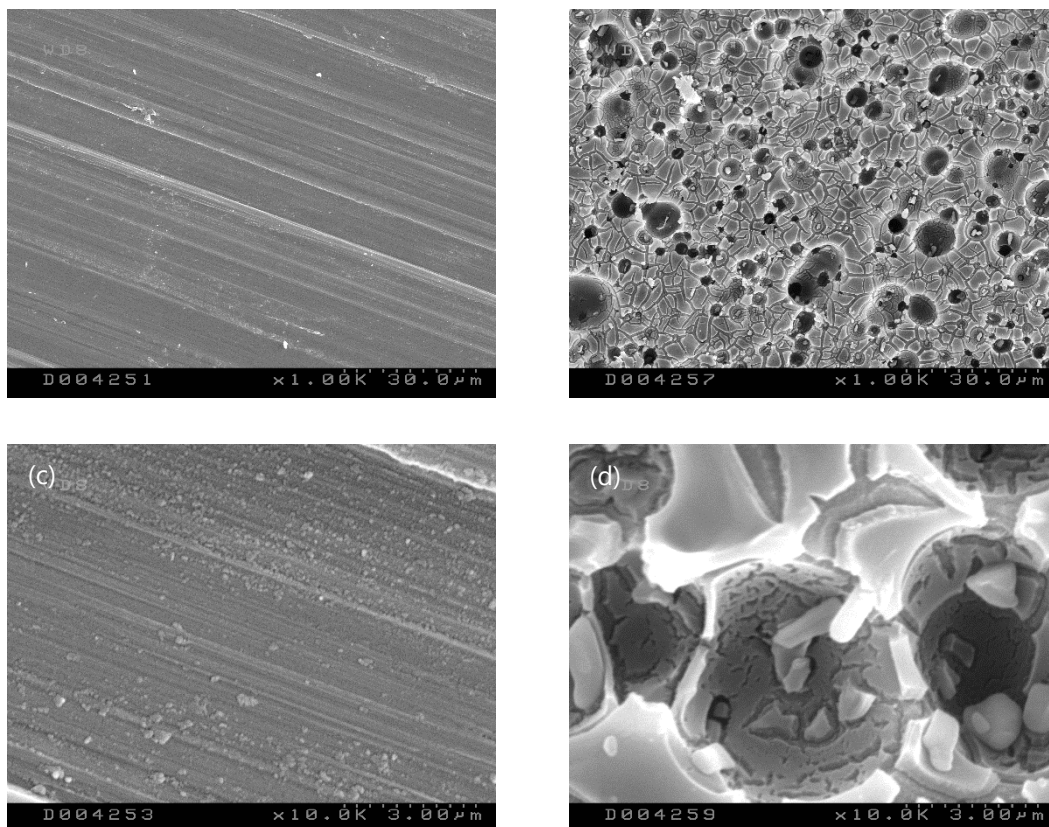


Figura 4.30. Micrografías obtenidas por SEM de los monolitos antes (a, c) y después (b, d) del pretratamiento.

4.2.2.1.2. Recubrimientos

Los recubrimientos se realizaron mediante la inmersión de los monolitos en la suspensión del catalizador. Se recubrieron monolitos de tipo R1 y R4, y la cantidad de catalizador que se depositó en función al número de recubrimientos realizados se muestra en la Figura 4.31.

Ambos sustratos se recubren de manera gradual, pero los monolitos R4 que ofrecen menor superficie geométrica se recubren más lentamente que los R1 que tienen mayor superficie. Con los dos sustratos inicialmente la relación carga/número de

recubrimientos empieza con una pendiente que se hace más inclinada cuando se llega a un número de recubrimientos mayor. Esto sucede a menor número de recubrimientos con el R1.

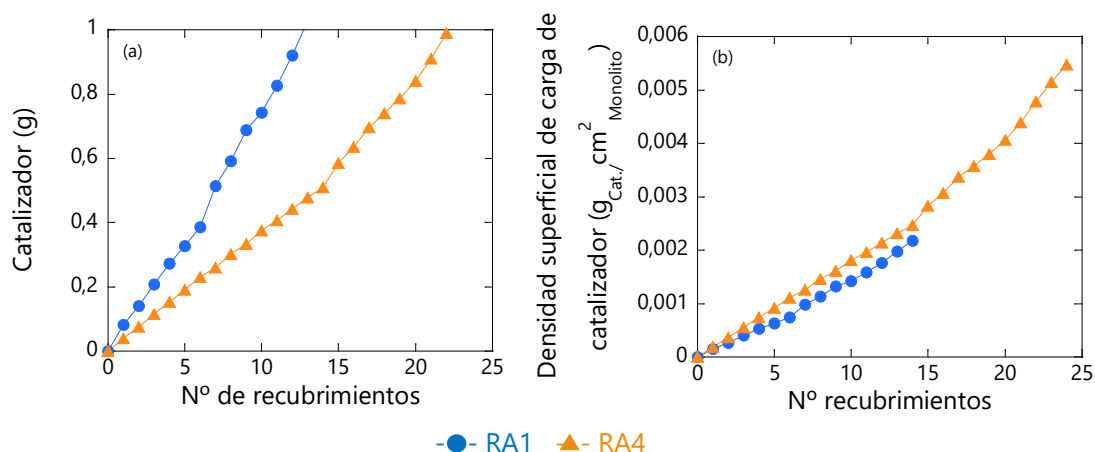


Figura 4.31. (a) Carga de catalizador depositada y (b) densidad superficial de carga de catalizador en monolitos de aluminio en función del número de recubrimiento.

4.2.2.1.3. Test de adherencia

Se realizó el test de adherencia a los catalizadores estructurados. Los resultados obtenidos se recogen en la Tabla 4.27.

Los catalizadores presentan una buena adherencia en los monolitos de aluminio. La adherencia aumenta con el monolito R1 hasta alcanzar el 99 % con cargas de 0,2 g. Al aumentar la carga, la adherencia del RA4 mejora hasta alcanzar el 98 %.

Tabla 4.27. Valores de adherencia del catalizador al sustrato.

Carga Catalizador (g)	Sustrato	Adherencia (%)
0,2	RA1	99
1,0	RA1	99
0,2	RA4	90
1,0	RA4	98

4.2.2.1.4. Fisisorción de N₂

Se han estudiado mediante esta técnica el catalizador 15 % Ni/La-Al₂O₃ suspendido y el depositado sobre monolitos R1 y R4. En la Figura 4.32 se muestran los resultados obtenidos.

Las isothermas obtenidas (Figura 4.32 (a)) son típicas de muestras mesoporosas de tipo IV. Inicialmente, el catalizador suspendido adsorbe menos cantidad de N₂, seguido de la muestra RA4, y por último la RA1. Sin embargo, a presiones relativas elevadas, el catalizador en polvo adsorbe mayor cantidad y alcanza valores intermedios entre el RA1 y el RA4.

La distribución de tamaños de poro calculada mediante la aplicación del método BJH a los datos del análisis se representa en la Figura 4.32 (b). La distribución se modifica ligeramente cuando el catalizador es estructurado. La distribución pasa a tener varios picos. Se da un pico pequeño y estrecho sobre 3 nm en RA4 que se intensifica con RA1. A continuación, hay un pico sobre los 8,8 nm de intensidad media, pero más amplio que el anterior. Finalmente, sobre los 60 nm parece haber otro pico muy amplio y ligeramente más intenso en el RA1.

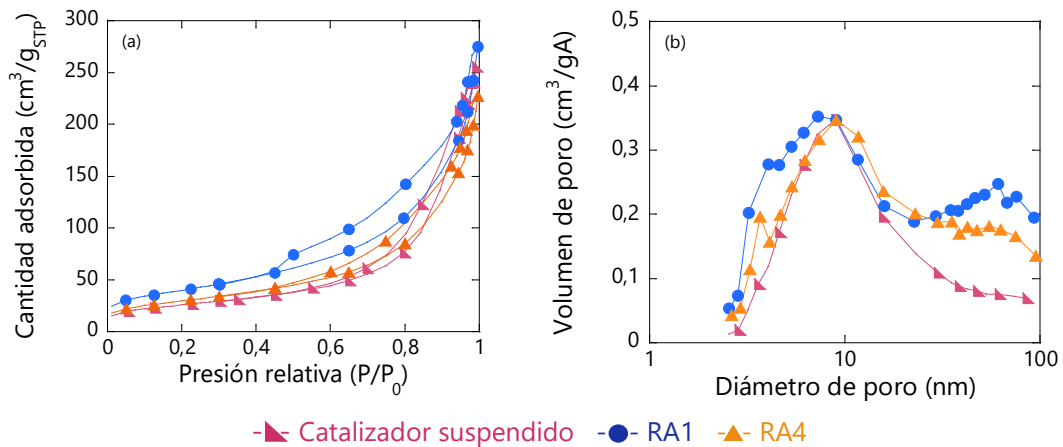


Figura 4.32. (a) Representación de las isothermas obtenidas por fisisorción de N₂ y (b) distribución de tamaños de poros obtenidos por fisisorción de N₂ del soporte (Al₂O₃) y los catalizadores.

La superficie específica, el volumen de poro y el diámetro de poro se calculan a partir de los datos del análisis (Tabla 4.28).

Tabla 4.28. Propiedades texturales de los soportes y los catalizadores.

Catalizador	S_{BET} ($\text{m}^2/\text{g}_{\text{Cat.}}$)	V_p ($\text{cm}^3/\text{g}_{\text{Cat.}}$)	d_p (nm)
Suspendido	81	0,28	14
RA1	143	0,43	12
RA4	106	0,35	13

La superficie específica y el volumen de poro son superiores en los catalizadores estructurados, siendo el RA1 el que da lugar a valores mayores. En cuanto al diámetro de poro, sin embargo, el orden es el inverso: Suspendido > RA4 > RA1. Se ha comprobado que el soporte no aporta textura, por lo que este no es el motivo del incremento de la superficie específica.

4.2.2.1.5. Quimisorción de CO en dinámico

La quimisorción de CO dinámico se ha utilizado para obtener información sobre la fase activa del catalizador. Los resultados del análisis se recogen en la Tabla 4.29.

Tabla 4.29. Resultados obtenidos por quimisorción de CO de los catalizadores estudiados.

Catalizador	S_M . ($\text{m}^2/\text{g}_{\text{Cat.}}$)	S_M . (m^2/g_M)	D (%)
Suspendido	7,2	47,9	7,2
RA1	7,1	47,4	7,1
RA4	4,9	33,0	5,0

La dispersión de la fase activa es similar cuando el catalizador suspendido al depositado en un monolito de tipo R1. Sin embargo, el RF4 implica menor dispersión, lo es lo mismo, menor superficie metálica.

4.2.2.1.6. Reducción a temperatura programada de H_2 (RTP- H_2)

Se estudió la reducción de los catalizadores estructurados mediante el RTP- H_2 , y los perfiles obtenidos se representan en la Figura 4.33.

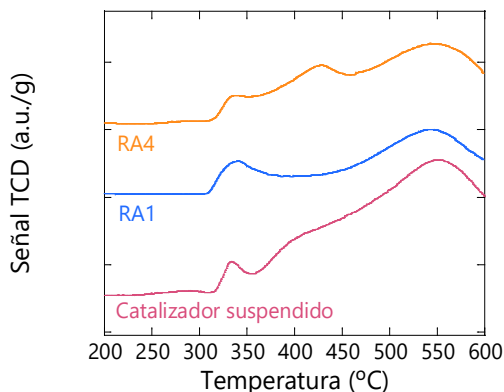


Figura 4.33. Perfiles de RTP-H₂ de los catalizadores estructurados.

El análisis se realizó hasta los 600 °C por lo que solo se pueden apreciar las especies α -NiO (300-400 °C), y las β -NiO (400-700 °C).

El pico de mayor intensidad sobre los 540 °C se mantiene, no cambia de posición en los catalizadores, pero disminuye en intensidad al estructurarlo. Sin embargo, el pico a 340 °C aunque se mantiene en la misma posición, se hace algo más intenso en el RA1 que en el RA4. Además, en el RA4 aparece un nuevo pico intermedio a 425 °C.

4.2.2.2. Reacción de metanación de CO₂

En este apartado se evalúa la actividad de los catalizadores en la reacción de Sabatier, todos ellos manteniendo la velocidad espacial (60 LN/h g_{Cat.}), y, además, se analiza la temperatura a lo largo del sistema. Los resultados se dividen en la influencia del canal longitudinal, se evaluarán monolitos R1 y R4 cuando la carga de catalizador es 0,2 y 1 g, y la carga depositada en monolitos R1, desde 0,1 a 1 g.

4.2.2.2.1. Canal

4.2.2.2.1.1. Test de actividad

En la Figura 4.34 se presenta el resultado del test de actividad de 0,2 g del catalizador 15 % Ni/La-Al₂O₃ suspendido o depositado sobre monolitos R1 y R4. Cuando se utiliza 1 g los resultados obtenidos se recogen en la Figura 4.35.

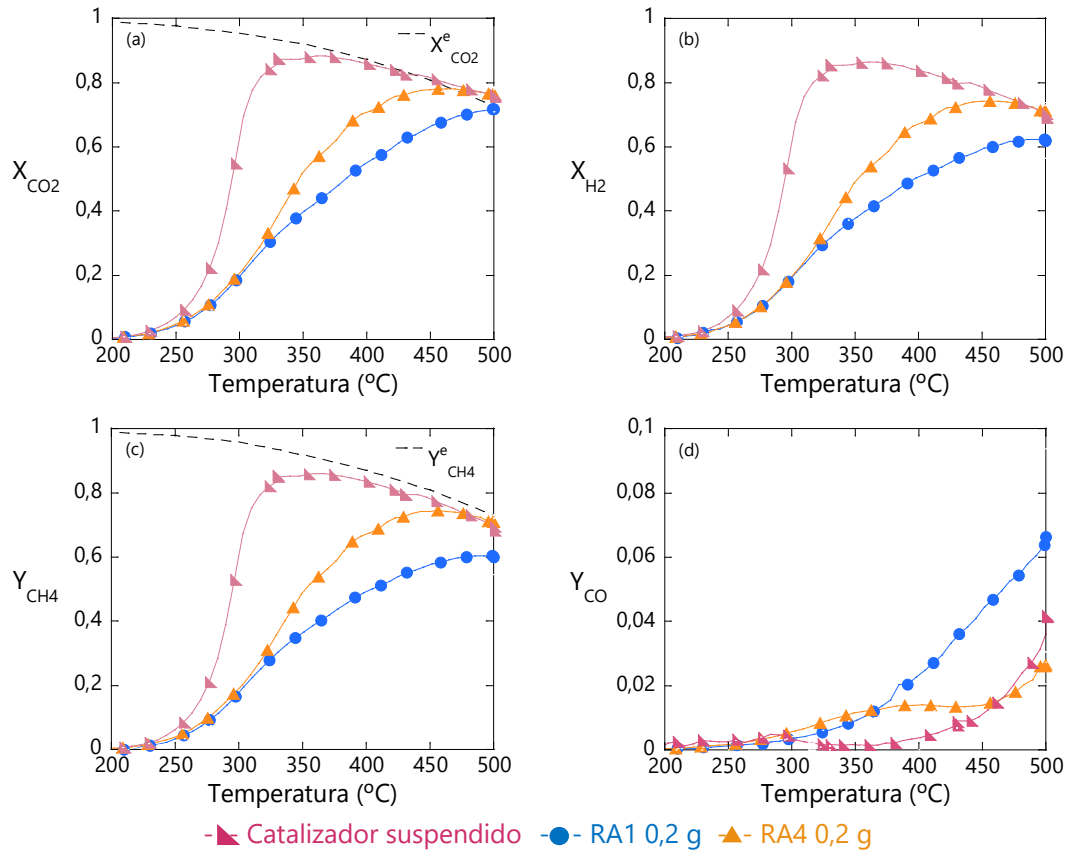


Figura 4.34. Test de actividad catalítica de 0,2 g del catalizador 15 % Ni/La-Al₂O₃ suspendido y estructurado en monolitos RA1 y RA4: (a) conversión de CO₂, (b) conversión de H₂, (c) rendimiento a CH₄ y (d) rendimiento a CO, frente a la temperatura de reacción.

La conversión junto con la generación de metano y CO aumentan con la temperatura hasta el equilibrio en el catalizador suspendido, y hasta finalizar la reacción a 500 °C cuando es estructurado. La actividad es superior en el catalizador suspendido seguido del estructurado en el monolito RA4, finalmente el RA1. Además, en los RA1 se genera mayor cantidad de CO a partir de los 360 °C.

La tendencia de la actividad se mantiene cuando se incrementa la carga a 1 g (Figura 4.35).

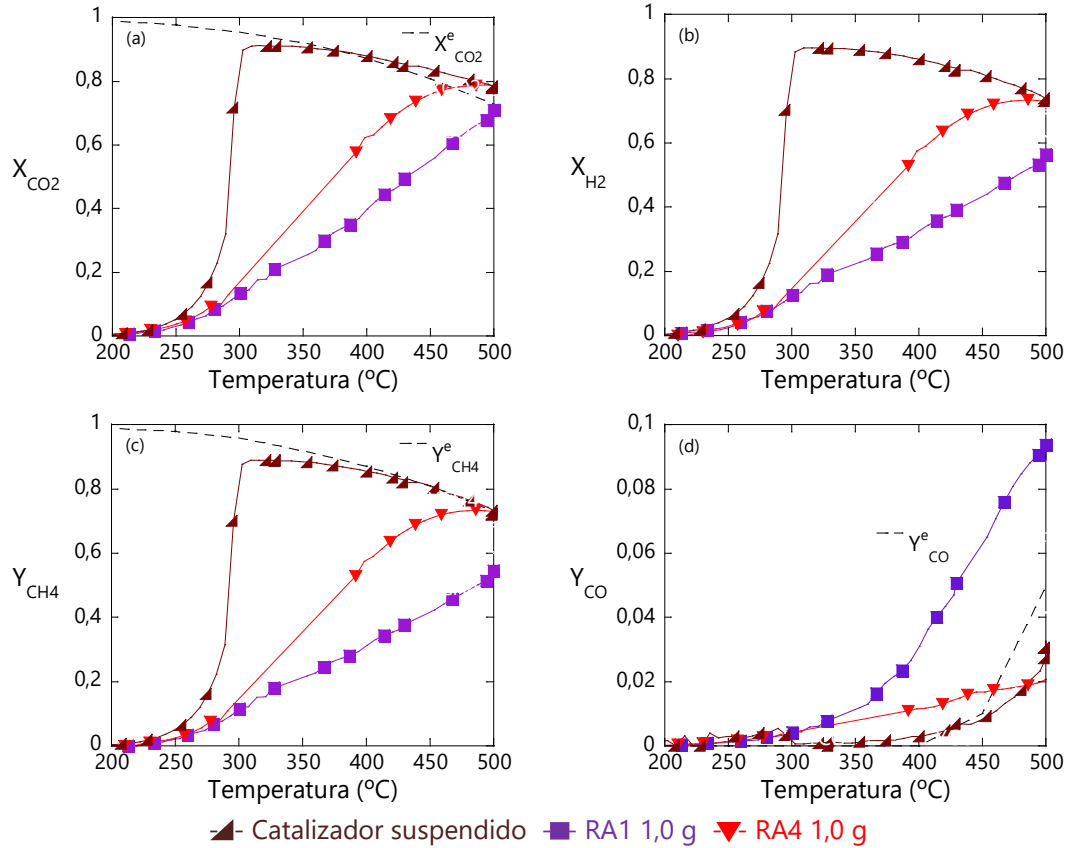


Figura 4.35. Test de actividad catalítica de 1 g del catalizador 15 % Ni/La-Al₂O₃ suspendido y estructurado en monolitos RA1 y RA4: (a) conversión de CO₂, (b) conversión de H₂, (c) rendimiento a CH₄ y (d) rendimiento a CO, frente a la temperatura de reacción.

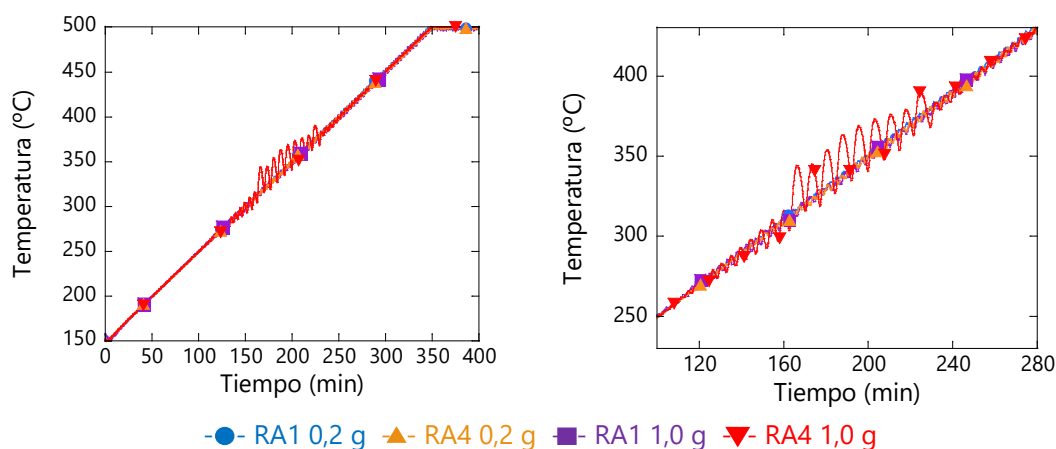
En la Tabla 4.30 se recogen los datos calculados a partir del test realizado. La conversión de CO₂ y el rendimiento a CH₄ máximo son superiores en el catalizador suspendido, y, la temperatura necesaria es inferior. Entre los catalizadores estructurados, se obtienen mejores resultados en los monolitos R4. Así, con el R4 se consigue aumentar la productividad y disminuir la cantidad de CO generada durante la reacción.

Tabla 4.30. Datos obtenidos del test de actividad de los catalizadores estructurados.

Catalizador	Suspendido	RA1	RA4	Suspendido	RA1	RA4
Carga (g)	0,2	0,2	0,2	1,0	1,0	1,0
$X_{CO_2}^{m\acute{a}x}$ (%)	88	72	78	91	72	79
$T_{XCO_2}^{m\acute{a}x}$ (°C)	368	500	456	316	500	493
$T_{CH_4}^{m\acute{a}x}$ (°C)	368	492	456	316	500	486
$Y_{CH_4}^{m\acute{a}x}$ (%)	86	60	75	89	56	73
$CH_4^{m\acute{a}x}$ (mL/min g _{Cat.})	151	105	129	159	100	129
$Y_{CO}^{CO_2m\acute{a}x}$ (%)	0	7	1	0	9	2
$Y_{CO}^{m\acute{a}x}$ (%)	4	7	3	3	9	2

4.2.2.2.1.2. Temperatura

Las temperaturas registradas durante la reacción se muestran en la Figura 4.36. Cuando las cantidades de catalizador son bajas (0,2 g), no se observan cambios. Sin embargo, a cargas elevadas (1 g), el tipo de monolito utilizado como sustrato tiene influencia en la temperatura. Cuando el monolito es de tipo R4 se aprecian diferencias significativas, ya que la temperatura fluctúa de forma notoria, como se aprecia con mayor detalle en la Figura 4.36 (b).

**Figura 4.36. Temperatura de reacción (T_{reac}) frente al tiempo.**

Los perfiles de temperatura que se producen cuando la reacción alcanza 330 y 500 °C se muestran en la Figura 4.37.

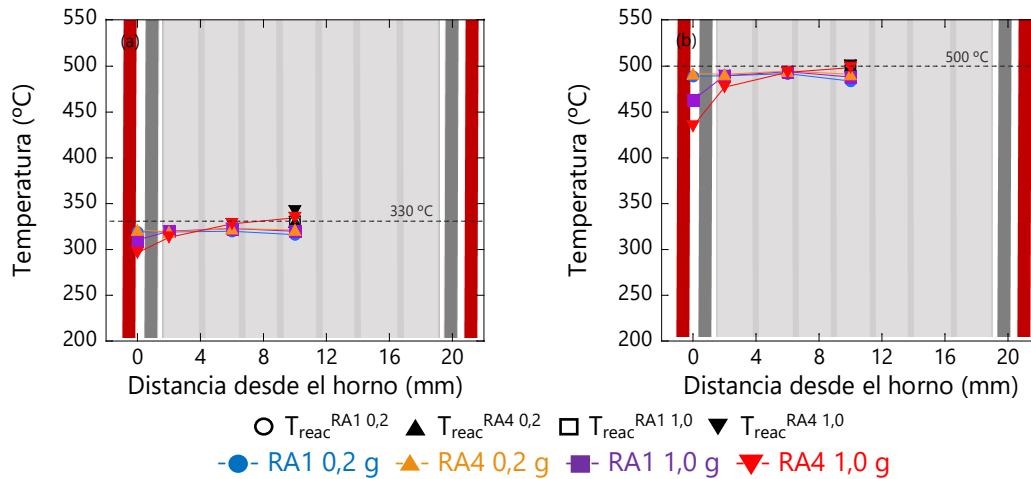


Figura 4.37. Perfil radial del catalizador 15 % Ni/La- Al_2O_3 estructurado con diferentes cargas en monolitos de aluminio R1 y R4 cuando la temperatura de consigna (T_{cons}) alcanza (a) 330 °C y (b) 500 °C.

Se aprecian cambios en el perfil de temperatura con los catalizadores RA1 y RA4 con cargas elevadas de catalizador. Estas diferencias son más notables a 500 °C. Obteniéndose cambios mayores cuando el sustrato utilizado es el RA4.

Para analizar con más detenimiento el comportamiento de la temperatura del sistema, se recogen en la Tabla 4.31 las diferencias de temperatura.

Cuando la carga es inferior, en los monolitos R1, el centro está más frío que las zonas más exteriores. Mientras que con monolitos R4, el perfil radial se iguala, aunque la diferencia entre el centro y la parte inferior del monolito (ΔT_{axial}) disminuye sin llegar a igualarse.

Cuando la carga aumenta a 1 g se evidencian las diferencias entre los monolitos en cuanto al perfil radial. En el catalizador RA4, el interior del monolito tiene una temperatura mayor en relación a la parte exterior, y, además, la temperatura de reacción es más elevada que la de consigna. Estos cambios son mayores a 500 °C, aunque la temperatura de reacción coincide con la de consigna. El perfil axial sin embargo disminuye, la diferencia entre la temperatura del centro del monolito y el final es inferior.

Tabla 4.31. Diferencias de temperatura medidas en la reacción de metanación de CO₂ a 330 y 500 °C con el catalizador 15 % Ni/La-Al₂O₃ estructurado en monolitos de aluminio R1 y R4.

T _{cons} (°C)	T _{reac} (°C)	Sistema	Carga (g)	ΔT _{axial}	ΔT _{radial} ^{S1/2}	ΔT _{radial} ^S	ΔT _{radial} ^T
330	330	RA1	0,2	- 14	- 4	- 3	-2
		RA4	0,2	- 9	- 1	2	0
	342	RA1	1,0	- 11	- 3	- 1	10
		RA4	1,0	- 7	7	22	39
500	500	RA1	0,2	- 16	-8	- 6	-5
		RA4	0,2	- 9	- 4	0	- 1
	500	RA1	1,0	- 12	- 6	-1	25
		RA4	1,0	- 2	5	21	63

4.2.2.2.2. Carga

4.2.2.2.2.1. Test de actividad

Se realizó el test de actividad del catalizador 15 % Ni/La-Al₂O₃ suspendido o depositado en diferentes cantidades sobre monolitos de aluminio R1. El resultado obtenido se muestra en la Figura 4.38. La conversión y el rendimiento aumentan con la temperatura de reacción. Sin embargo, se ven afectados por la cantidad de catalizador depositada. Estos cambios se muestran con más detalle en la Tabla 4.32 que recoge datos calculados a partir del test de actividad.

Tabla 4.32. Datos obtenidos del test de actividad de los catalizadores estructurados.

Catalizador	Suspendido		RA1			
	0,2	1,0	0,1	0,2	0,5	1,0
Carga (g)	0,2	1,0	0,1	0,2	0,5	1,0
X _{CO₂} ^{máx} (%)	88	91	76	72	67	72
T _{XCO₂} ^{máx} (°C)	368	316	479	500	500	500
T _{CH₄} ^{máx} (°C)	368	316	466	492	500	500
Y _{CH₄} ^{máx} (%)	86	89	71	60	50	56
CH ₄ ^{máx} (mL/min g _{Cat.})	151	159	122	105	88	100
Y _{CO} ^{CO₂máx} (%)	0	0	3	7	6	9
Y _{CO} ^{máx} (%)	4	3	4	7	6	9

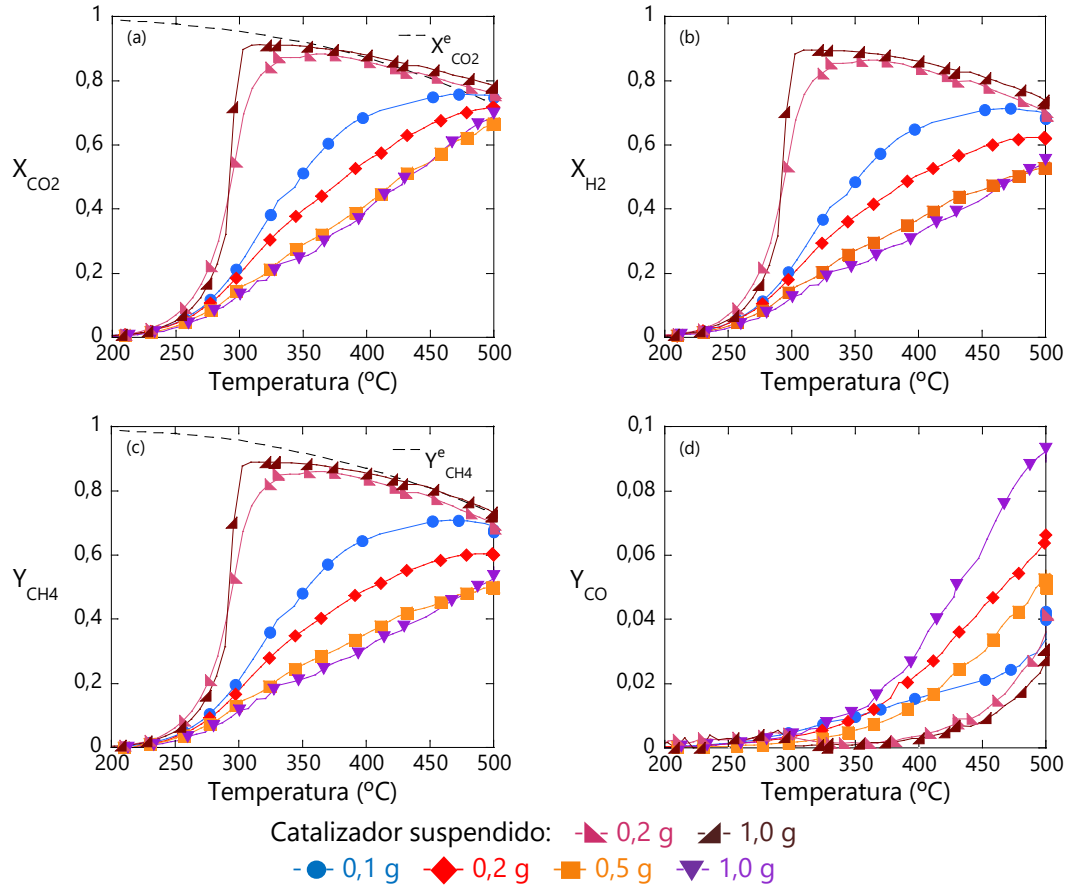


Figura 3.38. Test de actividad catalítica de monolitos de aluminio con diferentes cargas del catalizador 15 % Ni/La-Al₂O₃: (a) conversión de CO₂, (b) conversión de H₂, (c) rendimiento a CH₄ y (d) rendimiento a CO, frente a la temperatura de reacción.

En todos los casos las conversiones y selectividades a CH₄ alcanzadas son superiores en el catalizador suspendido en polvo cuando se usan 0,2 y 1 g. Entre los catalizadores estructurados, la conversión máxima se alcanza con 0,1 g de carga, y la temperatura necesaria es de 479. Con el resto de cargas, no se alcanza un máximo en el rango de temperaturas estudiado. Por otro lado, la producción de metano disminuye hasta 0,5 g de carga de catalizador y, posteriormente, aumenta ligeramente con 1,0 g. La temperatura a la que se logra la mayor producción es inferior en 0,1 y 0,2, y alcanza los 500 °C con 0,5 y 1,0 g. El CO generado alcanza valores superiores cuando la cantidad de catalizador depositada es mayor. Entre 0,2 y 0,5 g las diferencias son menores.

4.2.2.2.2. Temperatura

La variación de la temperatura de reacción frente al tiempo se recoge en la Figura 4.39, donde se observa que la cantidad de catalizador no produce cambios significativos.

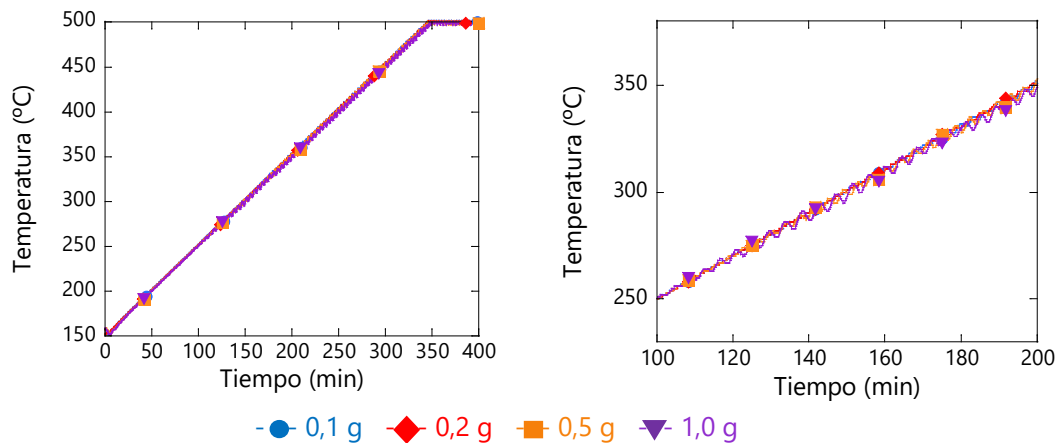


Figura 4.39. Temperatura de reacción (T_{reac}) frente al tiempo.

El perfil radial generado en el sistema (Figura 4.40) muestra diferencias ligeramente mayores cuando la carga es de 1 g.

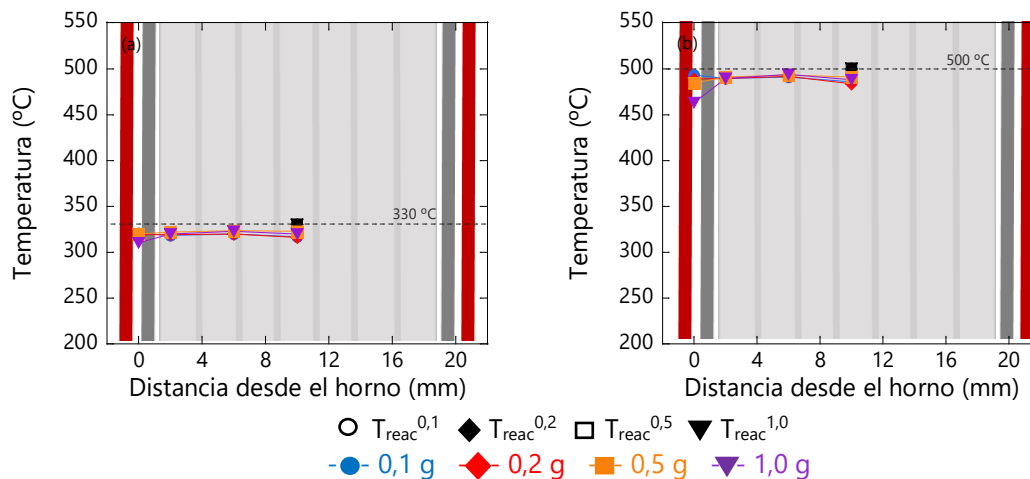


Figura 4.40. Perfil radial del catalizador 15 % Ni/La- Al_2O_3 estructurado con diferentes cargas en monolitos de aluminio R1 cuando la temperatura de consigna (T_{cons}) alcanza (a) 330 °C y (b) 500 °C.

Analizando los valores de las diferencias calculadas (Tabla 4.33), no se observan cambios de temperatura en el interior del monolito con la cantidad de catalizador, por lo que ΔT_{axial} , $\Delta T_{radial}^{1/2}$ y ΔT_{radial}^S se mantienen en valores similares. Sin embargo, la principal diferencia reside en ΔT_{radial}^T . Al aumentar la carga ΔT_{radial}^T incrementa, lo que implica que la diferencia entre el interior y el exterior del reactor se hace más notable.

Tabla 4.33. Diferencias de temperatura obtenidas en la reacción de metanación de CO₂ a 330 y 500 °C con el catalizador 15 % Ni/La-Al₂O₃ estructurado en monolitos de aluminio R1.

T _{cons} (°C)	T _{reac} (°C)	Sistema	Carga (g)	ΔT_{axial}	$\Delta T_{radial}^{1/2}$	ΔT_{radial}^S	ΔT_{radial}^T
330	330	RA1	0,1	- 13	- 2	- 2	- 3
		RA1	0,2	- 14	- 4	- 3	- 2
		RA1	0,5	- 8	- 1	1	2
		RA1	1,0	- 11	- 3	- 1	10
500	500	RA1	0,1	- 14	- 5	- 3	- 7
		RA1	0,2	- 16	- 8	- 6	- 5
		RA1	0,5	- 9	- 2	0	6
		RA1	1,0	- 12	- 6	- 1	25

4.2.3. Monolitos de Latón

Se preparan monolitos de latón de tipo R4 (Tabla 4.34) recubiertos con el catalizador 15 % Ni/La-Al₂O₃. El catalizador estructurado resultante se denominó RL4.

Tabla 4.34. Propiedades del monolito R4 de latón.

Tipo de Monolito	RL4
Díámetro monolito (cm)	16
Densidad de celda monolito (cpsi)	240
Superficie geométrica monolito (cm ²)	207
Conductividad térmica axial $k_{e,a}$ (W/m K)	18,7
Conductividad térmica radial $k_{e,r}$ (W/m K)	9,8

A continuación, se recogen los resultados de caracterización y del test de actividad realizados a los catalizadores estructurados en la reacción de metanación de CO₂.

4.2.3.1. Caracterización

4.2.3.1.1. Microscopía electrónica de barrido (SEM): Pretratamiento del latón

Se ha analizado mediante microscopía electrónica de barrido la superficie del monolito de latón tras el tratamiento térmico realizado. Como se aprecia en las imágenes obtenidas (Figura 4.41), se genera una pequeña rugosidad a la superficie adecuada para poder depositar el catalizador y quede adherido.

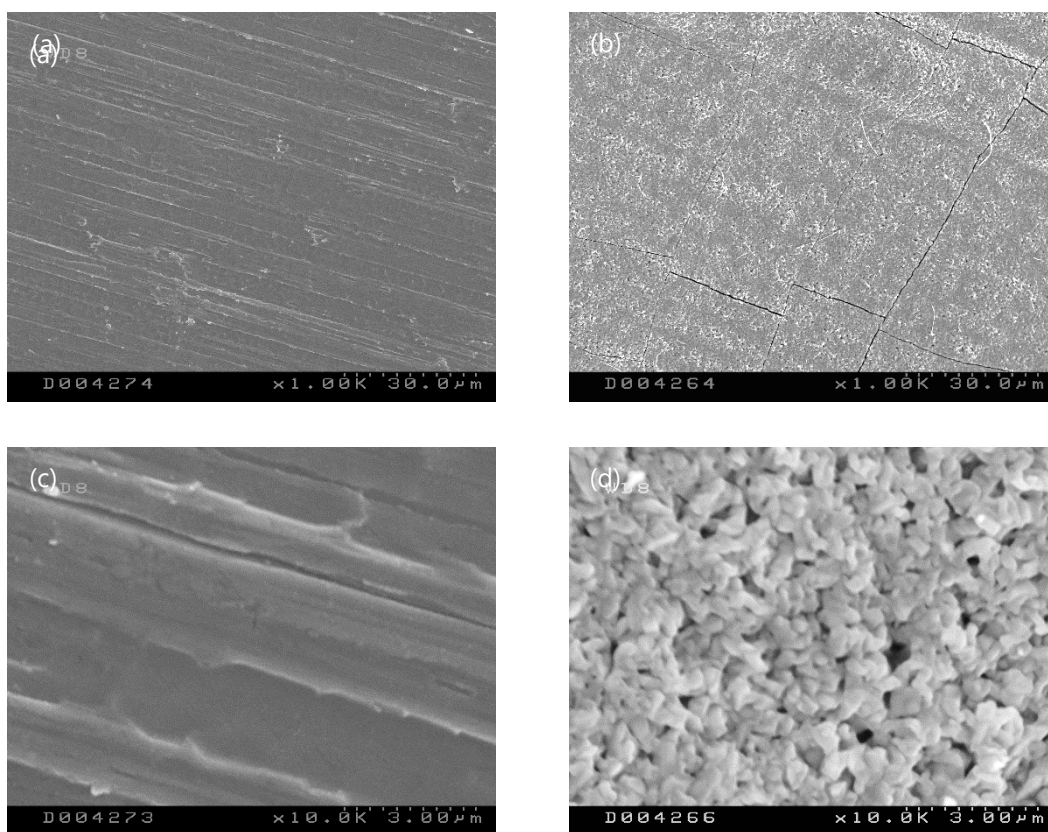


Figura 4.41. Micrografías obtenidas por SEM de los monolitos antes (a, c) y después (b, d) del tratamiento térmico de calcinación.

4.2.3.1.2. Recubrimientos

Los recubrimientos se realizaron mediante la inmersión de los monolitos en la suspensión del catalizador. Se recubren monolitos de tipo RL4, y, se muestra en la Figura 4.42 la cantidad de catalizador frente al número de recubrimientos realizados.

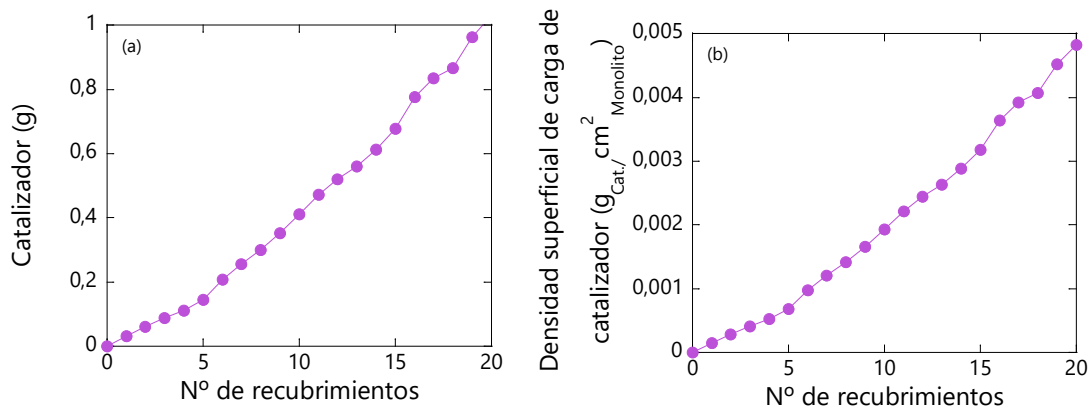


Figura 4.42. (a) Carga de catalizador depositada y (b) densidad superficial de carga de catalizador en monolitos de latón en función del número de recubrimiento.

La cantidad de catalizador en el monolito aumenta progresivamente. La pendiente aumenta al aumentar el número de recubrimientos.

4.2.3.1.3. Test de adherencia

El test de adherencia se realizó al catalizador estructurado sobre el monolito de latón RL4, y el resultado se recoge en la Tabla 4.35.

Tabla 4.35. Valores de adherencia del catalizador al sustrato.

Carga Catalizador (g)	Sustrato	Adherencia (%)
0,2	RL4	88

El catalizador se adhiere de forma adecuada al sustrato, ya que la adherencia obtenida es del 88 %.

4.2.3.1.4. Fisorción de N₂

Las propiedades texturales del catalizador suspendido y del catalizador RL4 se estudiaron por fisorción de N₂, y se presentan en la Figura 4.43 los resultados obtenidos. Ambos muestran isothermas de tipo IV típicas de sólidos mesoporosos (a).

La distribución de tamaños de poro calculada mediante la aplicación del método BJH a los datos del análisis (b) da lugar a un único pico en ambos casos. El máximo coincide en intensidad, aunque se sitúa en torno a los 9 nm en el suspendido, mientras que en el estructurado se desplaza ligeramente hasta alcanzar 11 nm.

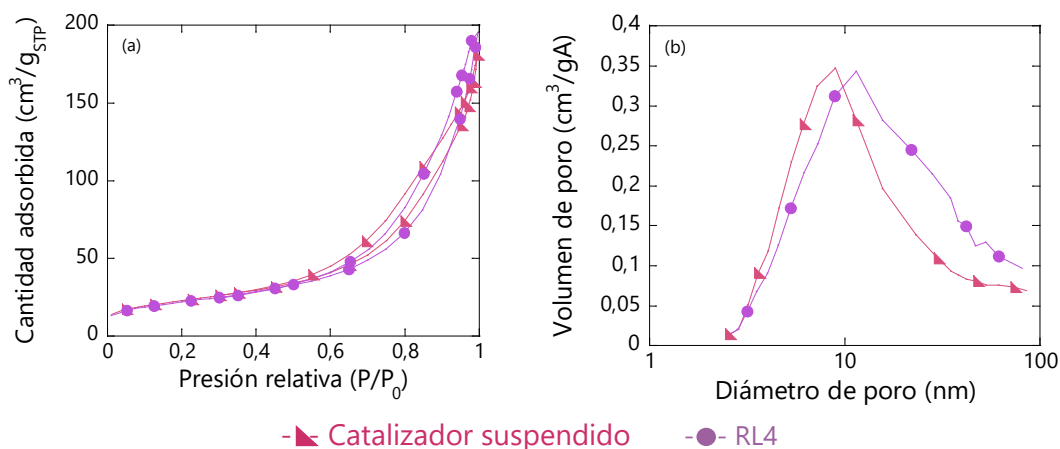


Figura 4.43. (a) Representación de las isothermas obtenidas por fisorción de N₂ y (b) distribución de tamaños de poros obtenidos por fisorción de N₂ del soporte (Al₂O₃) y los catalizadores.

La superficie específica, el volumen y el diámetro de poro se calculan a partir de los datos del análisis (Tabla 4.36). La superficie de los catalizadores, así como el volumen y diámetro de los poros, no difieren de forma significativa.

Tabla 4.36. Propiedades texturales de los soportes y los catalizadores.

Muestras	S _{BET} (m ² /g _{Cat.})	V _p (cm ³ /g _{Cat.})	d _p (nm)
Cat. suspendido	81	0,28	14
RL4	78	0,30	16

4.2.3.1.5. Quimisorción de CO en dinámico

Como se muestra en la Tabla 4.37, la superficie metálica, y, por tanto, la dispersión del metal en el del catalizador son significativamente bajas cuando el catalizador es estructurado en el monolito de latón.

Tabla 4.37. Resultados obtenidos por quimisorción de CO de los catalizadores estudiados.

Catalizador	S_M . ($m^2/g_{Cat.}$)	S_M . (m^2/g_M .)	D (%)
Suspendido	7,2	47,9	7,2
RL4	1,3	8,7	1,3

4.2.3.1.6. Reducción a temperatura programada de H₂ (RTP-H₂)

Se estudió la reducción de los catalizadores mediante el RTP-H₂, y, los perfiles obtenidos se representan en la Figura 4.44.

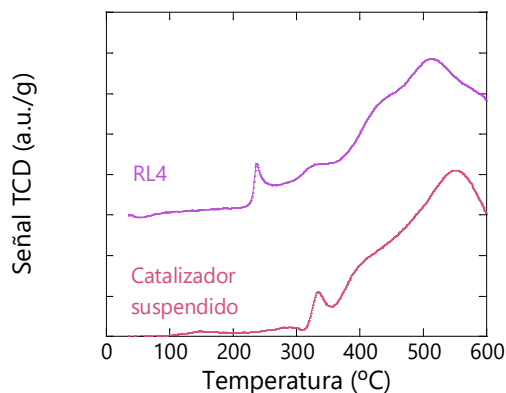


Figura 4.44. Perfiles de RTP-H₂ de los catalizadores estructurados.

Se observan solo las especies α -NiO entre 300 y 400 °C, y las β -NiO entre 400 y 700 °C debido a que el análisis se realiza hasta los 600 °C.

En el catalizador estructurado el pico más intenso se encuentra a 515 °C, y solapa picos de menor intensidad. Se pueden apreciar con más claridad un pico a 240 °C y otro a 330 °C. Además, se puede intuir la presencia de uno más cerca de 450 °C. El máximo de la curva se desplaza a temperaturas mayores en el catalizador suspendido (550 °C).

4.2.3.2. Reacción de metanación de CO_2

4.2.3.2.1. Test de actividad

En este apartado se evalúan la actividad del catalizador y las temperaturas del sistema en la reacción de Sabatier, con dos cantidades de catalizador: 0,2 y 1,0 g.

En la Figura 4.45 se muestra el resultado del test de actividad de los catalizadores.

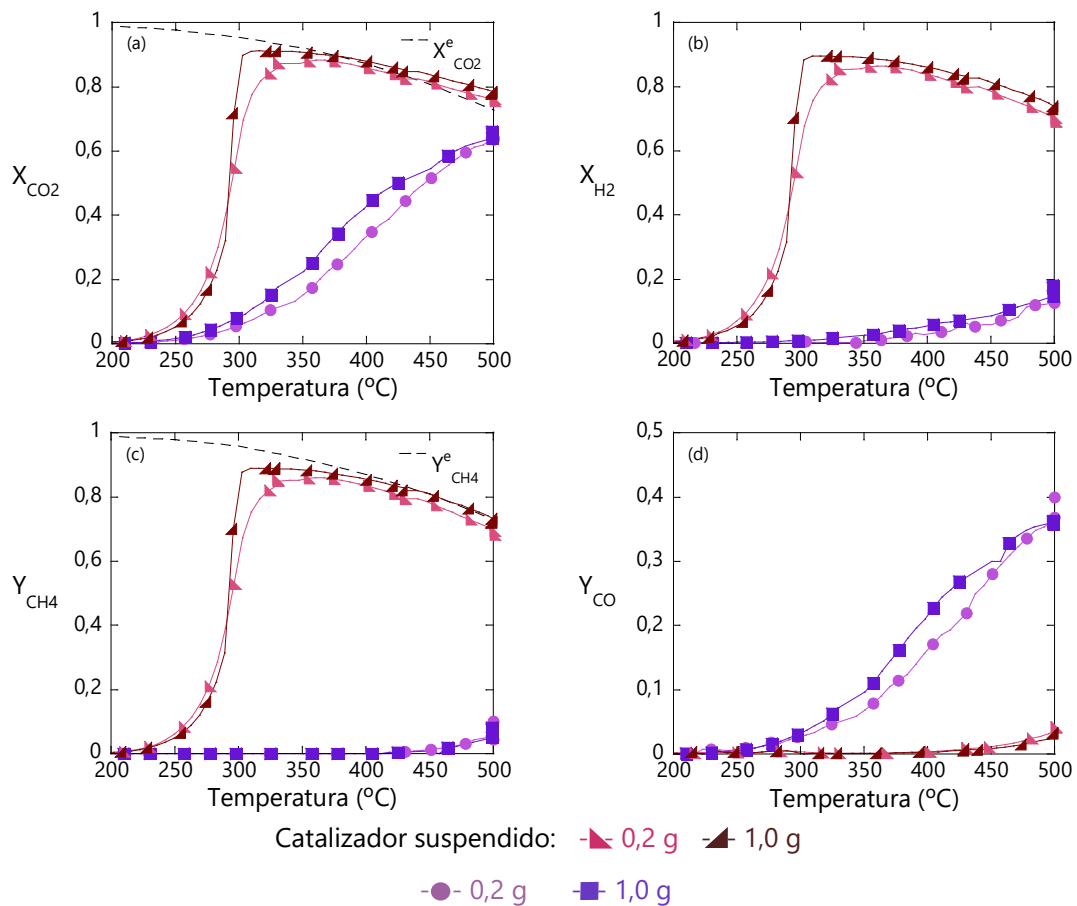


Figura 4.45. Test de actividad catalítica del catalizador RL4 con cargas de 0,2 y 1,0 g: (a) conversión de CO_2 , (b) conversión de H_2 , (c) rendimiento a CH_4 y (d) rendimiento a CO , frente a la temperatura de reacción.

Los catalizadores suspendidos implican mayores conversiones a menores temperaturas, y con altas selectividades a CH₄. Los dos catalizadores estructurados dan lugar a un aumento de la conversión de CO₂ con la temperatura, pero, la conversión de H₂, aunque aumenta con la temperatura, no consigue alcanzar los valores de conversión de CO₂. Esto da lugar, a un bajo rendimiento a CH₄ y mucho mayor producción de CO.

En la Tabla 4.38 se recogen datos calculados a partir del test de actividad, donde se aprecia que la conversión máxima y la máxima cantidad de metano generada se logran a 500 °C, y superiores cuando la carga de catalizador es de 1 g. Además, como se ha mencionado anteriormente, la cantidad de CO producida es superior a la de CH₄ en los catalizadores estructurados, y no se dan cambios significativos entre las diferentes cargas de catalizador estudiadas.

Tabla 4.38. Datos obtenidos del test de actividad de los catalizadores estructurados.

Catalizador	Suspendido		RL4	
	0,2	1,0	0,2	1,0
Carga (g)	0,2	1,0	0,2	1,0
X _{CO₂} ^{máx} (%)	88	91	64	67
T _{X_{CO₂}^{máx}} (°C)	368	316	500	499
T _{CH₄} ^{máx} (°C)	368	316	500	499
Y _{CH₄} ^{máx} (%)	86	89	5,5	9
CH ₄ ^{máx} (mL/min g _{Cat.})	151	159	10	16
Y _{CO} ^{CO₂máx} (%)	0	0	37	36
Y _{CO} ^{máx} (%)	4	3	37	36

4.2.3.2.2. Temperatura

La temperatura de reacción no sufre fluctuaciones cuando se modifica la carga del catalizador como se aprecia en la Figura 4.46. Pero, analizando perfil radial de temperatura (Figura 4.47), sí que se aprecian cambios a lo largo del sistema, pese a que entre ambos catalizadores no se aprecian grandes variaciones.

A 330 °C se aprecia que ΔT_{radial} aumenta cuando se incrementa la cantidad de catalizador (Tabla 4.39). Sin embargo, a 500 °C no se dan cambios entre catalizadores. Cabe destacar, que en todos los casos el centro del monolito está a menores temperaturas que el resto de puntos registrados.

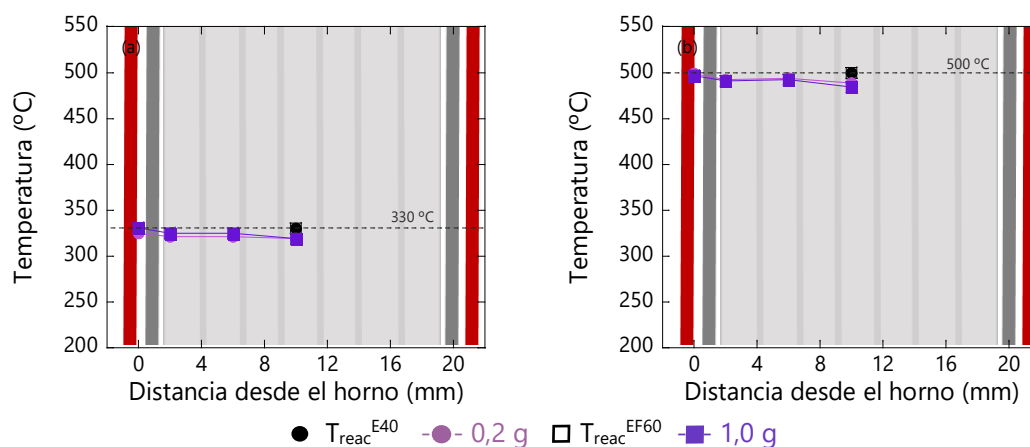
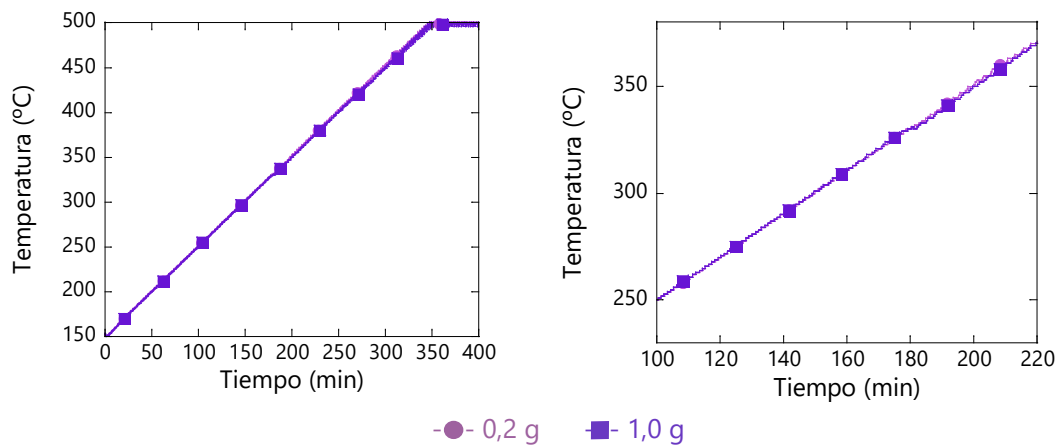


Tabla 4.39. Diferencias de temperatura obtenidas en la reacción de metanación de CO_2 a 330 y 500 °C con el catalizador 15 % Ni/La- Al_2O_3 estructurado en monolitos de latón R4.

T_{cons} (°C)	T_{reac} (°C)	Sistema	Carga (g)	ΔT_{axial}	$\Delta T_{\text{radial}}^{1/2}$	$\Delta T_{\text{radial}}^S$	$\Delta T_{\text{radial}}^T$
330	330	RL4	0,2	- 11	- 2	- 2	- 6
		RL4	1,0	- 11	- 5	- 6	- 12
500	500	RL4	0,2	- 12	- 5	- 4	- 11
		RL4	1,0	- 15	- 8	- 6	- 12

4.3. Espumas

Se preparan catalizadores estructurados recubriendo espumas de diferentes materiales y características mediante el método todo-en-uno. La composición de la suspensión utilizada es la misma que la utilizada para el recubrimiento de monolitos (Tabla 4.12). Por ello, el catalizador que queda depositado tras el secado y la calcinación es el 15 % Ni/La-Al₂O₃.

Los resultados obtenidos se dividen en función del material, y se recogen a continuación.

4.3.1. Espumas de FeCrAl

Se prepararon catalizadores 15 % Ni/La-Al₂O₃ estructurados sobre espumas de FeCrAl de tipo E40 y E60, se llevó a cabo su caracterización y se emplearon en la reacción de metanación de CO₂. Los catalizadores se denominaron EF40 y EF60.

Tabla 4.40. Propiedades de las diferentes espumas.

Tipo de Monolito	EF40	EF60
Diámetro monolito (mm)	16	16
Longitud (mm)	25	25
Densidad de poro (ppii)	40 ^a	60 ^a
Superficie geométrica monolito (cm ²)	115 ^a	159 ^a
Conductividad térmica axial $k_{e,a}$ (W/m K)	-	-
Conductividad térmica radial $k_{e,r}$ (W/m K)	0,6-0,9 ^b	-

^a Información del fabricante

^b Bibliografía [10, 11]

Los resultados obtenidos se recogen a continuación.

4.3.1.1. Caracterización

4.3.1.1.1. Recubrimiento

Se muestra en la Figura 4.48 la cantidad de catalizador depositada por *washcoating* frente al número de recubrimientos.

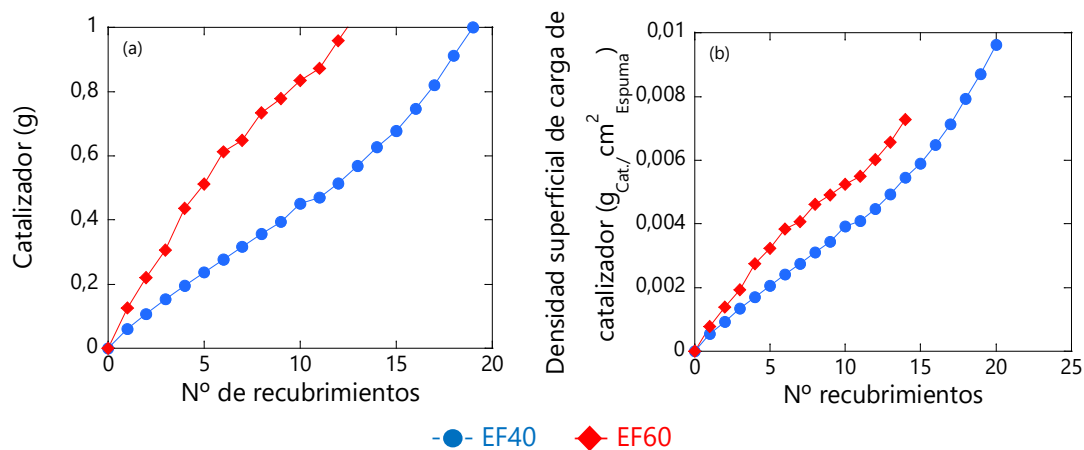


Figura 4.48. (a) Carga de catalizador depositada y (b) densidad superficial de carga de catalizador en espumas de FeCrAl en función del número de recubrimiento.

El recubrimiento es progresivo con los dos tipos de espuma. Pero, cuando se recubre la espuma EF60, la cantidad de catalizador que queda depositada es superior, incluso cuando se normaliza respecto a la superficie geométrica (Figura 4.48 (b)).

4.3.1.1.2. Porosimetría de Hg

Considerando que la ρ_{aparente} de las espumas de FeCrAl es de $0,75 \text{ g/cm}^3$, se ha calculado el espesor de la capa del catalizador en las espumas (Tabla 4.41).

Tabla 4.41. Espesor de la capa catalítica en los catalizadores estimada.

Catalizador	Carga (g)	Espesor promedio (μm)	Nº de recubrimientos
EF40	0,2	23	6
EF40	1,0	116	20
EF60	0,2	17	3
EF60	1,0	84	14

La disminución de la densidad de poro del sustrato, implica un aumento de la fracción hueca y la disminución de la superficie geométrica. Por ello, el espesor de la capa de catalizador se hace mayor en las espumas de menor densidad de poro EF40, cuando se mantiene la carga.

4.3.1.1.3. Test de adherencia

Se realizó el test de adherencia a los catalizadores estructurados en las espumas de FeCrAl, y se recogen los resultados obtenidos en la Tabla 4.42.

Tabla 4.42. Valores de adherencia del catalizador al sustrato.

Carga Catalizador (g)	Sustrato	Adherencia (%)
1,0	EF40	99
1,0	EF60	98

Los catalizadores presentan excelente adherencia al sustrato metálico y no dan diferencias significativas entre ambos.

4.3.1.1.4. Fisorción de N₂

Las isothermas resultantes, tipo IV, son propias de sólidos mesoporosos (Figura 4.49 (a)).

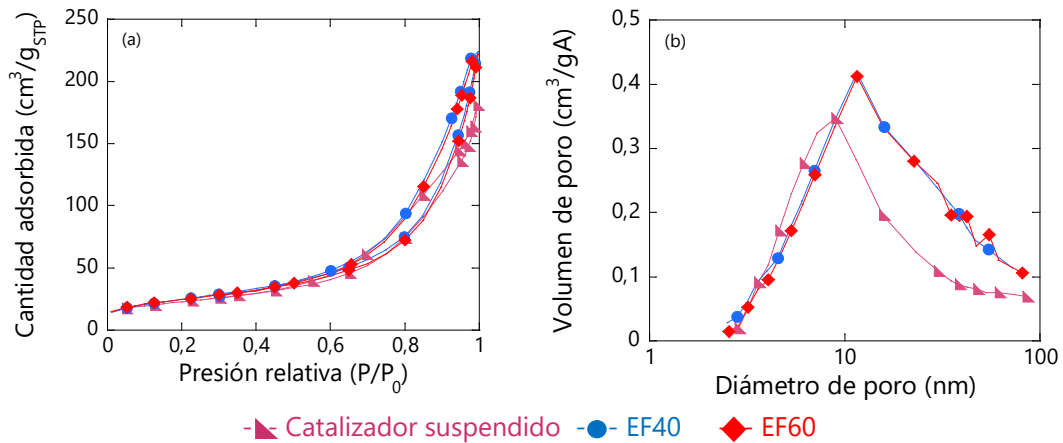


Figura 4.49. (a) Representación de las isothermas y (b) distribución de tamaños de poro obtenidos por fisorción de N₂ del soporte (La-Al₂O₃) y los catalizadores estructurados.

En la Figura 4.49 (b) se muestra la distribución de tamaños de poro que se obtiene aplicando el método BJH a los datos del análisis. La distribución da lugar a un pico de mayor intensidad en las espumas recubiertas. El máximo, de menor intensidad en el

catalizador suspendido, se sitúa alrededor de los 9 nm, sin embargo, en los estructurados se coloca en 11 nm.

Se calculan superficie específica, volumen de poro y el diámetro de poro a partir de los datos del análisis (Tabla 4.43).

Tabla 4.43. Propiedades texturales del soporte y los catalizadores estructurados.

Muestras	S_{BET} ($m^2/g_{Cat.}$)	V_p ($cm^3/g_{Cat.}$)	d_p (nm)
Cat. suspendido	81	0,28	14
EF40	91	0,35	15
EF60	88	0,34	16

El catalizador EF40 tienen mayor superficie BET, que el del EF60 y el suspendido, en los que disminuye ligeramente. Por otro lado, el volumen y el diámetro de poro siguen el mismo comportamiento, con una ligera disminución.

4.3.1.1.5. Quimisorción de CO en dinámico

Se ha obtenido información sobre la fase activa del catalizador mediante la quimisorción de CO en dinámico (Tabla 4.44).

Tabla 4.44. Resultados obtenidos por quimisorción de CO de los catalizadores estudiados.

Catalizador	S_M . ($m^2/g_{Cat.}$)	S_M . (m^2/g_M)	D (%)
Suspendido	7,2	47,9	7,2
EF40	4,7	31,2	4,7
EF60	4,9	32,5	4,9

La dispersión del metal, y, por tanto, la superficie metálica, no aumentan de manera significativa con el empleo de espumas de diferente tipo. Por ello, el tamaño de partícula disminuye ligeramente en el catalizador estructurado EF60. No obstante, ambos catalizadores dan lugar a valores inferiores al catalizador suspendido en polvo.

4.3.1.1.6. Reducción a temperatura programada de H₂ (RTP-H₂)

Se estudió la reducción de los catalizadores mediante el RTP-H₂. El resultado se muestra en la Figura 4.50.

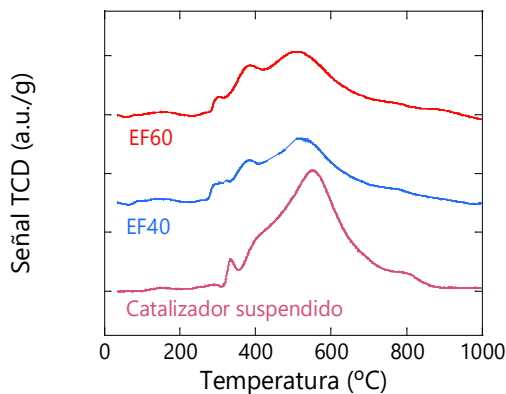


Figura 4.50. Perfiles de RTP-H₂ de los catalizadores estructurados.

Se observan las especies α -NiO entre 300 y 400 °C, las β -NiO entre 400 y 700 °C, y las γ -NiO a partir de los 700 °C.

Los dos catalizadores estructurados muestran los mismos picos, aunque el pico sobre 380 °C parece aumentar en intensidad en el EF60. Globalmente se podría decir que los catalizadores estructurados sobre espumas se reducen un poco más fácilmente que en polvo.

4.3.1.2. Reacción de metanación de CO₂

4.3.1.2.1. Test de actividad catalítica

Se evaluó la actividad de 1 g del catalizador 15 % Ni/La-Al₂O₃ suspendido en polvo y depositado sobre espumas de FeCrAl. Los resultados obtenidos se muestran en la Figura 4.51.

Al aumentar la temperatura se observa el aumento de la conversión y el rendimiento a CH₄ hasta alcanzar 300 °C en el catalizador suspendido y 440 °C en los estructurados, cuando se aproximan ambos al límite termodinámico. El rendimiento de CO llega a un máximo al final de la reacción.

Los valores de conversión y rendimiento entre 300 y 360 °C aproximadamente no se pudieron obtener debido al descontrol de la temperatura en los catalizadores depositados en las espumas. Este aspecto se analizará más adelante con mayor detenimiento. Desde 360 °C el CH₄ generado es ligeramente superior en el EF40 y el CO con el EF60.

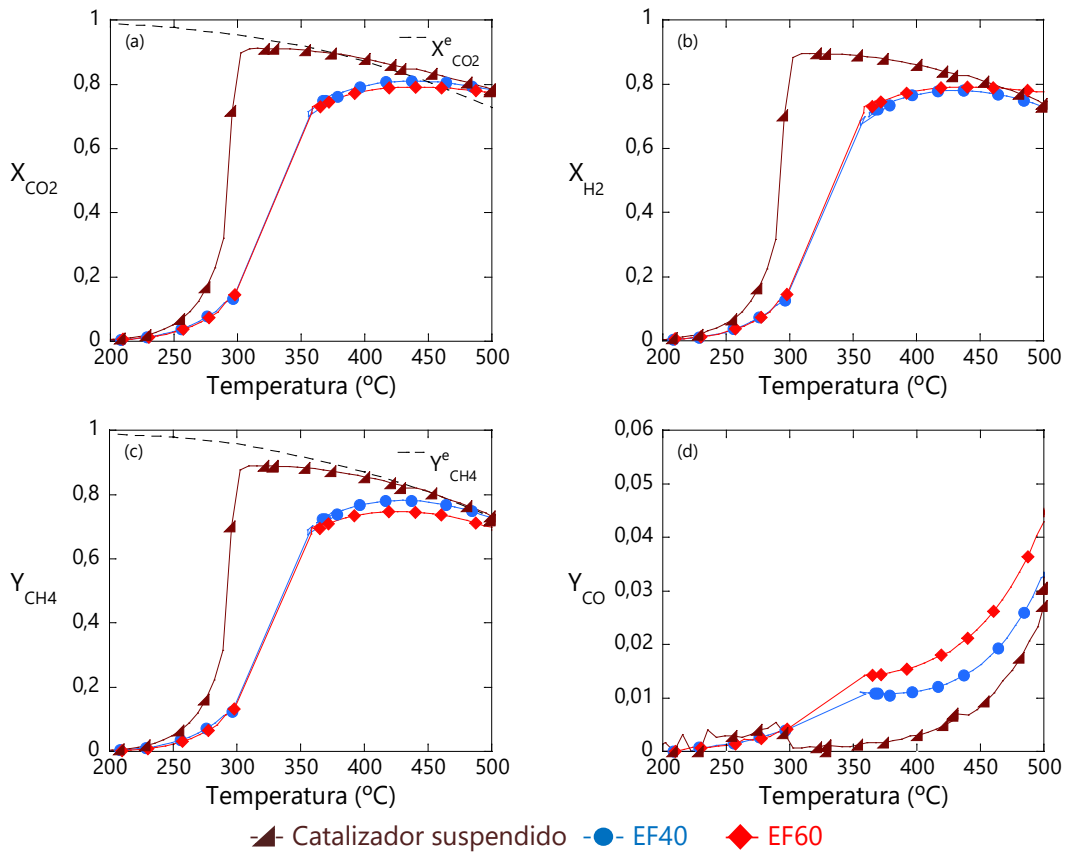


Figura 4.51. Test de actividad catalítica del catalizador 15 % Ni/La-Al₂O₃ depositado sobre espumas de FeCrAl: (a) conversión de CO₂, (b) conversión de H₂, (c) rendimiento a CH₄ y (d) rendimiento a CO, frente a la temperatura de reacción.

A partir del test de actividad se calculan diversos datos recogido en la Tabla 4.45.

La actividad de los catalizadores estructurados es inferior. La conversión de CO₂ y el rendimiento a CH₄ máximos dan valores algo superiores en el catalizador EF40. La cantidad máxima de CO generado a 500 °C sin embargo, es superior en el EF60.

Tabla 4.45. Datos obtenidos del test de actividad de los catalizadores estructurados.

Catalizador	Suspendido	EF40	EF60
Carga (g)	1,0	1,0	1,0
$X_{CO_2}^{m\acute{a}x}$ (%)	91	81	79
$T_{X_{CO_2}^{m\acute{a}x}}$ (°C)	316	437	440
$T_{CH_4}^{m\acute{a}x}$ (°C)	316	430	426
$Y_{CH_4}^{m\acute{a}x}$ (%)	89	78	75
$CH_4^{m\acute{a}x}$ (mL/min g _{Cat.})	159	140	133
$Y_{CO}^{CO_2m\acute{a}x}$ (%)	0	1	2
$Y_{CO}^{m\acute{a}x}$ (%)	3	3	5

4.3.1.2.2. Temperatura

Se registró la temperatura en varios puntos del sistema durante la reacción. En la Figura 4.52 se muestra la evolución de la temperatura de reacción con el tiempo.

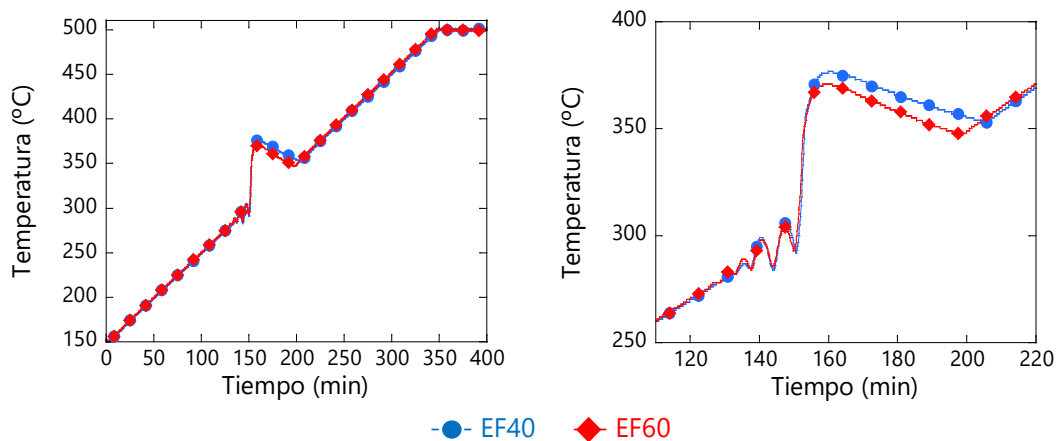


Figura 4.52. Temperatura de reacción (T_{reac}) frente al tiempo.

La temperatura empieza a fluctuar a los 270 °C, y se dispara a los 300 °C hasta los 370 °C EF60 y hasta los 377 °C con EF40. Posteriormente, la temperatura comenzó a disminuir gradualmente hasta alcanzar el perfil de temperatura programado que siguió a continuación correctamente. Con el catalizador EF40 se tarda un poco más tiempo en conseguir controlar la temperatura y que aumente de manera lineal.

En la Figura 4.53 se muestran las temperaturas radiales cuando la temperatura de reacción es 330 °C y 500 °C. La temperatura en el interior de catalizador es superior a la temperatura externa.

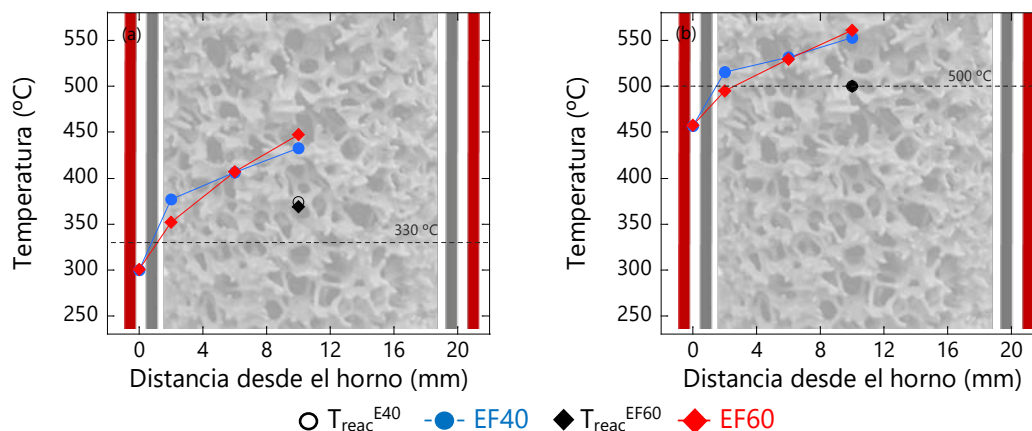


Figura 4.53. Perfil radial del catalizador 15 % Ni/La-Al₂O₃ estructurado en monolitos de FeCrAl cuando la temperatura de consigna (T_{cons}) alcanza (a) 330 °C y (b) 500 °C.

Para analizar con más detenimiento los perfiles que se generan durante la reacción, en la Tabla 4.46 se muestran además las diferencias de temperatura axiales y radiales con cada catalizador.

Tabla 4.46. Diferencias de temperatura obtenidas en la reacción de metanación de CO₂ a 330 y 500 °C con el catalizador 15 % Ni/La-Al₂O₃ estructurado en espumas de FeCrAl.

T _{cons} (°C)	T _{reac} (°C)	Sistema	Carga (g)	ΔT _{axial}	ΔT _{radial} ^{S1/2}	ΔT _{radial} ^S	ΔT _{radial} ^T
330	374	EF40	1,0	59	26	55	133
	369	EF60	1,0	79	41	96	147
500	500	EF40	1,0	53	21	37	96
		EF60	1,0	61	31	66	104

La temperatura de reacción no consigue ajustarse a los 330 °C programados en el controlador de temperatura del horno, dando lugar a una mayor diferencia en el catalizador EF40.

Se confirma que la temperatura del catalizador es mayor que la temperatura externa y la temperatura en el extremo radial en todos los casos. Además, los perfiles radiales en el interior del catalizador EF60 son más pronunciados que en el catalizador EF40.

El perfil axial y radial indican que el centro del catalizador está a mayor temperatura que los extremos.

4.3.2. Espumas de Aluminio

Se ha estructurado el catalizador 15 % Ni/La-Al₂O₃ en espumas de aluminio. Se han seleccionado las espumas E10, E20 y E40. Los catalizadores estructurados preparados se denominaron EA10, EA20 y EA40.

Tabla 4.47. Propiedades de las diferentes espumas.

Tipo de Monolito	EA10	EA20	EA40
Diámetro monolito (mm)	16	16	16
Longitud (mm)	30	30	30
Densidad de poro (ppi)	10 ^a	20 ^a	40 ^a
Superficie geométrica monolito (cm ²)	43 ^a	72 ^a	105 ^a
Conductividad térmica axial $k_{e,a}$	-	-	-
Conductividad térmica radial $k_{e,r}$	-	-	7,7-7,9 ^b

^a Información del fabricante

^b Bibliografía [10, 11]

Se recogen a continuación los resultados de su caracterización y de la reacción de metanación de CO₂.

4.3.2.1. Caracterización

4.3.2.1.1. Recubrimiento

Las espumas se recubren por *washcoating*. Se muestra en la Figura 4.54 la cantidad de catalizador depositada frente al número de recubrimientos.

La espuma EA40 se recubre con mayor rapidez, y, entre las espumas EA10 y EA20 no se dan cambios significativos (Figura 4.54 (a)). Pero, al representarlos normalizados respecto a su superficie geométrica (Figura 4.54 (b)), se observa que en el caso de la espuma de con mayor porosidad, EA10, la carga depositada no muestra los mismos valores sugiriendo que depende de algún factor adicional.

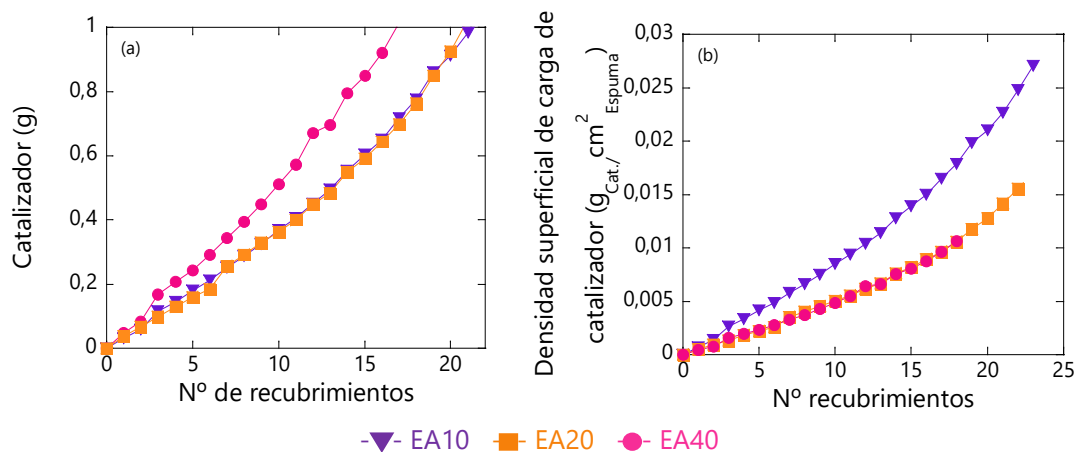


Figura 4.54. (a) Carga de catalizador depositada y (b) densidad superficial de carga de catalizador en espumas de aluminio en función del número de recubrimiento.

4.3.2.1.2. Test de adherencia

Se realizó el test de adherencia a los catalizadores estructurados en las espumas de FeCrAl, y se recogen los resultados obtenidos en la Tabla 4.48.

Tabla 4.48. Valores de adherencia del catalizador al sustrato.

Carga Catalizador (g)	Sustrato	Adherencia (%)
1,0	EA10	80
1,0	EA20	86
1,0	EA40	94

El catalizador presenta una buena adherencia a la espuma E40, pero al aumentar el tamaño de poro, la adherencia disminuye.

4.3.2.1.3. Fisorción de N₂

En la Figura 4.55 se muestran los resultados obtenidos del análisis y la distribución de tamaño de poro calculada a partir de los mismos.

Todas las muestras han dado lugar a isothermas de tipo IV (Figura 4.55 (a)), por lo que se trata de muestras mesoporosas. La isoterma del catalizador en polvo alcanza valores de N₂ adsorbido ligeramente superiores, pero no se aprecian grandes cambios entre los tres catalizadores.

Respecto a la distribución de tamaño de poro (b), la forma obtenida con el catalizador suspendido varía cuando es estructurado en las espumas de aluminio. La distribución del catalizador en las espumas tiene un pico que no vuelve a llegar a la línea base, sino que da lugar a un segundo máximo a diámetros superiores, dando lugar a una distribución más amplia y menos definida.

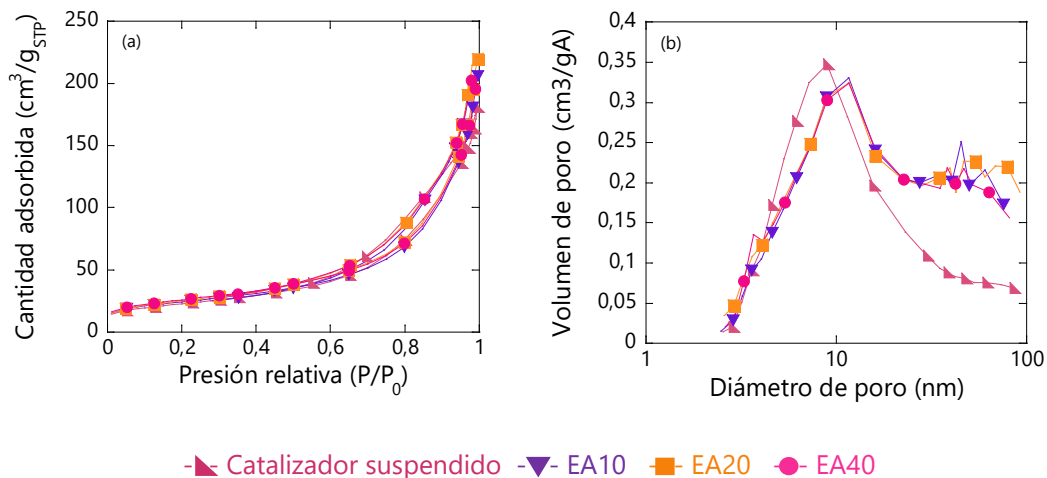


Figura 4.55. (a) Representación de las isotermas y (b) distribución de tamaños de poro de los catalizadores obtenidos por fisiorción de N_2 .

A partir de los valores de fisiorción se calculan diversos datos que se recogen en la Tabla 4.49.

Tabla 4.49. Propiedades texturales del soporte y los catalizadores estructurados.

Muestras	S_{BET} ($\text{m}^2/\text{g}_{\text{Cat.}}$)	V_p ($\text{cm}^3/\text{g}_{\text{Cat.}}$)	d_p (nm)
Cat. suspendido	81	0,28	14
EA10	85	0,32	15
EA20	90	0,34	15
EA40	91	0,32	14

La superficie del catalizador suspendido y el volumen y el tamaño de poro son ligeramente inferiores al de los catalizadores estructurados. Entre estos últimos, la superficie aumenta ligeramente al disminuir el tamaño de los poros del sustrato.

4.3.2.1.4. Quimisorción de CO en dinámico

Mediante este análisis de quimisorción de CO en dinámico se calculan los datos recogidos en la Tabla 4.50.

Tabla 4.50. Resultados obtenidos por quimisorción de CO de los catalizadores estudiados.

Catalizador	S_{MC} ($m^2/g_{Cat.}$)	S_{MM} ($m^2/g_M.$)	D (%)
Suspendido	7,2	47,9	7,2
EA10	3,2	21,1	3,2
EA20	3,6	23,8	3,6
EA40	4,6	30,4	4,6

La máxima dispersión del metal, y, por tanto, la máxima superficie metálica se alcanza con el catalizador suspendido en polvo. Entre los estructurados el EA40 da mayor dispersión, mientras que los catalizadores EA20 y EA10 poseen menor superficie metálica, y la diferencia entre ellos es menor.

4.3.2.1.5. Reducción a temperatura programada de H₂

El estudio de la reducibilidad de los catalizadores se realizó mediante el RTP-H₂, y el resultado obtenido se muestra en la Figura 4.56.

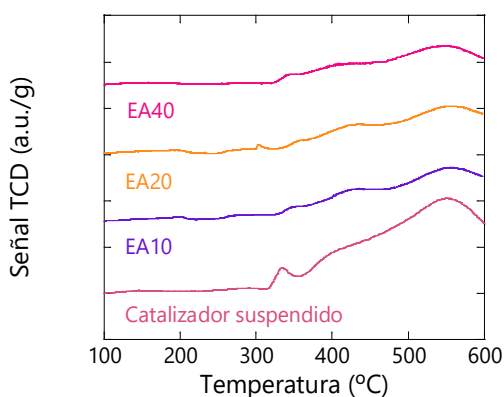


Figura 4.56. Perfiles de RTP-H₂ de los catalizadores estructurados.

En análisis se realiza hasta los 600 °C, debido a las características del material del sustrato utilizado por lo que sólo se observan las especies α -NiO entre 300 y 400 °C, y partir de 400 °C las β -NiO.

Los tres catalizadores estructurados muestran un pico sobre 350 °C de baja intensidad, y, otros dos de intensidad media y alta que se desplazan a temperaturas inferiores desde EA10 a EA40. Este pico coincide en temperatura en el catalizador EA40 y el suspendido, pero la intensidad de este último es superior a todos los demás catalizadores.

4.3.2.2. Reacción de metanación de CO₂

4.3.2.2.1. Test de actividad catalítica

La actividad de catalizadores estructurados basados en espumas de aluminio se ha evaluado en la metanación de CO₂. En ellos se depositó 1 g del catalizador 15 % Ni/La-Al₂O₃ y se compararon con 1 g del catalizador suspendido en polvo. El resultado del test de actividad se muestra en la Figura 4.57. Los datos entre los 330 y 380 °C no se incluyen debido al descontrol de la temperatura que ocurre entre esas temperaturas en los estructurados.

La conversión y la selectividad a metano son menores en los catalizadores estructurados. En ello, la conversión de CO₂ aumenta con la temperatura hasta los 440 °C aproximadamente, generándose CH₄ y CO. La conversión y el CH₄ producido son mayores, y, similares entre ellos en los catalizadores EA10 y EA20. En el EA40 son ligeramente inferiores, pero la producción de CO es superior, que se confirma analizando los datos recogidos en la Tabla 4.51. Además, la temperatura que se requiere para obtener mayores conversiones es inferior con dichos catalizadores, llegando a diferencias de 20 °C.

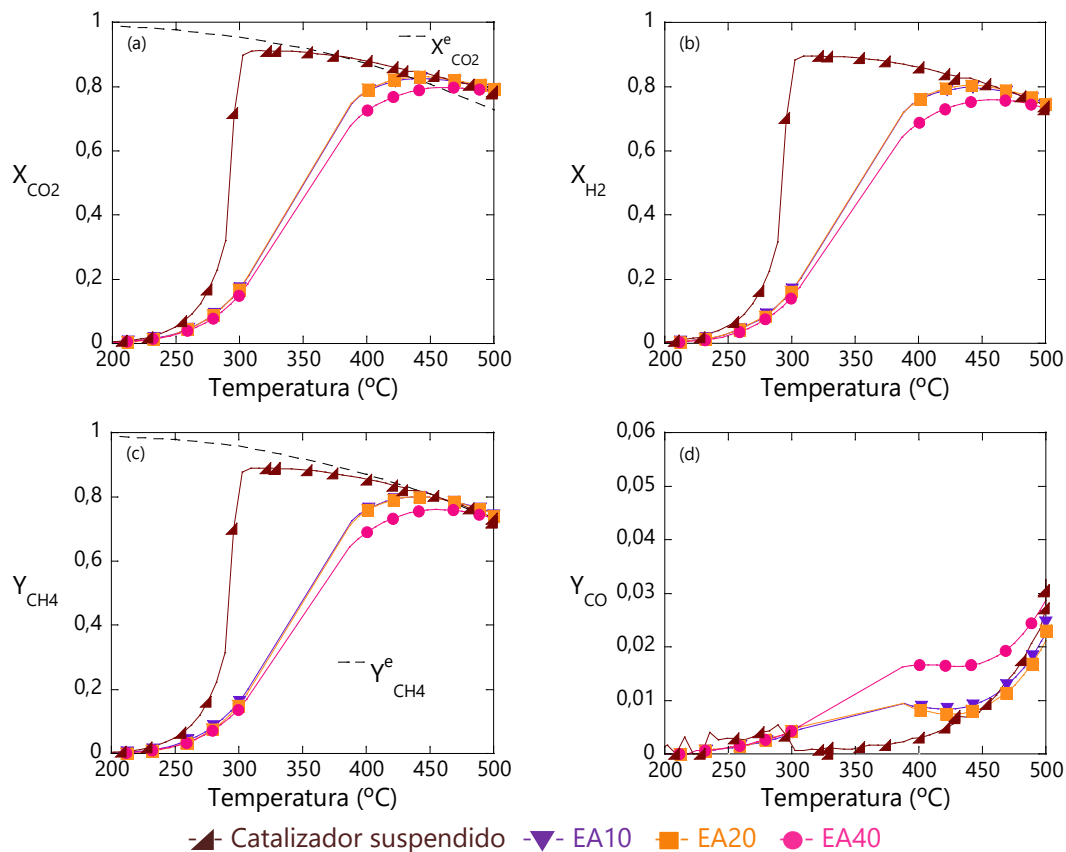


Figura 4.57. Test de actividad catalítica del catalizador 15 % Ni/La-Al₂O₃ depositado sobre espumas de aluminio: (a) conversión de CO₂, (b) conversión de H₂, (c) rendimiento a CH₄ y (d) rendimiento a CO, frente a la temperatura de reacción.

Tabla 4.51. Datos obtenidos del test de actividad de los catalizadores estructurados.

Sistema	Suspendido	EA10	EA20	EA40
Carga (g)	1,0	1,0	1,0	1,0
$X_{CO_2}^{m\acute{a}x}$ (%)	91	83	83	80
$T_{X_{CO_2}^{m\acute{a}x}}$ (°C)	316	443	442	462
$T_{Y_{CH_4}^{m\acute{a}x}}$ (°C)	316	443	442	455
$Y_{CH_4}^{m\acute{a}x}$ (%)	89	80	80	76,1
$CH_4^{m\acute{a}x}$ (mL/min g _{Cat.})	159	142	142	135
$Y_{CO}^{CO_2^{m\acute{a}x}}$ (%)	0	1	1	2
$Y_{CO}^{m\acute{a}x}$ (%)	3	2	2	3

4.3.2.2.2. Temperatura

Durante la reacción la rampa programada de temperatura sufre alteraciones como se observa en la Figura 4.58. A partir de los 300 °C la temperatura de reacción da lugar a picos o fluctuaciones continuas hasta los 370 °C. Estos cambios aumentan al cambiar de sustrato desde EA40 a EA10.

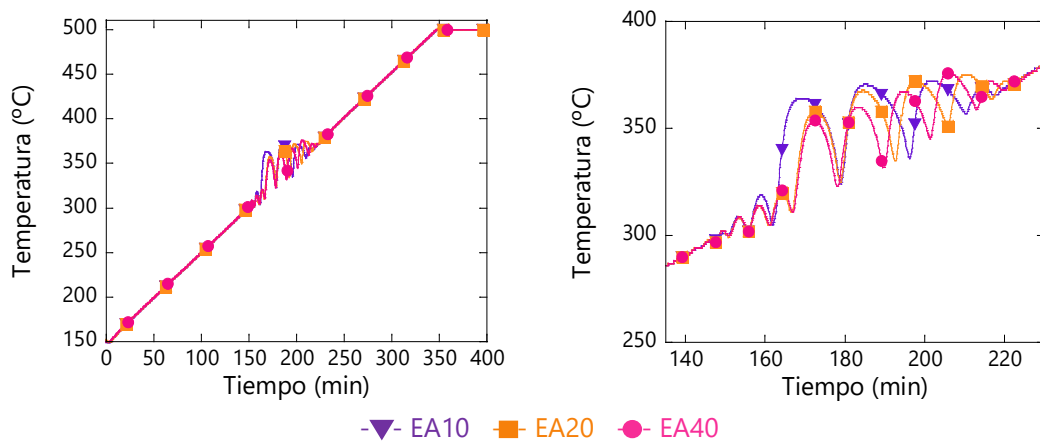


Figura 4.58. Temperatura de reacción (T_{reac}) frente al tiempo.

Considerando la temperatura a lo largo del sistema (Figura 4.59), se puede ver que la temperatura del catalizador es superior en la zona exterior, pero en su interior no se aprecian cambios tan grandes.

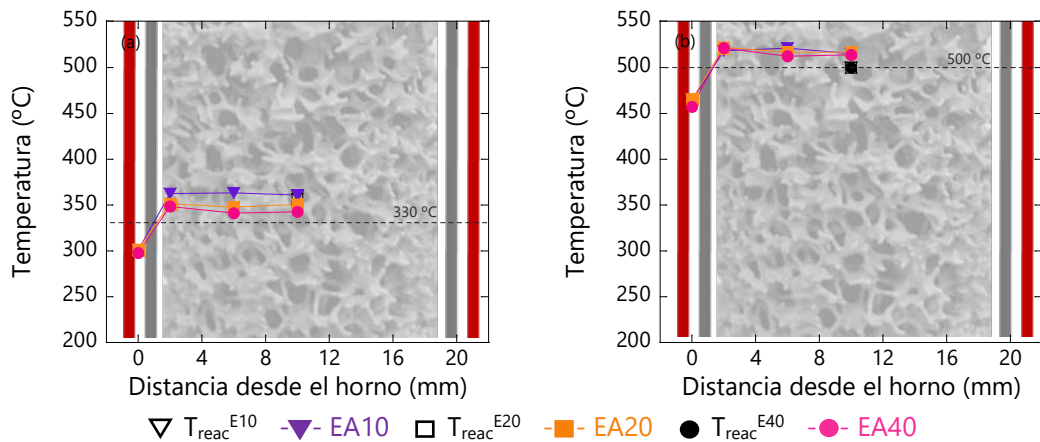


Figura 4.59. Perfil radial del catalizador 15 % Ni/La- Al_2O_3 estructurado en espumas de aluminio cuando la temperatura de consigna (T_{cons}) alcanza (a) 330 °C y (b) 500 °C.

Las diferencias de temperatura que se han generado se calculan y se recogen en la Tabla 4.52.

Tabla 4.52. Diferencias de temperatura obtenidas en la reacción de metanación de CO₂ a 330 y 500 °C con el catalizador 15 % Ni/La-Al₂O₃ estructurado en espumas de aluminio.

T _{cons} (°C)	T _{reac} (°C)	Sistema	Carga (g)	ΔT _{axial}	ΔT _{radial} ^{S1/2}	ΔT _{radial} ^S	ΔT _{radial} ^T
330	360	EA10	1,0	0	- 2	- 2	60
	356	EA20	1,0	- 6	3	0	50
	348	EA40	1,0	- 5	2	- 6	45
500	500	EA10	1,0	15	- 6	- 3	51
		EA20	1,0	16	9	- 5	51
		EA40	1,0	13	1	- 7	56

La temperatura de reacción consigue ajustarse a la de consigna del controlador a 500 °C, pero no a 330 °C. Las diferencias entre la temperatura de consigna y la temperatura de reacción se hacen mayor en el catalizador EA10.

El perfil axial aumenta cuando la temperatura de reacción es 500 °C, debido a que el centro de la espuma alcanza temperaturas superiores al extremo inferior de la espuma.

En cuanto al perfil radial, a 300 °C no hay grandes cambios a lo largo del catalizador, pero sí entre el catalizador y el exterior. Este perfil disminuye desde el EA10 al EA40. Cuando la temperatura de reacción alcanza los 500 °C sin embargo, se aprecian cambios de temperatura en el interior del catalizador estructurado, que dependen del sustrato utilizado, y el perfil radial entre el catalizador y el exterior coincide en los catalizadores EA10 y EA20, y aumenta con el EA40.

4.4. Discusión

4.4.1. Estudio del recubrimiento

El catalizador 15 % Ni/La-Al₂O₃ se ha estructurado sobre diversos sustratos metálicos. Los sustratos elegidos fueron monolitos de FeCrAl, aluminio y latón, y espumas de FeCrAl y aluminio.

La superficie de partida de los monolitos, como se observó por SEM, es lisa (Figuras 4.12, 4.32, 4.43), por lo que se realizaron pretratamientos para la obtención de rugosidad que permita una mejor adherencia del recubrimiento al sustrato [9, 12]. El

pretratamiento fue diferente en función del material. Con los monolitos y espumas de FeCrAl y con los monolitos de latón se llevó a cabo un tratamiento térmico en diferentes condiciones. Los monolitos de FeCrAl se calcinaron a 900 °C durante 22 h con una rampa de 10 °C/min que genera una migración del aluminio a la superficie y produce estructuras con forma de aguja denominadas *whiskers* (Figura 4.10). Esta capa de alúmina en superficie favorece la adhesión del recubrimiento al sustrato [13]. Los de latón, sin embargo, se calcinaron a menor temperatura, ya que punto de fusión del latón es cercano a 900 °C [14]. El tratamiento térmico se llevó a cabo a 550 °C durante 18 h a 10 °C/min. Como se pudo observar (Figura 4.41), se forma una rugosidad en la superficie debido a la generación de una capa de óxido que promueve una mejor adhesión del recubrimiento [9].

En los monolitos de aluminio se realizó un ataque básico en medio acuoso a 70 °C y una posterior calcinación a 500 °C durante 2h a 10 °C/min para conseguir generar la rugosidad que mejora la adherencia recubrimiento-sustrato. Como se ha podido comprobar por SEM tras el tratamiento de la superficie de los monolitos presentan pequeños orificios o perforaciones (Figura 4.30). En el caso de las espumas, el ataque básico no fue necesario debido a que durante su fabricación se genera una rugosidad suficiente para su correcto recubrimiento, por lo que sólo se realizó el proceso de calcinación.

Preparados los sustratos, se recubrieron por inmersión en una suspensión acuosa, que consta de las sales precursoras de la fase activa, el soporte y aditivos de estructuración, y se secaron a 120 °C durante 30 °C. Este proceso se realizó de forma cíclica hasta alcanzar la cantidad de catalizador deseada sobre el sustrato. Finalmente, se calcinaron para la formación del óxido de níquel [15] y la eliminación del agua, los nitratos y el PVA.

El número de recubrimientos necesarios para lograr una determinada carga sobre el sustrato se ha visto influido por la forma, la naturaleza del material y la dimensión característica del sustrato (Figura 4.60).

Entre las dos formas de sustrato estudiadas, las espumas se consiguen recubrir con mayor rapidez en relación a los monolitos. Seguramente, la tortuosidad de las espumas ha favorecido la carga del catalizador ya que dificultaría la eliminación del exceso de suspensión durante el centrifugado. Además de la forma, otro de los factores influyentes ha sido la naturaleza del sustrato, la aleación. Se ha visto tanto en monolitos como en las espumas que cuando son de aluminio el número de recubrimientos para lograr una determinada carga de catalizador disminuye. Uno de los motivos podría ser

debido al tipo de rugosidad observado por SEM (Figura 4.10, 4.30, 4.41). El tipo de cavidad de la superficie del aluminio podría acarrear que se acumulara mayor carga en el sustrato.

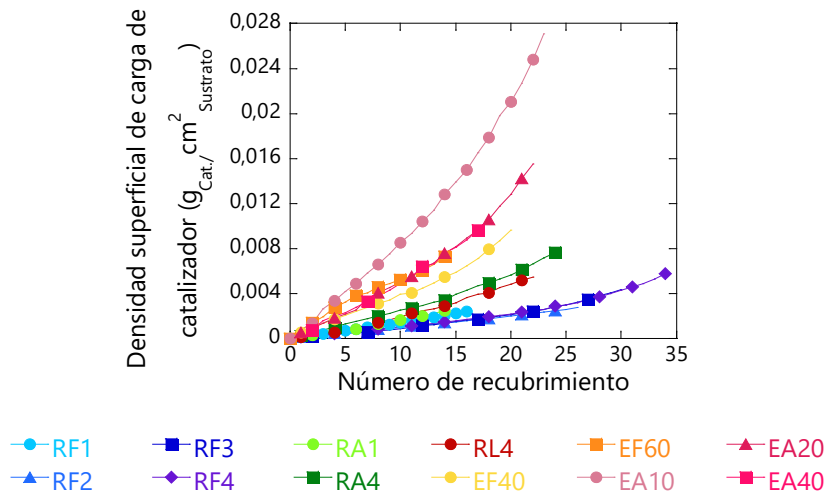


Figura 4.60. Densidad superficial de carga de catalizador en función del número de recubrimiento.

En cuanto a la dimensión característica de los monolitos y espumas, en general el número de recubrimientos necesarios varía en función de la superficie geométrica del sustrato. Cuanto mayor ha sido la superficie geométrica, es decir, al aumentar la densidad de celda de los monolitos o la densidad de poros de la espuma, menor número de recubrimientos se han requerido para alcanzar una misma cantidad de catalizador depositada. Sin embargo, en algunos casos, además de la superficie geométrica, ha habido otros factores que han influido en los recubrimientos necesarios. En los catalizadores RF1 (Figura 4.11) y EF60 (Figura 4.48) por ejemplo, debido a la disminución del tamaño de los canales en el monolito o de a la porosidad de las espumas, aumenta la importancia relativa de las acumulaciones en las pequeñas cavidades y rincones de la estructura al ser más difícil eliminar el exceso, lo que repercute en un aumento de la cantidad de catalizador depositada en cada recubrimiento.

En esta discusión es importante tener en cuenta un factor que añade incertidumbre y que es la superficie geométrica del sustrato. En el caso de los monolitos de canales longitudinales, esta variable se puede conocer con bastante exactitud midiendo las dimensiones de las láminas lisa y corrugadas que se usan para su construcción. Pero

en el caso de las espumas, no conocemos un medio fácil de determinarla, por lo que hay que recurrir a los datos del fabricante de las espumas que no indica como lo ha obtenido. Otro dato de los fabricantes de espumas, la densidad superficial de poros (ppi) es bastante dudoso, ya que a simple vista se parecía que apenas hay diferencias en espumas que vienen etiquetadas con valores muy diferentes de densidad de poros. Este problema ya ha sido reflejado por algunos autores que han propuestos métodos basados en imágenes de SEM o microscopía óptica para una estimación más fiable de la densidad de poros [16]. Pero en nuestro conocimiento, no existen métodos fiables de estimar la superficie geométrica que exponen las espumas, por lo que es necesario usar el propuesto por el fabricante.

Una vez recubiertos, los catalizadores estructurados se secan y se calcinan. En todos los casos, se observaron recubrimientos homogéneos y adherentes. En ningún caso la adherencia de los recubrimientos a los sustratos fue inferior al 76 %. Además, la disminución de la dimensión característica del canal o poro del sustrato, dio lugar a la mejora de la adherencia del recubrimiento por la posible constricción del mismo [17]. Entre los monolitos estudiados, la naturaleza de la aleación no fue determinante en la adherencia. Sin embargo, en las espumas, la elección del aluminio como material del sustrato implicó una pérdida en la adherencia. No obstante, aunque se hayan percibido cambios en la adherencia de los recubrimientos al sustrato, todos ellos dan valores aceptables para su empleo en los test de actividad catalítica.

La carga de catalizador depositada está determinada por el número de recubrimientos, y, por tanto, el espesor de la capa resultante, calculado considerando la geometría del sustrato empleado. Se han obtenido catalizadores estructurados con un amplio rango de espesores. De forma general, las propiedades texturales de los catalizadores no dan cambios significativos debidos al espesor de la capa. Sin embargo, las propiedades de la fase metálica sí se ven influenciadas. Como se observa en la Figura 4.61, donde se recoge la dispersión metálica de todos los catalizadores frente al espesor de la capa, el aumento del espesor contribuye a una peor dispersión de la fase activa. Una posible explicación para este resultado podría estar en el propio procedimiento de recubrimiento todo en uno. Cuando se sumerge el sustrato en la suspensión, esta contiene la fase activa en forma de Ni^{2+} disuelto y la dispersión que se obtiene está directamente relacionada con el proceso de secado de la suspensión en el medio poroso que es el soporte de $\text{La-Al}_2\text{O}_3$. Durante el secado, las fuerzas capilares hacen que la solución se vaya acumulando en los poros más pequeños y mientras no se sature y empiece a precipitar el Ni se irá acumulando. Este fenómeno es bien conocido y se produce siempre en la preparación de catalizadores por

impregnación. En el caso de recubrimientos sucesivos de un sustrato, al secarse cada uno de estos recubrimientos, el Ni puede acumularse no solo en la porosidad del soporte añadido en ese recubrimiento, sino que dispone también de la porosidad del catalizador depositado en las etapas previas. Por tanto, conforme aumenta el espesor de la capa de recubrimiento, mayor es la porosidad disponible y, por tanto, la posibilidad de que se acumule y de lugar a cristales más grandes y por tanto disminuyendo la dispersión.

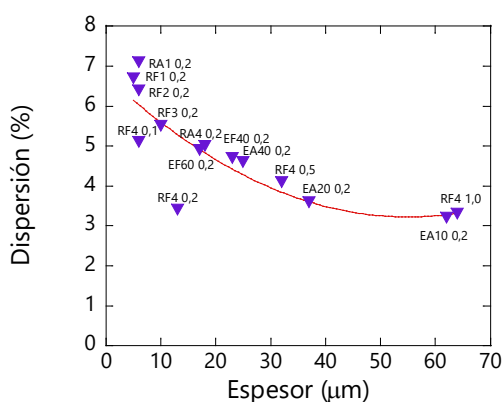


Figura 4.61. Dispersión de la fase metálica de los catalizadores estructurados sobre FeCrAl y aluminio estudiados frente al espesor de los catalizadores.

4.4.2. Influencia de la carga depositada en catalizadores estructurados

Se ha estudiado la influencia de la carga de catalizador depositada en los catalizadores RF1, RF4, RA1 y RA4. Se compararon los catalizadores con 0,2 y 1,0 g.

Antonucci y cols. [18] mostraron que en experimentos con la misma velocidad espacial, al aumentar la carga de catalizador depositada en un mismo volumen de sustrato se produce, en reacciones exotérmicas, un gran aumento de la cantidad de calor liberado. Esto incrementa las diferencias de temperatura del sistema, que es a lo que atribuyen el aumento de la conversión observado.

Los catalizadores estudiados presentaron diferencias de actividad en la reacción de metanación de CO₂ al modificar la carga de catalizador manteniendo la velocidad espacial (Figura 4.62). Sin embargo, el aumento de la cantidad de catalizador da lugar a una disminución de la conversión y a mayores diferencias de temperatura en el

catalizador (Tabla 4.53). Por tanto, además de la carga depositada existen más factores que podrían estar influyendo en el resultado observado.

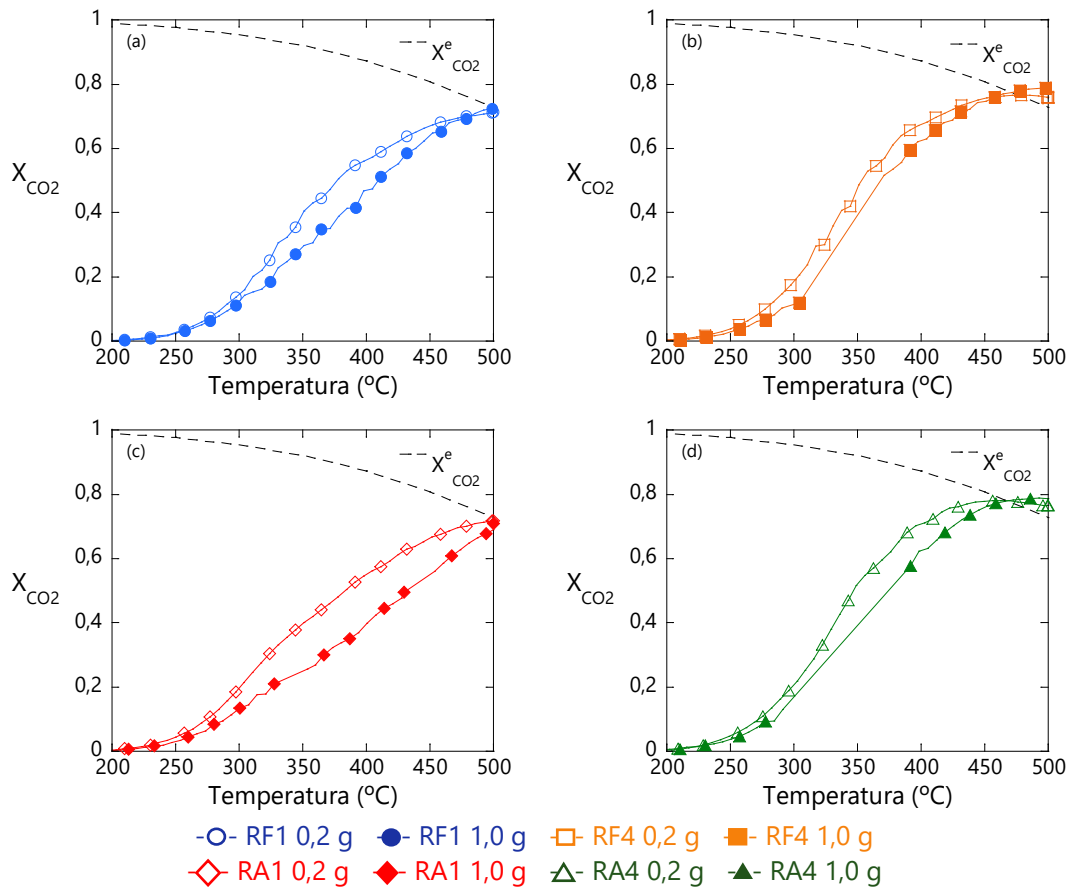


Figura 4.62. Conversión de CO₂ de los catalizadores, frente a la temperatura de reacción.

Los elevados gradientes de temperatura, medidos al aumentar la carga de catalizador hasta 1 g, que conlleva aumentos proporcionales de los caudales de reactivos, y por tanto el calor generado, hacen perder sentido a la representación de la temperatura del monolito o espuma por el valor de salida. Estos gradientes de temperatura, tanto en la dirección radial como en el axial, representan un grave problema ya que la temperatura de reacción a la salida empleada deja de ser representativa de la temperatura promedio. Como hemos visto, la temperatura depende de la cantidad de calor generado en todo el monolito y de la conductividad térmica efectiva de este. Por tanto, la representación de la temperatura en un único punto frente a la conversión

podría dar lugar a artefactos a la hora de interpretar las curvas conversión vs temperatura, desplazando las curvas hacia temperaturas que no sean representativas del conjunto del catalizador estructurado.

Tabla 4.53. Diferencias de temperatura obtenidas en la reacción de metanación de CO₂ a 330 y 500 °C con el catalizador 15 % Ni/La-Al₂O₃ estructurado en diferentes monolitos de FeCrAl.

T _{cons} (°C)	T _{reac} (°C)	Sistema	Carga (g)	ΔT _{radial} ^T	ΔT _{axial}
330	330	RF1	0,2	5	- 9
	330	RF1	1,0	28	0
	330	RF4	0,2	9	- 6
	350	RF4	1,0	69	11
	330	RA1	0,2	- 2	- 14
	330	RA1	1,0	10	- 11
	330	RA4	0,2	0	- 9
	342	RA4	1,0	39	- 7

Por otro lado, hay que considerar que el espesor de la capa está directamente relacionado con la carga de catalizador depositada (Figura 4.63).

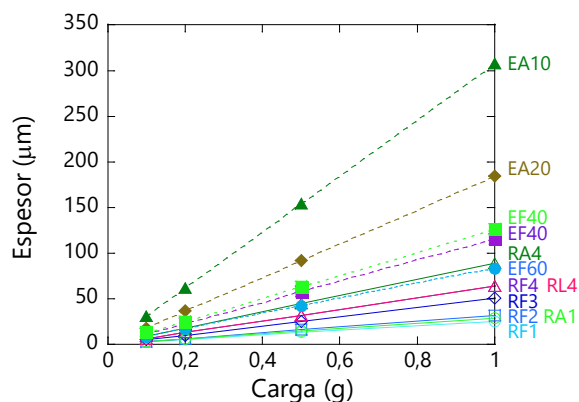


Figura 4.63. Espesor de la capa catalítica de los catalizadores estructurados en función de la carga depositada.

Manteniendo la carga constante el espesor de la capa se ve influenciado por el tipo de sustrato empleado. Además, como se ha mostrado anteriormente (Figura 4.61), el espesor de la capa depositada altera las propiedades catalíticas, como la dispersión de

la fase metálica, lo que sin duda influenciará la actividad. También se han observado otros casos, en los que debido a la elevada velocidad de reacción, se pueden provocar limitaciones difusionales que reducen la conversión [19]. Moulijn y cols. [20] observaron con catalizadores estructurados para la reacción de Fischer-Tropsch, que los monolitos con una capa de recubrimiento que superasen 50 μm aproximadamente, sufren una disminución de la conversión como resultado de las limitaciones de difusión.

Por tanto, son varios los factores que podrían explicar las diferencias observadas en la actividad cuando se varía la carga de catalizador. Desgraciadamente, no hemos sido capaces de discriminar cuál es la importancia relativa de cada uno de ellos, lo que requeriría experimentación complementaria. En este sentido, parece claro que la utilización de condiciones de reacción diferenciales que garanticen condiciones isotermales, permitiría evitar los problemas asociados a la temperatura. Pero los otros factores es difícil aislarlos por la propia naturaleza de los catalizadores estructurados. Así, los cambios de carga conllevarán inevitablemente cambios de espesor de la capa catalítica y el mantenimiento del tiempo espacial implica el cambio de los caudales que influye en el calor producido por unidad de volumen y en la velocidad lineal del gas. Todo esto hace difícil el descarte de las limitaciones difusionales, tanto internas como externas.

4.4.3. Influencia de la naturaleza del sustrato en catalizadores estructurados

Se ha estudiado la influencia del material del sustrato del catalizador en la reacción de metanación de CO_2 usando tres aleaciones para la comparación en monolitos de canales longitudinales (FeCrAl, aluminio y latón), y dos en espumas de celda abierta (FeCrAl, aluminio).

Inicialmente se compara el catalizador 15 % Ni/La- Al_2O_3 recubriendo monolitos de tipo R4 de los tres materiales seleccionados con 0,2 g de carga depositada. La superficie específica del catalizador fue superior en el RA4 (106 $\text{m}^2/\text{g}_{\text{Cat}}$), que en el RF4 (89 $\text{m}^2/\text{g}_{\text{Cat}}$) y el RL4 (78 $\text{m}^2/\text{g}_{\text{Cat}}$). La superficie metálica ha dado lugar a la misma tendencia con las diferentes aleaciones RA4 > RF4 > RL4 (4,9 > 3,4 > 1,3 $\text{m}^2/\text{g}_{\text{Cat}}$). Sin embargo, la actividad catalítica se vio perjudicada con el monolito de latón, mientras que entre los de FeCrAl y aluminio no se vieron diferencias (Figura 4.64).

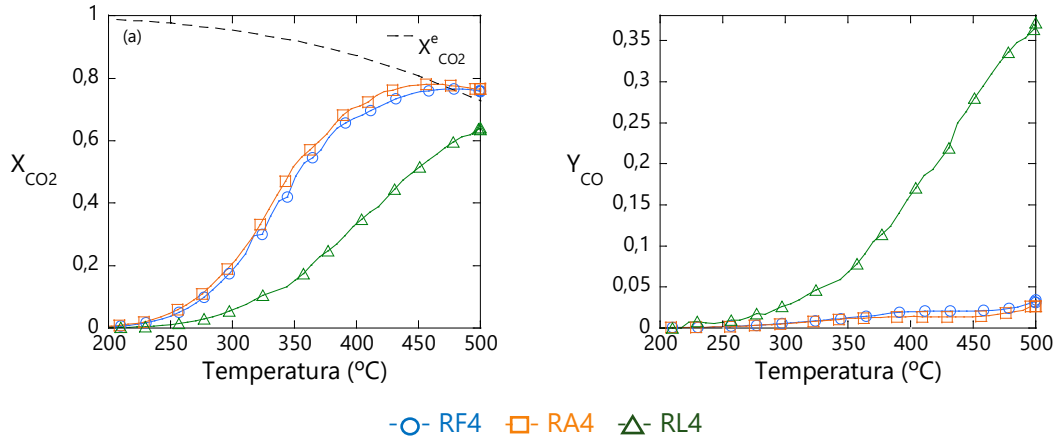


Figura 4.64. (a) Conversión de CO₂ y (b) rendimiento a CO de los catalizadores frente a la temperatura de reacción.

La drástica pérdida de la actividad catalítica y cambio de selectividad observados con el monolito de latón sugiere un cambio drástico en la fase activa cuando se utiliza este sustrato.

El latón es una aleación que consta principalmente de cobre y zinc. Las condiciones en las que se realiza el pretratamiento del latón (550 °C 18 h 10 °C/min) podrían influir en la disposición de los componentes de la aleación a lo largo del monolito. Montes y cols. [17], y, Odriozola y cols. [21] comprobaron que el tratamiento térmico en una atmósfera de oxígeno de sustratos de latón a temperaturas entre 500 y 600 °C favorece formación de ZnO, formándose una capa formada por láminas de ZnO nanométricas que apuntan hacia afuera de la superficie de la aleación. Este óxido de carácter anfótero [22] podría ser disuelto en el proceso de recubrimiento debido al carácter ácido de la suspensión (pH 4) [15]. Tras la calcinación del catalizador estructurado, su posterior reducción a 550 °C podría reducir el ZnO a Zn [23]. El Zn consta de un punto de fusión de 420 °C [24] por lo que en las condiciones de reducción y reacción que han sido empleadas se podría favorecer su movilidad hacia la fase activa. Le y col. [25] comprobaron la adición de Zn al catalizador Ni/Al₂O₄ disminuye de la dispersión de Ni y la actividad del catalizador en la reacción de metanación de CO₂. Por otro lado, la elevada selectividad de la reacción hacia el CO, que se convierte en el producto mayoritario solo puede explicarse si se considera que se está produciendo la *Reverse Water Gas Shift* (RWGS).



Esta reacción, es fuertemente endotérmica, lo que explicaría además las diferencias observadas en los gradientes de los monolitos de latón. Esta reacción no se ve catalizada en cantidades significativas por el Ni, pero sí por el Cu y más en particular por el CuZn que es un catalizador importante para la WGS y por tanto tiene que serlo para la RWGS. El Cu, en nuestro caso puede provenir del latón del sustrato que se reduce fácilmente por el hidrógeno del pretratamiento. Igualmente, el Zn, ya hemos dicho que proviene del latón y podría tener un doble efecto: activar el Cu para la RWGS y desactivar el Ni para la reacción de Sabatier.

Se estudió también el comportamiento del sistema con el aumento de la carga hasta 1 g (Figura 4.65).

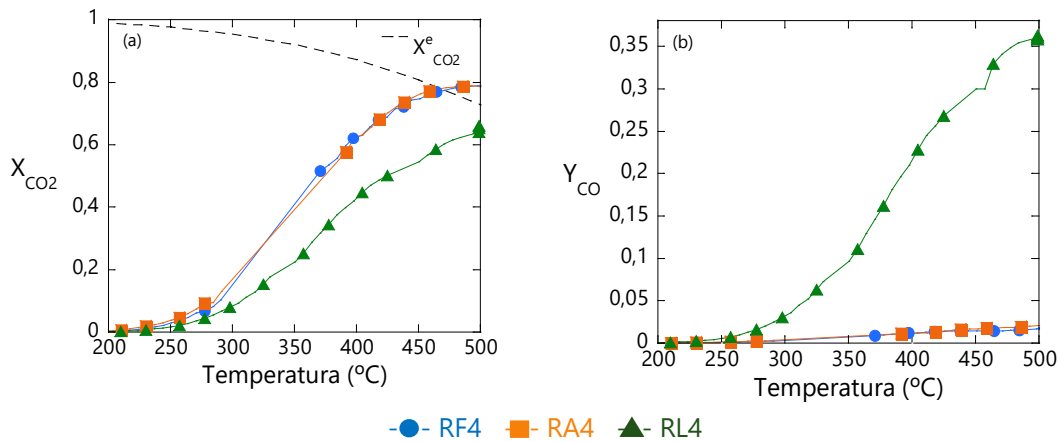


Figura 4.65. (a) Conversión de CO₂ y (b) rendimiento a CO de los catalizadores frente a la temperatura de reacción.

En este caso, tuvo lugar un descontrol en la conversión entre 300 y 350 °C con el catalizador RF4, y desde 300 hasta aproximadamente 400 °C con el RA4. El rango en el que se dio el cambio de la progresión de la conversión durante el transcurso de la reacción coincide con el rango en el que tuvo lugar el descontrol de temperatura de consigna de la reacción (Figura 4.66).

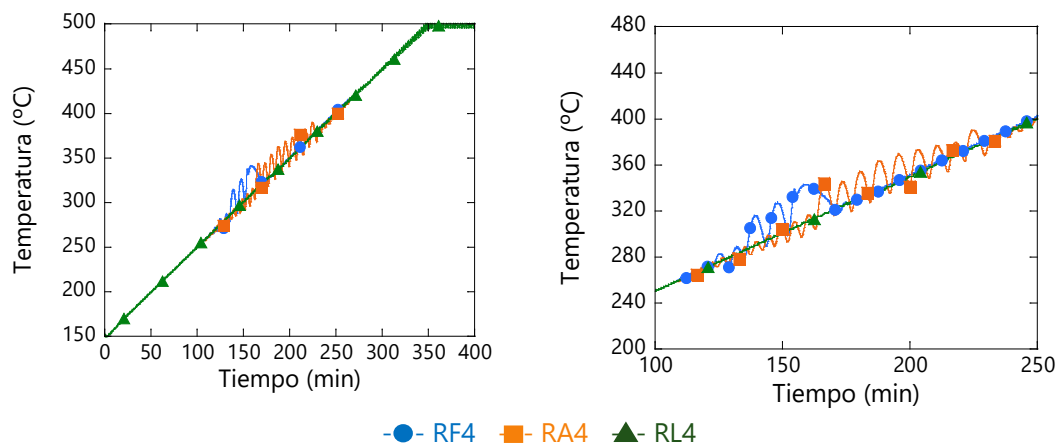


Figura 4.66. Temperatura de reacción (T_{reac}) frente al tiempo.

Considerando la temperatura a lo largo del catalizador, el cambio de temperatura se hace más pronunciado y ha permitido observar de forma más clara que existe un perfil de temperatura en función del material del sustrato seleccionado (Figura 4.67).

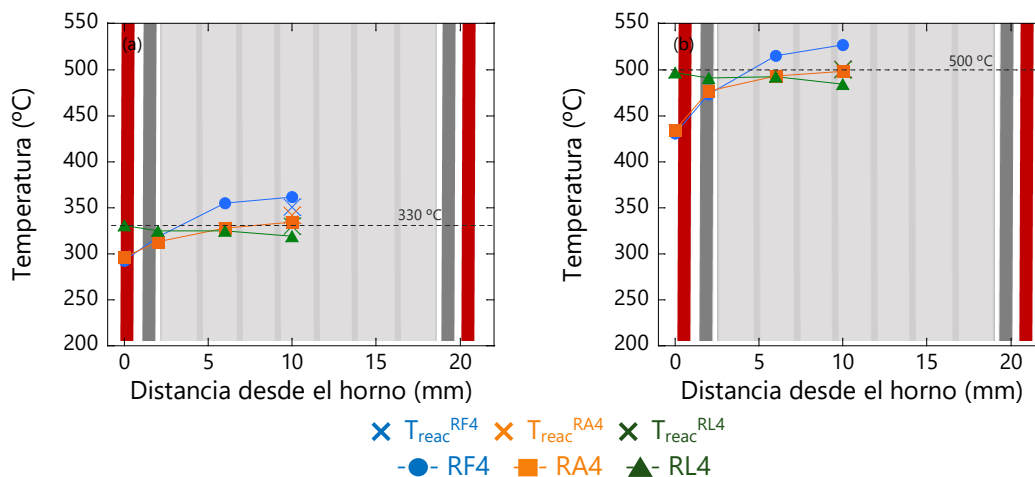


Figura 4.67. Perfil radial de los catalizadores cuando la temperatura de referencia alcanza (a) 330 °C y (b) 500 °C.

Tronconi y cols. [26, 27, 28] observaron que los cambios de temperatura dentro del sistema están relacionados con el calor volumétrico generado con cada catalizador. Observando en la Figura 4.68 el calor volumétrico de los catalizadores estructurados estudiados en función del perfil radial, parece haber una relación entre ambos factores.

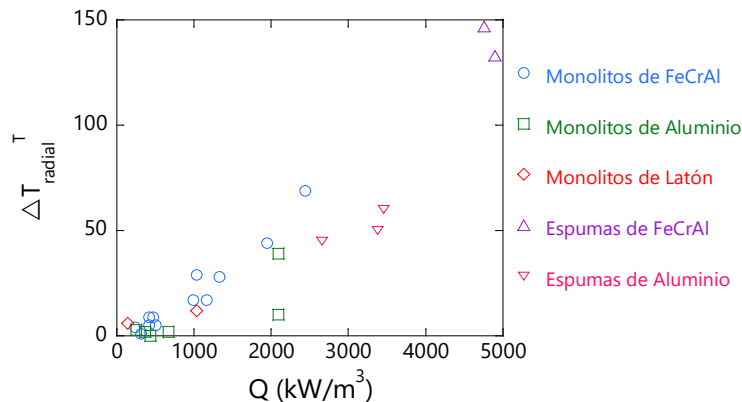


Figura 4.68. Diferencia de temperatura radial frente al calor volumétrico generado por los catalizadores estructurados ($T_{\text{cons}} = 330 \text{ }^{\circ}\text{C}$).

En el caso del latón, se ha podido observar que el interior del catalizador está a una menor temperatura que el horno, por lo que ha sido necesario aportar calor para que la reacción tuviera lugar, ya que el calor generado en la reacción no ha sido suficiente. Como se ha mencionado anteriormente, con el empleo de latón como sustrato se genera principalmente CO mediante la reacción RWGS (Figura 65 (b)), que se trata de una reacción endotérmica, lo que explica la necesidad de un aporte calor.

Por otro lado, con FeCrAl y aluminio, durante la reacción se ha generado en el interior del catalizador un aumento de la temperatura dando lugar a un perfil de radial en ambos casos. Además, con el catalizador RF4 el perfil radial generado es marcado y se observa también se genera un perfil axial. Sin embargo, este cambio en la temperatura global del sistema no interfirió en la actividad del catalizador.

Finalmente, se ha comprobado el comportamiento del catalizador variando la naturaleza del sustrato en espumas. En este caso, únicamente se han comparado espumas de 40 ppi de FeCrAl (EF40) y aluminio (EA40). Para ello, se recubrieron con 1 g del mismo catalizador ambas espumas.

Su caracterización por fisisorción de N_2 (Tabla 4.43, 4.49) y quimisorción de CO (Tabla 4.44, 4.50) no mostraron cambios relevantes. No obstante, el resultado del test de actividad catalítica indicó que, aunque el máximo de conversión alcanzado con ambos catalizadores fue el mismo, la curva del catalizador EF40 aumenta la conversión con la temperatura más rápidamente (Figura 4.69).

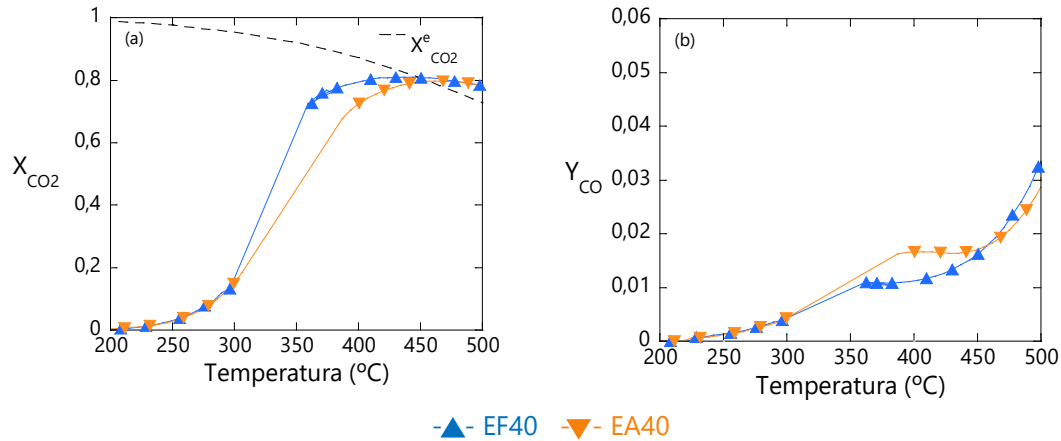


Figura 4.69. (a) Conversión de CO₂ y (b) rendimiento a CO de los catalizadores frente a la temperatura de reacción.

El análisis de la evolución de la temperatura de reacción reveló que el control de la temperatura se pierde en ambos catalizadores, pero en un rango y de forma diferente (Figura 4.70).

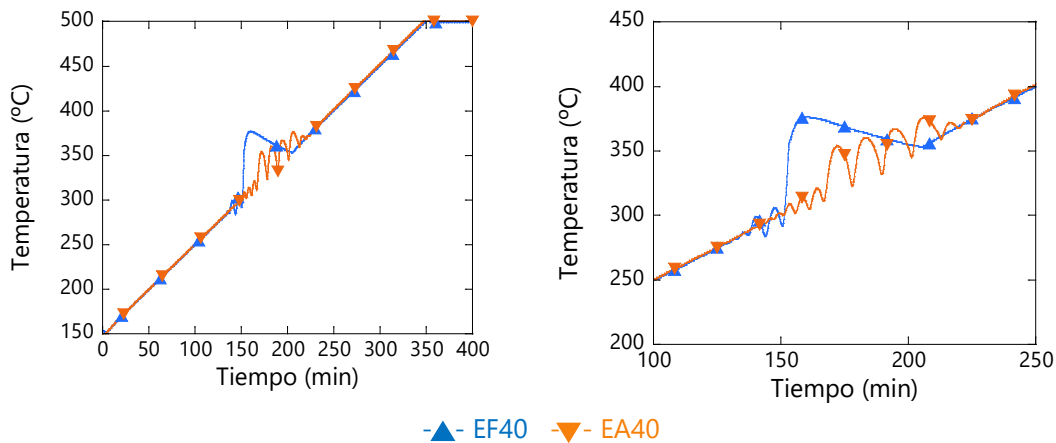


Figura 4.70. Temperatura de reacción (T_{reac}) frente al tiempo.

El catalizador depositado sobre espumas de FeCrAl, da un lugar a un descontrol de la temperatura entre 280 °C y 350 °C de la temperatura programada. Tras pequeñas fluctuaciones hasta alcanzar 290 °C, la temperatura incrementa de forma repentina hasta los 380 °C. Posteriormente, la temperatura va disminuyendo hasta alcanzar la

temperatura programa y conseguir avanzar la reacción de forma controlada. El catalizador EA40, sin embargo, da lugar a fluctuaciones de temperatura, cuya intensidad va variando con el tiempo hasta conseguir alcanzar el control de la temperatura. La intensidad de las fluctuaciones en ningún caso supera la observada en el catalizador EF40.

En ambos catalizadores se han observado cambios de temperatura en el sistema (Figura 4.71). La temperatura a lo largo del catalizador EF40 dio lugar a un perfil marcado, el centro del catalizador está a mayor temperatura que el extremo radial y axial. Mientras que en el catalizador EA40 la temperatura a lo largo del catalizador presentaba cambio menos pronunciados.

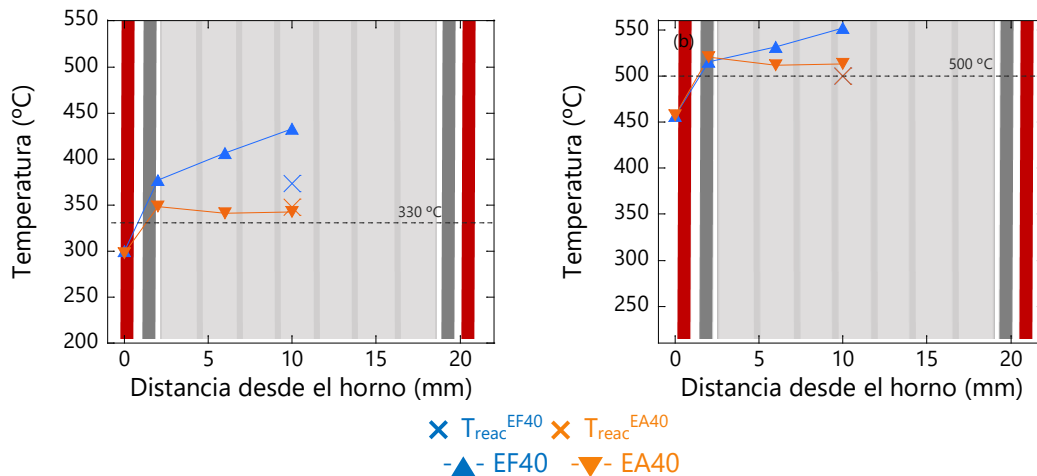


Figura 4.71. Perfil radial de los catalizadores cuando la temperatura de referencia alcanza (a) 330 °C y (b) 500 °C.

El desplazamiento de la conversión observada con los sustratos de FeCrAl podría ser el resultado de las diferencias de temperatura generadas en el sistema. Su menor conductividad térmica podría dar lugar a problemas en la disipación del calor generado durante la reacción. Este calor que se podría acumular en el interior del catalizador y podría ser la causa de la obtención de conversiones elevadas a menor temperatura.

Por lo tanto, comparando el FeCrAl y el aluminio, parece que estos sustratos en los que se deposita el catalizador no da lugar a cambios en la actividad en la metanación de CO₂, sino más bien a efectos térmicos derivados de su diferente conductividad térmica que distorsionan las curvas conversión temperatura y falsean la comparación.

4.4.4. Influencia de la forma del sustrato en catalizadores estructurados

Se han comparado dos tipos de sustratos estructurados para la reacción de metanación de CO_2 recubriéndose con el catalizador 15 % Ni/La- Al_2O_3 monolitos de canal longitudinal y espumas.

Para mostrar esta comparación se han seleccionado los catalizadores estructurados en FeCrAl RF4 y EF40, y en aluminio RA4 y EA40.

La caracterización de los catalizadores no mostró cambios relevantes en función del uso de monolitos o espumas como sustratos estructurados. Sin embargo, la actividad de los catalizadores estructurados sobre espumas es superior independientemente del material de los mismos (Figura 4.72).

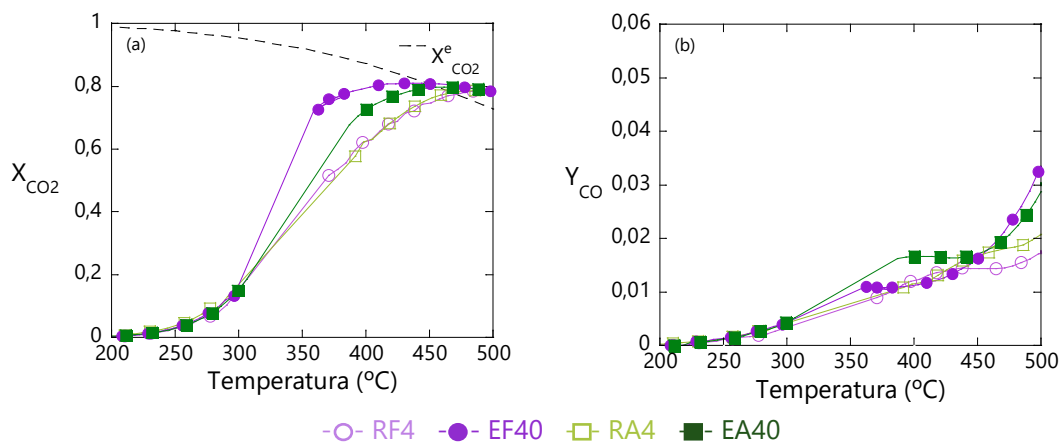


Figura 4.72. (a) Conversión de CO_2 y (b) rendimiento a CO de los catalizadores frente a la temperatura de reacción.

Las espumas de celda abierta empleadas como sustrato estructurado son estructuras que favorecen la transferencia de masa y calor debido a su geometría [29, 30]. Su tortuosa geometría está relacionada con cambios en el tipo de flujo de los gases generado cuando estos las atraviesan. El flujo turbulento que producen [31], conlleva un mejor contacto entre el gas y el catalizador, lo que puede dar lugar a mayores conversiones. El aumento en la conversión conlleva más calor generado en el sistema. En todos los casos se observa que la temperatura de reacción se descontrola entre 270-

400 °C, pero en las espumas las fluctuaciones son más anchas, por lo que al sistema le cuesta más regular la temperatura (Figura 4.73).

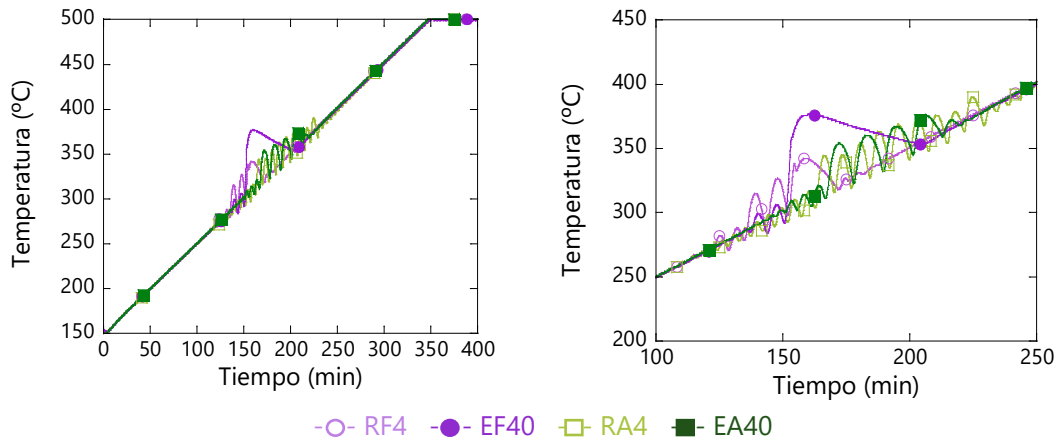


Figura 4.73. Temperatura de reacción (T_{reac}) frente al tiempo.

Además, durante la reacción la temperatura varía dentro del sustrato, y es superior a la temperatura exterior (Figura 4.74).

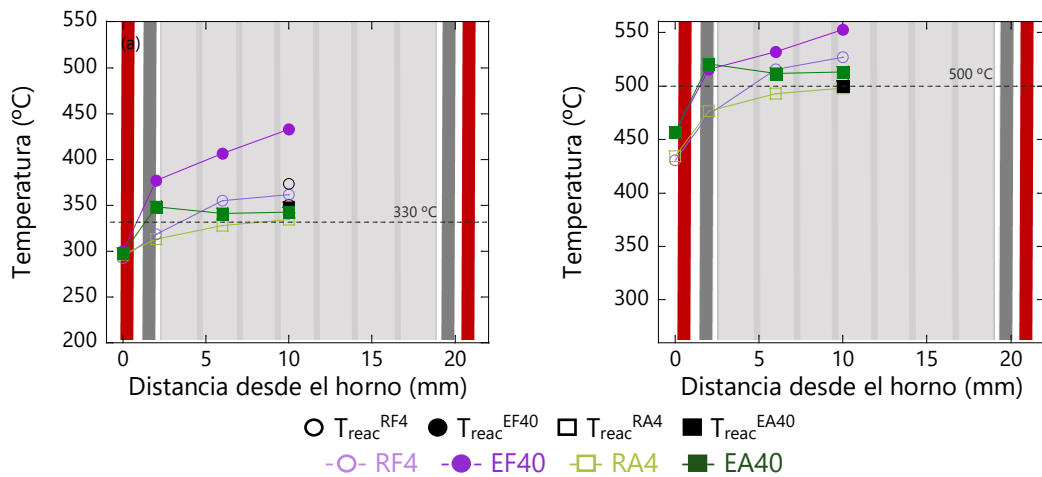


Figura 4.74. Perfil radial de los catalizadores cuando la temperatura de consigna (T_{cons}) alcanza (a) 330 °C y (b) 500 °C.

Esta diferencia sea hace más notable en las espumas las cuales podrían no conseguir disipar el mayor calor generado durante la reacción debido a su menor conductividad

térmica efectiva, dando lugar a un aumento en la temperatura global del catalizador lo que produce un aumento de la conversión.

4.4.5. Influencia de la dimensión característica del sustrato en catalizadores estructurados

La influencia de la dimensión característica del flujo en el sustrato (dimensión del canal) se estudió en los monolitos de FeCrAl y aluminio. Se prepararon los catalizadores RF1, RF2, RF3 y RF4, y los RA1 y RA4, con cargas de catalizador del 0,2 y 1 g.

Los monolitos de mayor canal longitudinal, de tipo R4, poseen mayor diámetro hidráulico, y lógicamente menos densidad de celda y superficie geométrica (Tabla 4.13). Esto implica que para alcanzar una determinada carga de catalizador se precisen un mayor número de recubrimientos (Figuras 4.13 y 4.33) y que por tanto el espesor que queda depositado sea más elevado (Tabla 4.14).

Aunque las propiedades texturales del catalizador no se vean modificadas por el tipo de monolito, sí que lo hace la superficie metálica obtenida por quimisorción de CO. Como se muestra en la Tabla 4.17 la superficie metálica disminuye de 6,7 m²/g_{Cat.} en el catalizador RF1 a 3,4 en el RF4, y, de 7,1 RA1 a 4,9 en RA4 (Tabla 4.29). Sin embargo, la actividad que muestran estos catalizadores es superior cuando en monolito en el que se depositan es de mayor diámetro hidráulico, es decir, R4 (Figura 4.75).

Como se ha podido observar, los monolitos de menor densidad de celda, en los que el espesor de la capa de catalizador es superior, y por tanto la dispersión es menor, y en los que la conductividad es inferior, se aprecian diferencias de temperatura dentro del sistema. Estas diferencias se hacen más notables cuando la carga de catalizador es de 1 g, llegando incluso a un descontrol de la temperatura entre los 250 y 350 °C (Figuras 4.23 y 4.38). La reacción de metanación de CO₂ es altamente exotérmica [15], lo que podría generar un descontrol en la temperatura si el calor no se consigue disipar [32]. Los cambios de temperatura dentro del sistema pueden dar lugar a puntos calientes en los que la conversión sea superior, incluso cuando superficie metálica del catalizador sea inferior [33]. Por ello, los catalizadores depositados en monolitos de menor densidad de celda podrían dar lugar a conversiones superiores [34]. Sin embargo, como se ha mencionado anteriormente, el cambio de la dimensión característica del monolito influye en varios factores. Por ello, no se puede afirmar que existe una relación directa entre el efecto observado y el tipo de monolito, ya que el

efecto resultante es consecuencia de la modificación de más de un factor de forma simultánea.

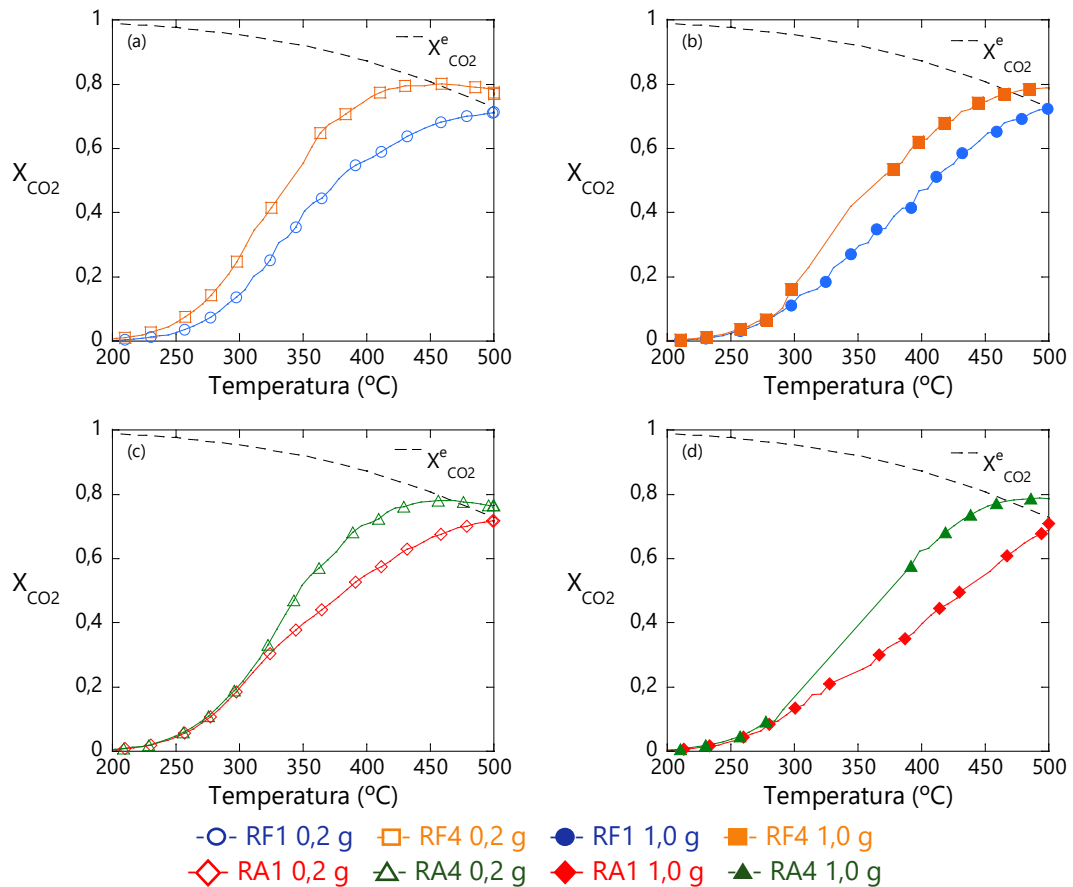


Figura 4.75. Conversión de CO₂ de los catalizadores, frente a la temperatura de reacción.

4.4.6. Catalizador suspendido vs estructurado

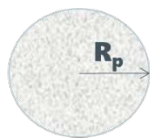
El catalizador suspendido en polvo (*slurried catalyst*) 15 % Ni/La-Al₂O₃ se compara con los catalizadores estructurados en la reacción de metanación.

Este catalizador se produce por el mismo procedimiento que recubrimos sustratos estructurados. Para ello, con la suspensión acuosa, que contiene el soporte junto con la sal precursora y los aditivos, se llevó a cabo el recubrimiento por inmersión de los sustratos estructurados de diferentes características seleccionados. A continuación,

mediante el secado y la calcinación se obtuvo el catalizador estructurado. Se han analizado sustratos de diferente forma (monolitos y espumas), naturaleza (FeCrAl, aluminio y latón) y dimensión característica (tamaño de canal para monolitos y tamaño de celda para espumas).

Todos los sistemas estudiados han dado lugar a una menor actividad catalítica que el catalizador suspendido. El empeoramiento de la actividad del catalizador al ser estructurado también fue observado por Navarro y col., atribuido a la diferencia en el tamaño de partícula entre el catalizador en polvo y el valor promedio estimado de la capa catalítica depositada y a los efectos del sinterizado sobre las fases activas [35].

El tamaño característico (L) se define como la relación entre el volumen de una partícula (V) y la superficie externa abierta a la difusión (S) (Figura 4.76) [36].



$$L = \frac{V}{S} = \frac{4/3 \pi R_p^3}{4 \pi R_p^2} = \frac{R_p}{3} = \frac{D_p}{6} \quad \text{Ec. 4.1}$$



$$L = \frac{V}{S} = \frac{S_c e}{S_c} = e \quad \text{Ec. 4.2}$$

S_c = superficie de la capa

Figura 4.76. Longitud del camino difusional en función de la geometría.

Considerando que L equivale la sexta parte del diámetro de una partícula esférica en polvo (D_p) y al espesor de la capa de catalizador estructurado (e), se puede considerar la relación de la siguiente ecuación:

$$L = e = D_p / 6 \quad \text{Ec. 4.3}$$

De esta manera, se puede calcular la longitud del camino difusional equivalente al tamaño de partícula en el catalizador suspendido y al espesor de capa en un catalizador estructurado. En la Tabla 4.54 se recoge el valor de L estimado a partir del tamaño de partícula y el espesor de capa promedio calculado.

Tabla 4.54. Longitud del camino difusional estimado a partir del modelo de Levenspiel.

Catalizador	Carga (g)	D_p (μm)	e (μm)	L (μm)
Suspendido	-	< 63	-	< 11
RF1	0,1	-	3	3
RF1	0,2	-	5	5
RF1	0,5	-	13	13
RF1	1,0	-	25	25
RF2	0,2	-	6	6
RF2	1,0	-	32	32
RF3	0,2	-	10	10
RF3	1,0	-	51	51
RF4	0,1	-	6	6
RF4	0,2	-	13	13
RF4	0,5	-	32	32
RF4	1,0	-	64	64
EF40	1,0	-	115	115
EF60	1,0	-	83	83

Como se puede observar se ha estudiado catalizadores estructurados con un amplio rango de L , desde 3 a 115 μm . El valor del L del catalizador suspendido (<11 μm) queda comprendido entre estos valores. Sin embargo, ninguno de los catalizadores estructurados consigue igualar la actividad del suspendido. Por ello, la longitud del camino difusional no es el único factor que puede determinar la actividad del catalizador.

Comparando el catalizador suspendido con los catalizadores RF4 y EA40 se observan diferencias de actividad (Figura 4.77).

En el reactor de lecho fijo convencional, el camino que debe seguir el flujo de gases entre las partículas del catalizador no sigue una línea recta (Figura 4.78). En el caso de los catalizadores estructurados el tipo de flujo es función de la geometría del sustrato que se emplee. Los monolitos de canales longitudinales dan lugar a un flujo de los gases de tipo laminar dentro de cada canal, mientras que en las espumas el tipo de flujo es turbulento, lo que puede mejorar la transferencia de materia [30, 37]. El tipo de flujo del gas podría ser el motivo de una mejora en la conversión en caso de existir problemas de difusión externa en los catalizadores estructurados.

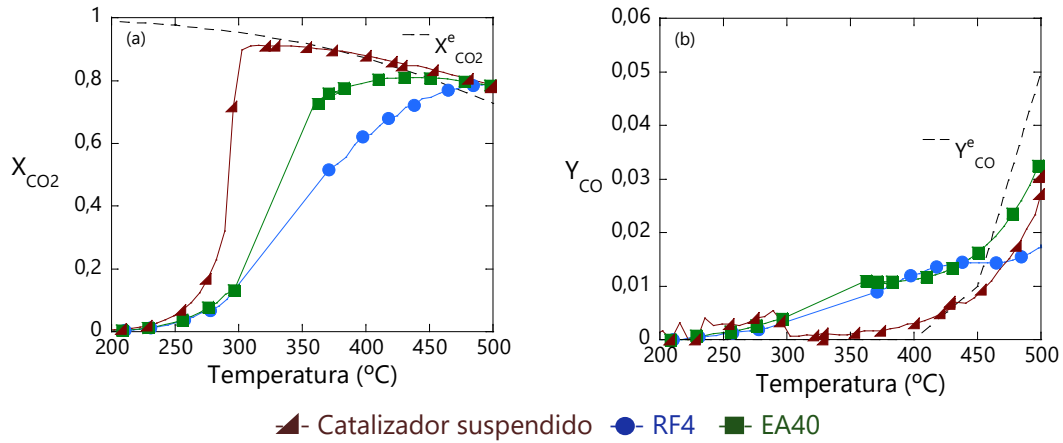


Figura 4.77. (a) Conversión de CO₂ y (b) rendimiento a CO de los catalizadores frente a la temperatura de reacción.

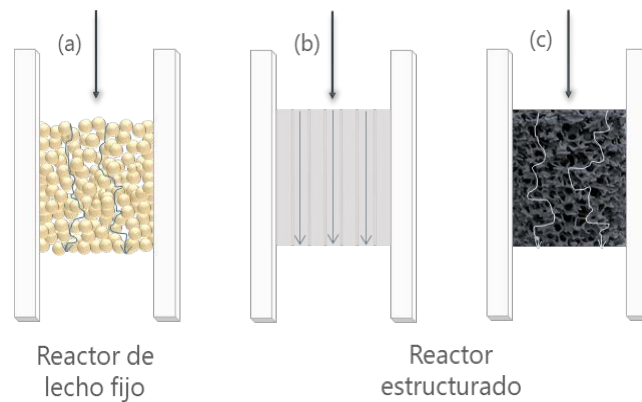


Figura 4.78. Esquema del flujo de los gases a través de los catalizadores en un (a) reactor de lecho fijo o estructurado: (b) monolito y (c) espuma.

Por otro lado, hay que considerar los problemas debidos a la temperatura que se han ido observando. Además del descontrol de la temperatura de reacción, existe la posibilidad de que el valor tomado a la salida, no sea realmente representativo de la temperatura global.

Con todo ello, los posibles problemas difusionales junto con los problemas de temperatura podrían ser la causa de la menor actividad observada con los catalizadores estructurados.

4.5. Conclusiones

El estudio del método todo-en-uno para la obtención de catalizadores estructurados ha permitido conocer que el contenido en sólido de la suspensión desarrollada en el capítulo precedente, se puede ajustar sin que perjudique la actividad del catalizador obtenido por secado y calcinación. De esta forma se puede ajustar la viscosidad para la reducción del número de recubrimientos necesarios y facilitar así la preparación de los catalizadores estructurados.

El catalizador 15 % Ni/La-Al₂O₃ ha sido estructurado y se ha analizado la influencia del tipo de sustrato empleado. Se ha comprobado que su naturaleza, su forma y la dimensión característica de los canales o poros, influyen en un comportamiento de la reacción. Entre los materiales estudiados, el uso de FeCrAl o aluminio, como material del monolito para su uso como sustrato del catalizador, no influye en su actividad cuando la carga depositada es baja. Cuando la carga es alta y por tanto la cantidad de calor generado lo es también, el aluminio produce menores gradientes de temperatura que el FeCrAl y junto a una menor actividad aparente. Por otro lado, el empleo del latón ha dado lugar a cambios drásticos en la selectividad, generando principalmente CO, debido a la aportación de una nueva fase activa que debe provenir de la propia aleación del sustrato y que dirige la reacción hacia la RWGS. Por ello, no se considera adecuado el uso de latón como sustrato para la reacción de Sabatier. En cuanto a la forma del sustrato, esta influye en la actividad del catalizador observada y en la gestión del calor generado. Las estructuras que inducen una mayor tortuosidad en el flujo, como es el caso de las espumas, dan lugar a una mayor actividad aparente. La modificación de la dimensión característica del monolito interfiere de forma simultánea en factores como el espesor y la conductividad, modificando la actividad del catalizador estructurado medida y los perfiles de temperatura internos. Los gradientes de temperatura medidos son tan elevados en algunos casos que hacen que la temperatura medida a la salida del catalizador estructurado no pueda considerarse representativo del conjunto, falseando la validez de las curvas conversión-temperatura usadas en la comparación. Manteniendo la carga de catalizador, al aumentar la densidad de celda o de poros, el espesor de la capa resultante es menor, y la conductividad térmica mayor,

pero la actividad medida se ve perjudicada como resultado del conjunto de todas las modificaciones producidas.

Con todo ello, se ha comprobado que la actividad del catalizador 15 % Ni/La-Al₂O₃ medida es inferior cuando este es estructurado sobre los sustratos respecto al reactor de lecho fijo diluido con carborundo. Esto podría ser debido a la generación de limitaciones difusionales y a la asignación de la temperatura media que se usa en las representaciones de conversión-temperatura empleadas en nuestras comparaciones.

4.6. Referencias

- [1] Almeida, L. C., Echave, F. J., Sanz, O., Centeno, M. A., Odriozola, J. A., Montes, M., Washcoating of metallic monoliths and microchannel Reactors. *Studies in Surface Science and Catalysis* 175 (2010) 25-33.
- [2] Vallar, S., Houivet, D., El Fallah, J., Kervadec, D., Haussonne, J. M., Oxide slurries stability and powders dispersion: optimization with zeta potential and rheological measurements. *Journal of European Ceramic Society* 19 (1999) 1017-1021.
- [3] Agrafiotis, C., Tstsekou, A., The effect of powder characteristics on washcoat quality. Part I: Alumina washcoats *Journal of the European Ceramic Society* 20, 7 (2000) 815.
- [4] Cristiani, C., Valentini, M., Merazzi, M., Neglia, S., Forzatti, P., Effect of ageing time on chemical and rheological evolution in γ -Al₂O₃ slurries for dip-coating. *Catalysis Today* 105 (2005) 492-498.
- [5] Introduction to viscosimetry and rheology, basics, rotational testing, Basic seminar, Applied Rheology, Thermo Fischer Scientific.
- [6] Gutoff, E. B., Cohen, E. D., Coating and Drying Defects: Troubleshooting Operating Problems, Second Edition, Wiley (2006).
- [7] Ane Egaña Agote. Tesis Doctoral (2018) Universidad del País Vasco (UPV/EHU).
- [8] Meille. V., Review on methods to deposit catalysts on structured surfaces. *Applied Catalysis A: General* 315 (2006) 1-17.
- [9] Chapman, L.R., Patente norteamericana. US 4318828 A. Enhanced oxide whisker growth on cold-rolled aluminum-containing stainless steel foil. (1982).
- [10] Bianchi, E., Heidig, T., Visconti, C. G., Gianpiero, G., Freund, H., Tronconi, E., An appraisal of the heat transfer properties of metallic open-cell foams for strongly exo-/endo-thermic catalytic processes in tubular reactors. *Chemical Engineering Journal* 198-199 (2012) 512-528.
- [11] Bianchi, E., Heidig, T., Visconti, C. G., Gianpiero, G., Freund, H., Tronconi, E., Heat transfer properties of metal foam supports for structured catalysts: Wall heat transfer coefficient. *Catalysis Today* 216 (2013) 121– 13.
- [12] David Merino Bella. Tesis Doctoral (2016) Universidad del País Vasco (UPV/EHU).

- [13] Lavespiel, O., The Chemical Reactor Omnibook, OSU Book Stores Inc., Corvallis, OR (USA) 1979.
- [14] Visitado el 19/05/2021: <https://www.rsc.org/periodic-table/element/30/zinc>
- [15] Hervy, M., Maistrello, J., Brito, L., Rizand, M., Basset, E., Kara, Y., Maheut, M., Power-to-gas: CO₂ methanation in a catalytic fluidized bed reactor at demonstration scale, experimental results and simulation. *Journal of CO₂ Utilization* 50 (2021) 101610.
- [16] Bracconi, M., Ambrosetti, M., Maestri, M, Groppi, G., Tronconi, E., A systematic procedure for the virtual reconstruction of open-cell foams. *Chemical Engineering Journal* 315 (2017) 608–620.
- [17] Echave, F. J., Sanz, O., Velasco, I., Odriozola, J. A., Montes, M., Effect of the alloy on micro-structured reactors for metanol stem reforming. *Catalysis Today* 213 (2013) 145-154.
- [18] Vita, A., Italiano, C., Pino, L., Frontera, P., Ferraro, M., Antonucci, V., Activity and stability of powder and monolith-coated Ni/GDC catalysts for CO₂ methanation. *Applied Catalysis B: Environmental* 226 (2018) 384–395.
- [19] Seok, Y., Hyun, J., A numerical study on the active reaction thickness of nickel catalyst layers used in a low-pressure steam methane reforming process. *International Journal of Hydrogen Energy* 46, 11 (2020) 7712–7721.
- [20] Kapteijn, F., de Deugd, R. M., Moulijn, J. A., Fischer–Tropsch synthesis using monolithic catalysts. *Catalysis Today* 105 (2005) 350–356.
- [21] Sanz, O., Cruz, S. A., Millá, J. C., Montes, M., Odriozola, J. A., Ethyl acetate combustion catalyzed by oxidized brass micromonoliths. *Studies in Surface Science and Catalysis* 175 (2010) 661-664.
- [22] Frey, M., Romero, T., Roger, A. C., Edouard, D., Open cell foam catalysts for CO₂ methanation: Presentation of coating procedures and insitu exothermicity reaction study by infrared thermograph. *Catalysis Today* 273 (2016) 131–139.
- [23] Luis María Gandía Pascual. Tesis Doctoral (1993) Universidad del País Vasco (UPV/EHU).
- [24] Visitado 19/05/2021: http://www.chemspider.com/Chemical-Structure.22430.html?rid=9760c6ed-5a4c-4df8-a199-4ee53e03fdd0&page_num=0

- [25] Le, T. A., Kim, J., Jeong, Y. R., Park, E. D., CO₂ Methanation over Ni/Al@MAI₂O₄ (M = Zn, Mg, or Mn) Catalysts. *Catalysts* 9 (2019) 599.
- [26] Fratalocchi, L., Visconti, C. G., Gianpiero, G., Lietti, L., Tronconi, E., Intensifying heat transfer in Fischer-Tropsch tubular reactors through the adoption of conductive packed foams. *Chemical Engineering Journal* 349 (2018) 829–837834.
- [27] Fratalocchi, L., Gianpiero, G., Visconti, C. G., Lietti, L., Tronconi, E., The pivotal role of an interconnected cellular conductive structure to manage heat removal in compact Fischer-Tropsch fixed-bed reactors. *Reaction Chemistry & Engineering* 4 (2019) 1917.
- [28] Fratalocchi, L., Gianpiero, G., Visconti, C. G., Lietti, L., Tronconi, E., Packed-POCS with skin: A novel concept for the intensification of non-adiabatic catalytic processes demonstrated in the case of the Fischer-Tropsch synthesis. *Catalysis Today* 383 (2022) 15–20.
- [29] Méndez, F. J., Sanz, O., Montes, M., Guerra, J., Olivera Fuentes, C., Curbelo, S., Brito, J. L., Selective hydrogenation of 1,3-butadiene in the presence of 1-butene under liquid phase conditions using structured catalysts. *Catalysis Today* 289 (2017) 151.
- [30] Egaña, A., Sanz, O., Merino, D., Moriones, X., Montes, M., Fischer-Tropsch Synthesis Intensification in Foam Structures. *Industrial Engineering Chemistry Research* 57 (2018) 10187.
- [31] Giani, L., Cristiani, C., Groppi, G., Tronconi, E., Effect of the thermal conductivity of metallic monoliths on methanol steam reforming. *Appl. Catal., B* 62 (2006) 121.
- [32] Frey, M., Romero, T., Roger, A. C., Edouard, D., Open cell foam catalysts for CO₂ methanation: Presentation of coating procedures and insitu exothermicity reaction study by infrared thermograph. *Catalysis Today* 273 (2016) 131–139.
- [33] Gruber, M., Wieland, C., Habisreuther, P., Trimis, D., Schollenberger, D., Bajohr, S., von Morstein, O., Schirrmeister, S., Modeling and Design of a Catalytic Wall Reactor for the Methanation of Carbon Dioxide. *Chemie Ingenieur Technik* 90, 5 (2018) 615–624.
- [34] Sanz, O., Velasco, I., Reyero, I., Legorburu, I., Arzamendi, G., Gandía, L. M., Montes, M., Effect of the thermal conductivity of metallic monoliths on methanol steam reforming. *Catalysis Today* 273 (2016) 131–139.
- [35] Navarro, J. C., Centeno, M. A., Laguna, O. H., Odriozola, J. A., Ru-Ni/MgAl₂O₄ structured catalyst for CO₂ methanation. *Renewable Energy* 161 (2020) 120-132.

[36] Lavespiel, O., The Chemical Reactor Omnibook, OSU Book Stores Inc., Corvallis, OR (USA) **(1979)**.

[37] Méndez, F. J., Sanz, O., Montes, M., Guerra, J., Olivera Fuentes, C., Curbelo, S., Brito, J. L., Selective hydrogenation of 1,3- butadiene in the presence of 1-butene under liquid phase conditions using structured catalysts. *Catalysis Today* 289 **(2017)** 151.

5

Conclusiones Generales

Esta tesis se ha centrado en el desarrollo de catalizadores para su estructuración sobre sustratos metálicos y su aplicación en la producción de gas natural sintético (GNS) mediante la reacción de Sabatier. A continuación, se presenta un resumen de las conclusiones más relevantes obtenidas.

- Catalizadores en polvo:
 - ✓ La adición de lantano en el soporte Al_2O_3 mejora de forma notable la actividad del catalizador 15 % Ni mediante la formación de sitios básicos que favorecen la activación de CO_2 .
 - ✓ La adición de 0,5 % de platino como promotor al catalizador 15 % Ni/La- Al_2O_3 favorece la reducibilidad del catalizador disminuyendo la temperatura de reducción alrededor de 100 °C, y consigue mejorar la actividad, desplazando a temperaturas inferiores la conversión máxima obtenida. Globalmente se consigue igualar el catalizador 15 % Ni/La- Al_2O_3 ^{1P}, que se utiliza PVA en la formulación, reducido a 550 °C. Sin embargo, el coste del platino no justifica su uso en el resto de estudios.
 - ✓ La incorporación del PVA en la preparación del catalizador 15 % Ni/La- Al_2O_3 por el método todo-en-uno mejora su actividad hasta un contenido del 1 %. Este aditivo modifica la tensión superficial y reduce las fuerzas capilares durante el secado dando lugar a una mayor dispersión de la fase activa en el soporte.
- Estudio del método todo-en-uno para su aplicación en la obtención de catalizadores estructurados:
 - ✓ El contenido en sólido de la suspensión seleccionada se puede ajustar para alcanzar la viscosidad deseada sin que perjudique la actividad del catalizador obtenido por secado y calcinación. Mediante el aumento del contenido en sólido hasta un 16 % se ha conseguido aumentar la carga de catalizador hasta un 1 g sin que se produzcan heterogeneidades ni pérdidas de dispersión del Ni, reduciendo así el número de recubrimientos necesarios para alcanzar esta carga, y, por tanto, reduciendo el tiempo de preparación.
- Catalizadores estructurados:
 - ✓ La actividad de los catalizadores soportados no se ve influida por su naturaleza cuando se deposita sobre monolitos de FeCrAl y aluminio.

- ✓ El latón no es un material adecuado para estructurar catalizadores para la reacción de Sabatier, ya que da lugar a cambios drásticos en la selectividad, generando principalmente CO por la reacción *Reverse Water Gas Shift* favorecida por el cobre y el zinc presente en la aleación.
- ✓ Las espumas de celda abierta como sustrato estructurado, que ofrecen geometrías con mayor tortuosidad de flujo que los monolitos de canales longitudinales, mejoran la actividad del catalizador, ya que favorecen flujos turbulentos que promueven una mejor transferencia de materia.
- ✓ La modificación de la dimensión característica del monolito interfiere de forma simultánea en el espesor y la conductividad. Se ha demostrado que los monolitos con menor densidad de celda dan lugar a catalizadores más activos y con mayores gradientes de temperatura. Este resultado podría ser un artefacto relacionado con la temperatura media del sistema en las representaciones X-T.
- ✓ La actividad del catalizador 15 % Ni/La-Al₂O₃ es inferior cuando este es estructurado sobre sustratos debido a la posible generación de problemas difusionales y problemas con la temperatura a lo largo del sistema observados a lo largo del trabajo.

Anexos

ANEXO I: CÁLCULO TAMAÑO CRISTAL (D_{DRX}) POR DIFRACCIÓN DE RAYOS X (DRX) **I**

ANEXO II: CALIBRACIÓN DE COMPUESTOS POR CROMATOGRAFÍA DE GASES: OBTENCIÓN DEL FACTOR DE RESPUESTA DE LOS COMPUESTOS **III**

ANEXO III: CÁLCULO DE LA CONVERSIÓN Y SELECTIVIDAD DE LA REACCIÓN **IV**

ANEXO IV: CÁLCULO DEL TAMAÑO DE PARTÍCULA POR MICROSCOPIA ELECTRÓNICA DE TRANSMISIÓN (TEM) **VI**

- | | |
|--|-------|
| 1) CATALIZADOR 15 % Ni/LA- Al_2O_3 OBTENIDO POR EL MÉTODO IP | VIII |
| 2) CATALIZADOR 15 % Ni/LA- Al_2O_3 OBTENIDO POR EL MÉTODO PD | XVI |
| 3) CATALIZADOR 15 % Ni/LA- Al_2O_3 OBTENIDO POR EL MÉTODO TU | XXIII |
| 4) CATALIZADOR 15 % Ni/LA- Al_2O_3 OBTENIDO POR EL MÉTODO TU ^{1P} | XXXVI |

Anexo I: Cálculo tamaño cristal (d_{DRX}) por difracción de rayos X (DRX)

La estimación del tamaño de cristalito o de partícula (d_{DRX}) de un compuesto por DRX se realiza aplicando la ecuación de Scherrer (2.25) descrita en el apartado 2.3.10. El valor de K , considerando las partículas esféricas, es 0,9, y λ es 0,154 nm. Para obtener d_{DRX} , además, es necesario obtener el valor de β , la anchura de la reflexión a mitad de altura del pico que pertenece al compuesto y θ , el ángulo en el que se sitúa el pico.

Cuando el pico de interés queda solapado, por un pico correspondiente a otro compuesto (Figura A.I), es necesario realizar el ajuste de la ecuación a una función gaussiana (A.I).

$$y = m1 e^{-\left(\frac{M0-m2}{m3}\right)^2} + m4 e^{-\left(\frac{M0-m5}{m6}\right)^2} \quad (A.I)$$

Donde $m1$, $m2$ y $m3$ son la intensidad, el valor del ángulo (2θ) y la anchura de pico a mitad de altura del primer pico (σ), respectivamente, y $m4$, $m5$ y $m6$, son la intensidad, el valor del ángulo (2θ) y la anchura de pico a mitad de altura (σ) del segundo pico.

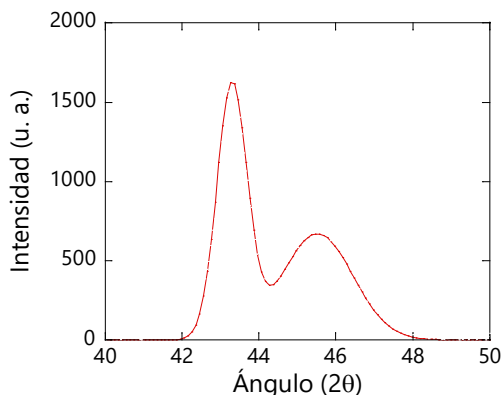


Figura A.I. Ejemplo de ajuste de un difractograma de rayos X del catalizador 15 %Ni/La-Al₂O₃ de 40 a 50 2θ.

Considerando el primer pico como el correspondiente al compuesto que se desea estimar su d_{DRX} , con la ecuación A.I y la aplicación de las ecuaciones A.II y A.III se obtienen los valores de θ y β .

$$\theta = \frac{m^2}{2} \quad (A.II)$$

Así se obtiene el valor de β a partir de la ecuación A.III y el valor de θ a partir de 2θ .

$$\beta = 2 m^3 \sqrt{\ln 2} = 2 \sigma \sqrt{\ln 2} \quad (A.III)$$

Obtenidos el valor de β y θ se calcula d_{DRX} a partir de la ecuación de Scherrer ($d_{DRX} = K\lambda/\beta \cos\theta$) (2.25).

Anexo II: Calibración de compuestos por cromatografía de gases: Obtención del factor de respuesta de los compuestos

Se ha llevado a cabo el calibrado de los gases que intervienen en la reacción de metanación de CO₂ en el cromatógrafo de gases. Además, se emplea N₂ como patrón interno para el cálculo del factor de respuesta (Fr). Para ello, los gases identificados y cuantificados han sido los siguientes: CO₂, H₂, CO, CH₄ y N₂. Se han calculado los Fr de cada compuesto siguiendo la ecuación A.IV:

$$Fr_i = (A_i/A_{pi}) / (C_i/C_{pi}) = (A_i/A_{N_2}) / (C_i/C_{N_2}) \quad (A.IV)$$

Donde A_i se trata del área de la señal del componente i en el TCD, A_{N₂} el área de la señal de N₂ en el TCD, C_i la concentración del componente i en la corriente de alimentación y C_{N₂} la concentración de N₂ en la corriente de alimentación.

Se han introducido composiciones conocidas de los diferentes gases junto con el patrón interno y se ha calculado el Fr de cada uno de ellos (Tabla A.I). La columna 1 del cromatógrafo se emplea para identificar el H₂, la 2 el CO₂ y la 3 el CH₄ y el CO. Todos ellos referidos al N₂ como patrón interno.

Tabla A.I. Factores de respuesta calculados a partir de los datos obtenidos en el calibrado.

Columna	Gas	Composición (%)	Área TCD	A _i /A _{N₂}	C _i /C _{N₂}	Fr _i
1	N ₂	10,0	2993656	1,00	1,00	1,00
	H ₂	72,0	214434047	71,63	7,20	9,95
2	N ₂	8,3	12206042	1,00	1,00	1,00
	CO ₂	15,0	26101180	2,14	1,80	1,19
3	N ₂	8,3	5964340	1,00	1,00	1,00
	CH ₄	16,7	10764315	1,80	2,00	0,90
	CO	16,7	12090237	2,03	2,00	1,01

Anexo III: Cálculo de la conversión y selectividad de la reacción

Las expresiones del cálculo de las conversiones de los reactivos (X_i) se muestran a continuación. Así, puede obtenerse la conversión de CO_2 (X_{CO_2}) y de H_2 (X_{H_2}).

$$X_i = \text{moles de } i \text{ convertidos} / \text{moles de } i \text{ alimentados} = (n_i^0 - n_i) / n_i^0 \quad (\text{A.V})$$

Donde n_i^0 son los moles iniciales de i , siendo i CO_2 o H_2 , y n_i son los moles de i en un momento determinado.

$$X_i = \text{moles de } i \text{ convertidos} / \text{moles de } i \text{ alimentados} = (n_i^0 - n_i) / n_i^0 \quad (\text{A.VI})$$

A partir de la ecuación A.II y considerando que la concentración es el producto de los moles (n_i) entre el volumen total (V_T), el factor de respuesta de un componente i también puede definirse como:

$$Fr_i = \frac{\frac{A_i}{A_{N_2}} \frac{n_i}{V_T}}{\frac{n_{N_2}}{V_T}} = \frac{A_i}{A_{N_2}} \frac{n_i}{n_{N_2}} \quad (\text{A.VII})$$

Así, los moles de un componente i se define como:

$$n_i = \frac{A_i}{A_{N_2}} \frac{n_{N_2}}{Fr_i} \quad (\text{A.VIII})$$

Sustituyendo n_i en la ecuación de la conversión de los productos A.III se obtiene:

$$X_i = \frac{\frac{A_i^0}{A_{N_2}^0} n_{N_2} - \frac{A_i}{A_{N_2}} n_{N_2}}{\frac{A_i^0}{A_{N_2}^0} n_{N_2}} \quad (\text{A.IX})$$

Finalmente, para calcular el rendimiento de los productos (Y_i) se emplea la siguiente ecuación A. Se calculan de esta manera el rendimiento a CH_4 (Y_{CH_4}) y a CO (Y_{CO}).

$$Y_i = \frac{n_i}{n_{\text{CO}_2}} \quad (\text{A.X})$$

Sustituyendo las ecuaciones:

$$Y_i = \frac{\frac{A_i}{A_{\text{N}_2}} \frac{Fr_i}{n_{\text{N}_2}}}{\frac{A_i}{A_{\text{N}_2}} \frac{Fr_i}{n_{\text{N}_2}}} = \frac{A_i}{A_{\text{N}_2}} \frac{Fr_{\text{CO}_2}}{Fr_i} \quad (\text{A.XI})$$

Anexo IV: Cálculo del tamaño de partícula por microscopía electrónica de transmisión (TEM)

Para calcular la distribución de tamaños de partícula de Ni del catalizador 15 % Ni/La-Al₂O₃ preparado por los métodos: impregnación a volumen de poro (IP), precipitación-depósito (PD), todo-en-uno (TU) y todo-en-uno añadiendo 1 % de PVA como aditivo (TU^{1P}), se ha recurrido a la microscopía electrónica de transmisión (TEM).

A partir de las imágenes obtenidas por esta técnica y mediante el programa "ImageJ", se ha realizado el conteo de las partículas y se ha obtenido el diámetro de las mismas. Las imágenes (Figuras III-XX) y las tablas (Tablas III-VI) con los valores de los tamaños de las partículas estimados se recogen más adelante agrupados por catalizador.

Se ha calculado el valor promedio del tamaño de partícula (μ), la desviación estándar (σ), el valor máximo y el mínimo en cada caso (Tabla A.II).

Tabla A.II. Diámetro de las partículas estimado en el catalizador IP.

Catalizador	Promedio	Desviación estándar	Máximo	Mínimo
IP	8,0	5,3	65,0	2,1
PD	8,2	4,3	57,4	2,6
TU	8,4	5,1	39,6	1,8
TU ^{1P}	7,0	3,5	44,9	2,7

Obtenidos estos valores, se calcula la distribución normal del tamaño de las partículas de cada muestra siguiendo la ecuación de la densidad normal:

$$f(x; \mu, \sigma) = \frac{1}{\sqrt{2\pi}\sigma} e^{-\left(\frac{(x-\mu)^2}{2\sigma^2}\right)} \quad (\text{A.XI})$$

$$\text{si } -\infty < x < \infty; -\infty < \mu < \infty; 0 < \sigma < \infty$$

Donde, x es el valor del diámetro estimado de cada partícula.

Representando los valores obtenidos con cada muestra se obtiene la gráfica de la Figura A.II.

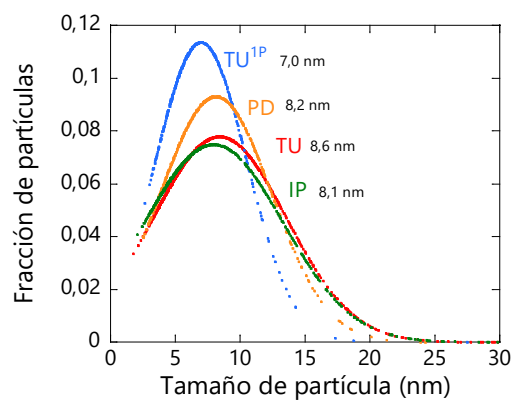


Figura A.II. Distribución de tamaño de partícula de Ni en los catalizadores 15 % Ni-La-Al₂O₃ preparados por diferentes métodos.

1) Catalizador 15 % Ni/La-Al₂O₃ obtenido por el método IP

A continuación, se recogen las imágenes obtenidas por TEM (Figuras III-V) del catalizador 15 % Ni/La-Al₂O₃ preparado por el método de impregnación a volumen de poro (IP).

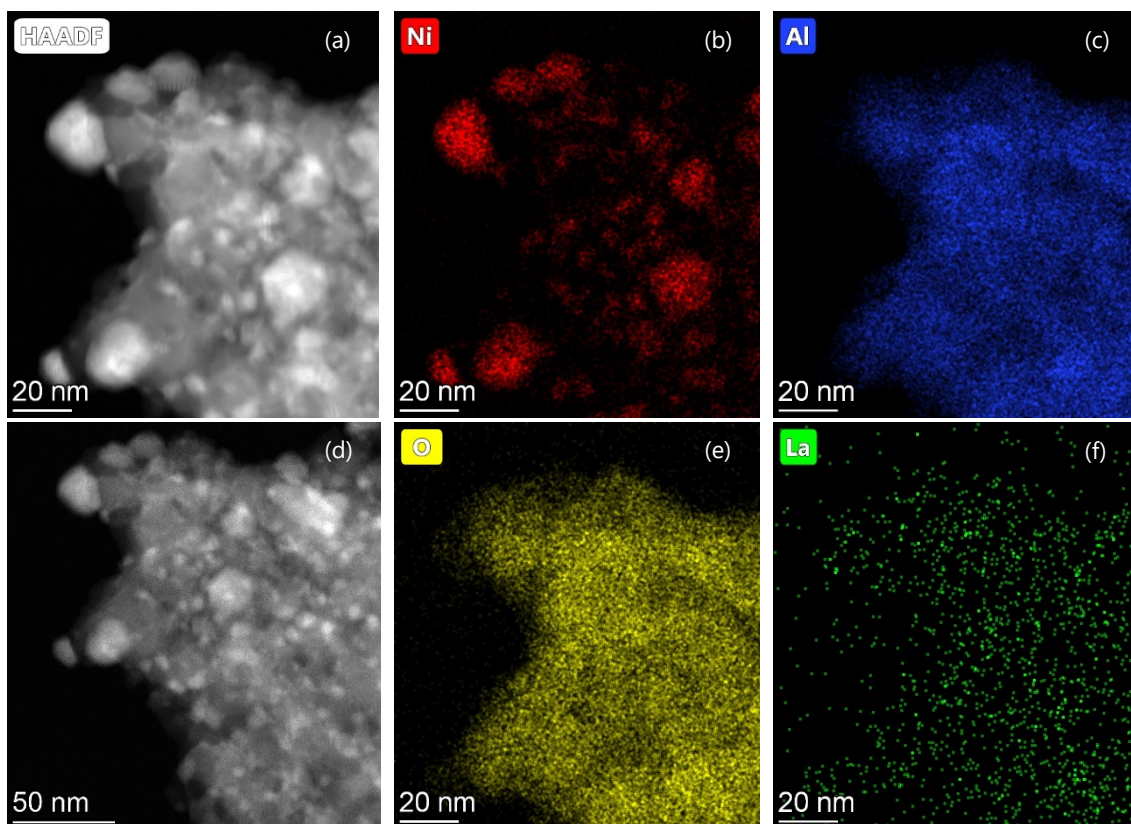


Figura A.III. Micrografías TEM del catalizador IP.

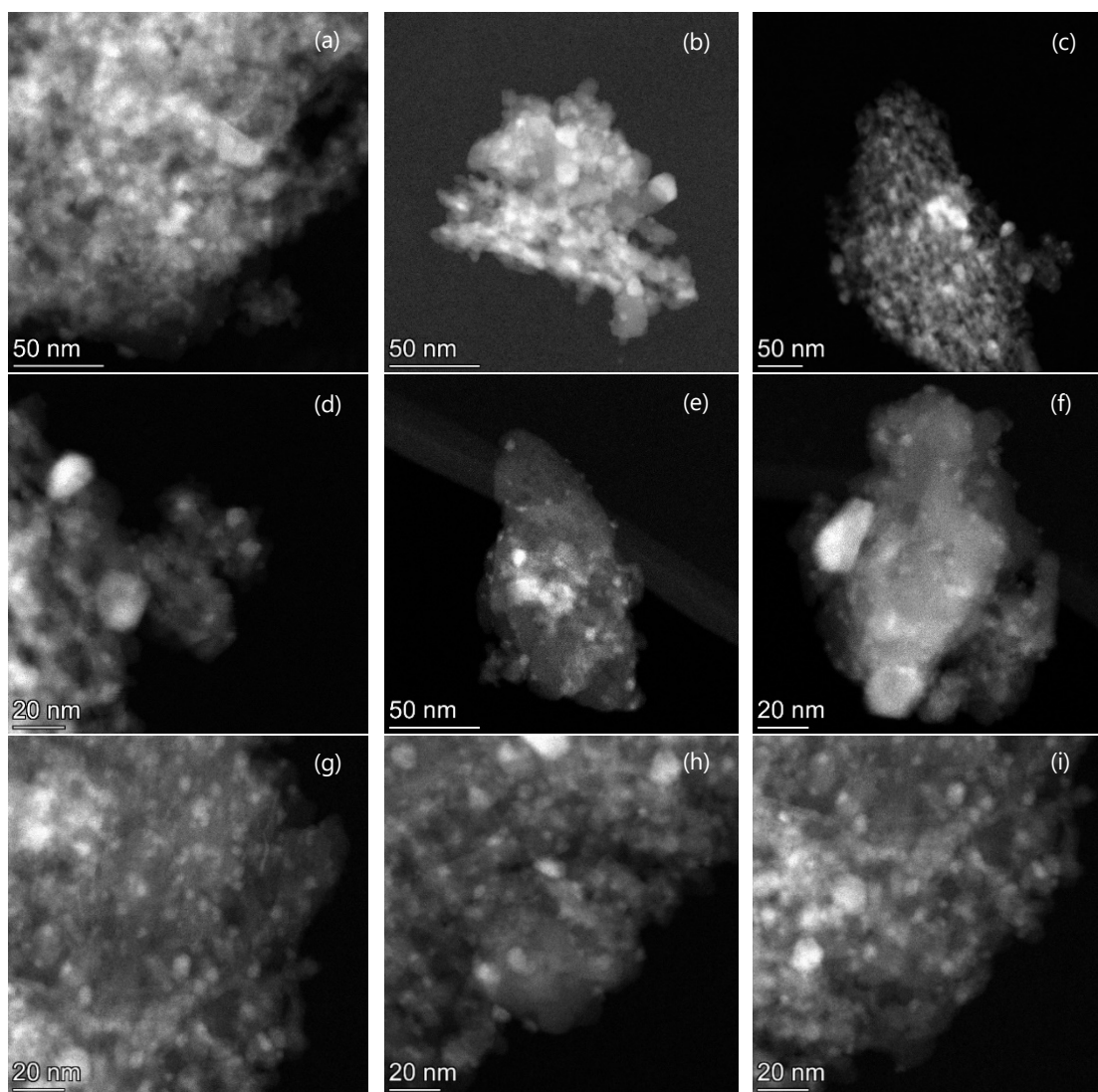


Figura A.IV. Micrografías TEM del catalizador IP.

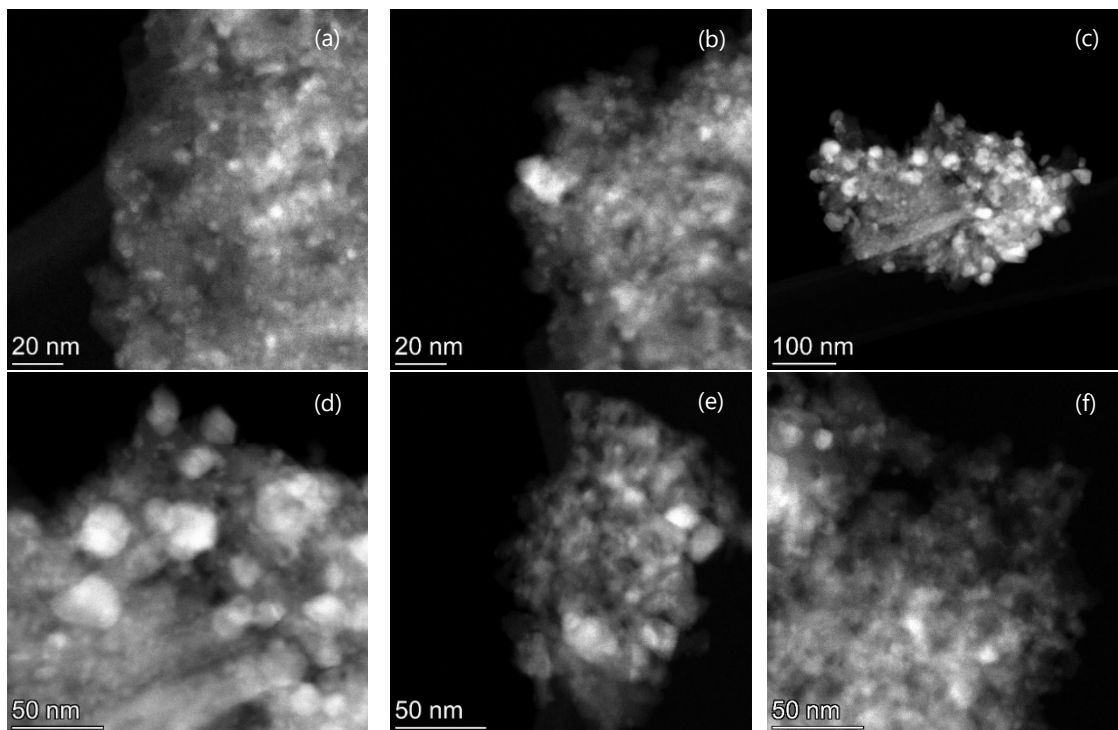


Figura A.V. Micrografías TEM del catalizador IP.

Como se ha mencionado anteriormente, se ha realizado la estimación del tamaño de las partículas de la fase activa observadas en las imágenes mediante el programa "ImageJ". Los diámetros de las partículas analizadas se recogen en la siguiente Tabla A.III.

Tabla A.III. Diámetro de las partículas estimado en el catalizador IP.

Nº	d _{TEM} (nm)	Nº	d _{TEM} (nm)	Nº	d _{TEM} (nm)	Nº	d _{TEM} (nm)	Nº	d _{TEM} (nm)
1	20,1	162	13,3	323	3,7	484	8,4	645	19,6
2	16,1	163	11,5	324	3,3	485	4,6	646	23,7
3	12,2	164	8,4	325	3,1	486	5,3	647	13,7
4	16,7	165	13,3	326	2,7	487	6,4	648	31,9
5	23,5	166	15,3	327	3,2	488	6,5	649	24,5
6	14,0	167	15,1	328	4,8	489	6,1	650	25,7
7	21,7	168	13,1	329	23,9	490	6,8	651	26,6
8	8,1	169	11,9	330	2,6	491	5,9	652	15,9

9	5,2	170	8,8	331	3,7	492	3,8	653	15,7
10	9,3	171	10,9	332	5,0	493	5,5	654	11,0
11	5,2	172	13,2	333	3,5	494	4,2	655	9,5
12	4,7	173	9,0	334	4,0	495	4,5	656	24,4
13	5,1	174	7,5	335	4,1	496	4,1	657	12,1
14	5,1	175	13,1	336	12,5	497	4,9	658	11,3
15	3,6	176	11,1	337	3,6	498	6,4	659	15,5
16	9,4	177	7,1	338	3,2	499	4,5	660	20,2
17	8,0	178	9,9	339	3,1	500	7,1	661	24,5
18	8,4	179	15,1	340	5,8	501	5,9	662	19,3
19	5,0	180	6,9	341	5,0	502	4,7	663	22,1
20	10,6	181	15,1	342	5,1	503	6,8	664	23,1
21	6,4	182	13,8	343	4,0	504	5,4	665	17,8
22	5,4	183	14,3	344	3,5	505	4,4	666	17,7
23	15,1	184	17,0	345	5,0	506	5,3	667	15,0
24	15,9	185	8,1	346	3,9	507	4,4	668	8,3
25	6,5	186	6,2	347	3,9	508	6,8	669	12,2
26	7,5	187	15,2	348	5,6	509	4,5	670	25,6
27	6,2	188	21,7	349	5,0	510	4,8	671	19,4
28	11,8	189	14,4	350	3,7	511	4,9	672	9,0
29	6,8	190	10,9	351	3,9	512	5,7	673	23,9
30	7,8	191	9,1	352	5,0	513	4,7	674	22,1
31	6,9	192	8,8	353	5,0	514	6,2	675	23,0
32	15,2	193	13,5	354	4,7	515	3,5	676	19,3
33	6,7	194	9,3	355	5,5	516	3,2	677	15,7
34	7,4	195	9,3	356	11,9	517	6,1	678	14,9
35	7,4	196	6,0	357	7,7	518	10,5	679	18,6
36	6,1	197	7,5	358	6,1	519	5,1	680	14,9
37	8,8	198	5,9	359	4,8	520	6,9	681	21,6
38	7,1	199	8,0	360	4,9	521	7,4	682	19,4
39	6,0	200	5,9	361	3,9	522	4,5	683	10,5
40	6,1	201	4,2	362	4,7	523	4,8	684	5,9
41	7,1	202	15,9	363	4,6	524	8,6	685	7,0
42	9,4	203	10,8	364	3,2	525	8,4	686	17,1
43	8,1	204	13,3	365	3,6	526	6,1	687	16,6
44	6,3	205	9,7	366	5,9	527	3,9	688	17,7

Catalizadores estructurados para la reacción de Sabatier

45	5,5	206	8,4	367	3,6	528	4,5	689	8,7
46	7,0	207	7,0	368	3,8	529	14,8	690	6,4
47	8,7	208	10,1	369	4,2	530	8,1	691	14,4
48	12,8	209	7,3	370	4,7	531	4,5	692	29,2
49	5,7	210	5,9	371	3,1	532	3,5	693	28,4
50	8,9	211	7,9	372	5,1	533	4,5	694	29,9
51	7,5	212	5,6	373	4,0	534	6,1	695	15,8
52	10,8	213	6,3	374	3,9	535	4,5	696	19,1
53	7,1	214	6,8	375	3,0	536	4,8	697	19,6
54	8,8	215	12,1	376	5,9	537	5,6	698	14,2
55	7,1	216	13,3	377	5,1	538	3,5	699	17,3
56	5,8	217	10,5	378	3,9	539	5,5	700	17,3
57	6,0	218	11,6	379	3,6	540	5,0	701	16,9
58	6,1	219	13,7	380	4,7	541	4,9	702	23,9
59	5,8	220	11,3	381	4,6	542	3,7	703	17,5
60	8,4	221	11,9	382	5,5	543	5,1	704	12,4
61	8,3	222	8,6	383	8,0	544	5,8	705	13,0
62	6,0	223	12,7	384	4,4	545	5,7	706	18,5
63	7,6	224	18,9	385	6,6	546	8,1	707	11,6
64	4,5	225	22,1	386	4,5	547	7,4	708	14,7
65	5,1	226	10,5	387	4,7	548	12,4	709	16,0
66	6,0	227	8,9	388	5,2	549	6,0	710	16,7
67	5,5	228	13,6	389	5,0	550	3,6	711	12,9
68	8,6	229	17,8	390	13,7	551	4,0	712	6,9
69	6,1	230	7,3	391	5,5	552	4,8	713	12,9
70	4,1	231	9,6	392	6,2	553	4,1	714	16,1
71	5,0	232	14,1	393	3,4	554	3,9	715	6,7
72	5,8	233	9,0	394	5,4	555	4,5	716	5,1
73	5,8	234	18,3	395	5,3	556	3,0	717	7,6
74	7,4	235	13,9	396	5,3	557	7,4	718	8,9
75	7,6	236	8,1	397	5,0	558	7,0	719	5,6
76	7,6	237	11,9	398	8,1	559	3,9	720	29,1
77	7,1	238	11,5	399	4,4	560	3,5	721	16,7
78	7,8	239	10,5	400	5,0	561	4,2	722	18,8
79	3,9	240	8,9	401	3,8	562	3,3	723	7,1
80	9,9	241	11,7	402	3,9	563	7,6	724	6,7

81	10,5	242	9,6	403	7,2	564	4,2	725	6,3
82	7,2	243	23,0	404	2,5	565	5,3	726	7,0
83	6,5	244	7,1	405	5,6	566	5,2	727	5,9
84	7,5	245	9,3	406	3,7	567	11,4	728	6,3
85	10,5	246	6,8	407	3,0	568	6,4	729	6,2
86	65,0	247	9,4	408	4,9	569	5,4	730	19,1
87	7,3	248	8,5	409	4,3	570	6,6	731	5,7
88	13,7	249	12,1	410	4,5	571	4,7	732	14,0
89	6,0	250	6,6	411	3,6	572	5,6	733	9,2
90	7,4	251	7,7	412	2,5	573	5,8	734	9,2
91	7,8	252	6,3	413	3,6	574	5,0	735	12,0
92	6,9	253	6,3	414	4,0	575	3,7	736	8,1
93	5,9	254	17,6	415	5,7	576	4,3	737	12,1
94	6,0	255	8,9	416	4,7	577	3,7	738	7,9
95	7,1	256	4,6	417	5,3	578	4,8	739	12,6
96	6,3	257	7,6	418	3,6	579	4,7	740	11,2
97	4,8	258	5,0	419	4,2	580	3,8	741	10,7
98	4,6	259	7,3	420	4,1	581	5,2	742	8,1
99	6,0	260	6,1	421	6,9	582	4,5	743	7,4
100	5,3	261	23,2	422	4,7	583	6,7	744	8,7
101	6,3	262	7,7	423	5,8	584	5,5	745	7,4
102	8,7	263	7,5	424	5,3	585	2,8	746	11,5
103	4,8	264	7,6	425	3,9	586	5,3	747	7,9
104	5,2	265	10,6	426	4,7	587	4,2	748	8,6
105	13,1	266	3,8	427	4,0	588	6,1	749	6,1
106	11,0	267	3,5	428	6,6	589	4,7	750	7,7
107	10,9	268	6,6	429	4,8	590	5,5	751	5,3
108	3,7	269	4,7	430	3,4	591	4,7	752	7,1
109	4,4	270	9,2	431	3,2	592	3,7	753	9,3
110	7,6	271	5,3	432	5,5	593	2,1	754	10,4
111	11,4	272	4,2	433	4,4	594	3,8	755	8,5
112	7,2	273	4,1	434	5,3	595	6,1	756	12,5
113	6,6	274	5,2	435	5,0	596	2,8	757	7,9
114	4,6	275	4,1	436	4,7	597	5,0	758	8,1
115	4,6	276	2,7	437	3,5	598	5,3	759	9,1
116	6,0	277	4,1	438	4,2	599	4,4	760	6,8

Catalizadores estructurados para la reacción de Sabatier

117	4,3	278	4,0	439	4,6	600	5,8	761	7,7
118	5,9	279	4,2	440	5,3	601	4,7	762	6,8
119	4,6	280	2,6	441	4,4	602	6,7	763	4,9
120	15,9	281	5,5	442	2,9	603	6,5	764	5,7
121	11,4	282	3,8	443	4,8	604	3,2	765	6,2
122	3,0	283	3,6	444	4,0	605	4,1	766	9,5
123	7,5	284	4,5	445	5,1	606	5,7	767	10,0
124	5,4	285	8,9	446	4,4	607	4,4	768	6,5
125	5,6	286	3,4	447	9,2	608	4,7	769	5,9
126	6,4	287	3,4	448	5,8	609	5,3	770	5,2
127	6,5	288	5,8	449	6,2	610	3,9	771	4,2
128	8,0	289	13,5	450	6,6	611	5,9	772	5,1
129	5,4	290	4,7	451	7,8	612	10,4	773	6,2
130	9,8	291	4,5	452	8,0	613	6,4	774	4,7
131	6,0	292	4,3	453	14,8	614	5,0	775	8,5
132	9,7	293	3,3	454	12,6	615	4,1	776	5,6
133	7,1	294	3,2	455	6,3	616	5,1	777	7,8
134	5,3	295	8,8	456	5,6	617	4,4	778	8,6
135	5,4	296	4,0	457	3,3	618	4,9	779	7,2
136	6,3	297	8,2	458	7,4	619	5,6	780	7,5
137	6,1	298	3,9	459	4,7	620	5,6	781	4,5
138	8,7	299	5,7	460	4,4	621	4,5	782	5,6
139	6,9	300	4,6	461	5,8	622	3,6	783	10,5
140	7,9	301	3,9	462	11,2	623	6,9	784	5,5
141	7,7	302	5,4	463	5,5	624	4,1	785	5,1
142	5,1	303	5,8	464	6,0	625	5,2	786	8,1
143	4,7	304	4,7	465	5,3	626	5,9	787	4,6
144	6,0	305	6,3	466	4,0	627	3,9	788	4,7
145	6,9	306	4,3	467	6,8	628	7,1	789	5,8
146	4,5	307	4,3	468	5,1	629	5,6	790	4,7
147	5,8	308	3,9	469	5,9	630	5,9	791	7,4
148	5,8	309	4,9	470	5,4	631	5,2	792	5,8
149	5,3	310	4,3	471	7,7	632	4,9	793	5,0
150	5,3	311	4,4	472	6,7	633	5,2	794	4,7
151	15,4	312	4,7	473	3,0	634	7,7	795	5,1
152	13,3	313	3,9	474	8,9	635	12,8	796	6,9

153	14,2	314	4,6	475	11,8	636	5,2	797	6,4
154	9,7	315	7,0	476	4,1	637	5,8	798	4,9
155	9,3	316	6,1	477	5,3	638	4,5	799	4,4
156	7,6	317	3,2	478	7,5	639	5,1	800	7,5
157	6,8	318	3,2	479	7,9	640	5,8	801	5,0
158	10,6	319	17,8	480	6,3	641	4,4	802	6,8
159	9,8	320	3,7	481	5,4	642	6,6	803	5,2
160	7,0	321	3,0	482	5,2	643	33,8	804	6,3
161	9,6	322	5,9	483	5,3	644	24,6	-	-

2) Catalizador 15 % Ni/La-Al₂O₃ obtenido por el método PD

A continuación, se recogen las imágenes obtenidas por TEM (Figuras VI-X) del catalizador 15 % Ni/La-Al₂O₃ preparado por el método de impregnación a volumen de poro (IP).

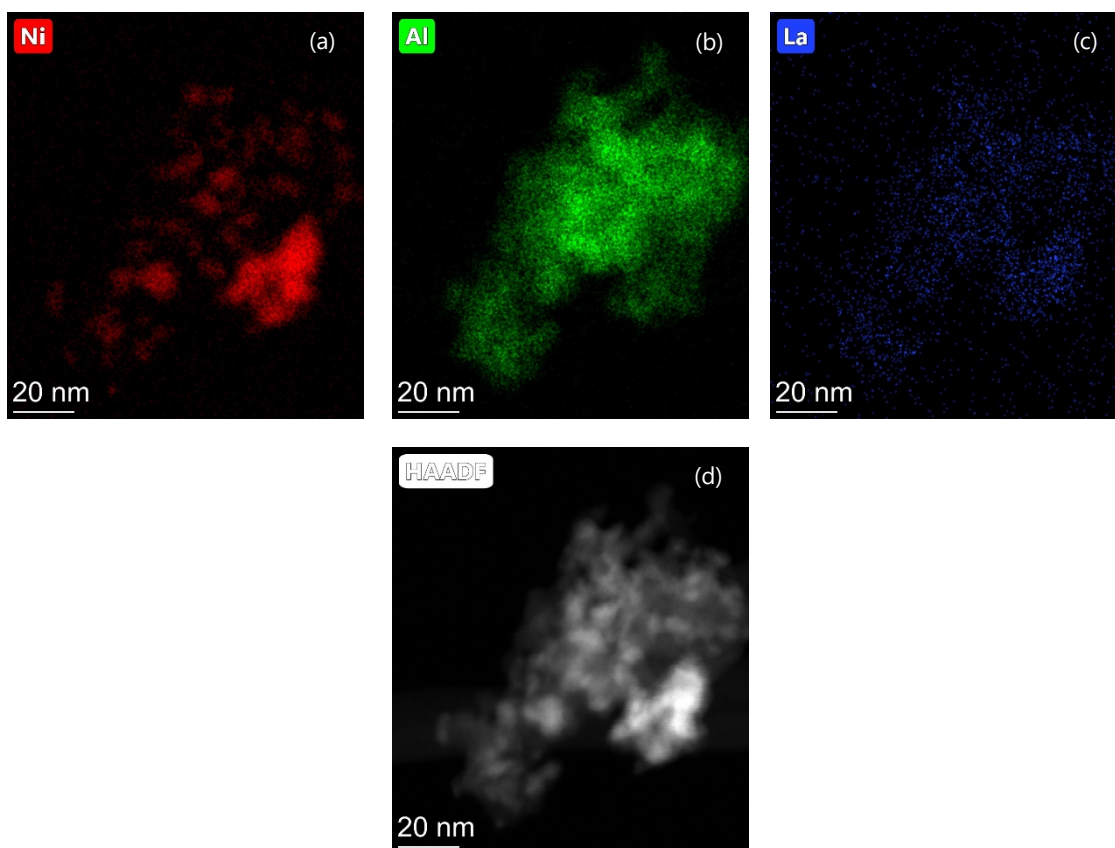


Figura A.VI. Micrografías TEM del catalizador PD.

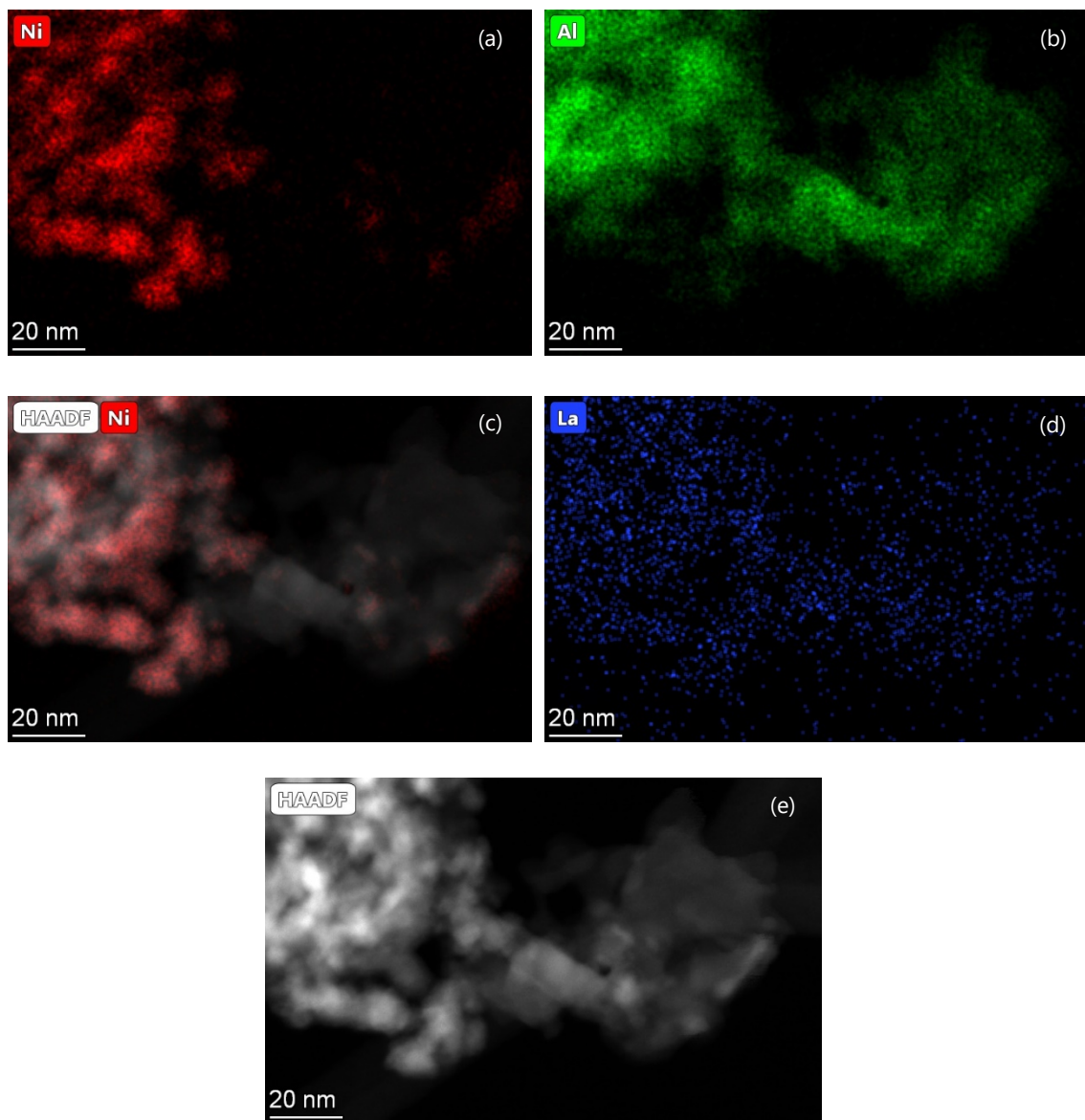


Figura A.VII. Micrografías TEM del catalizador PD.

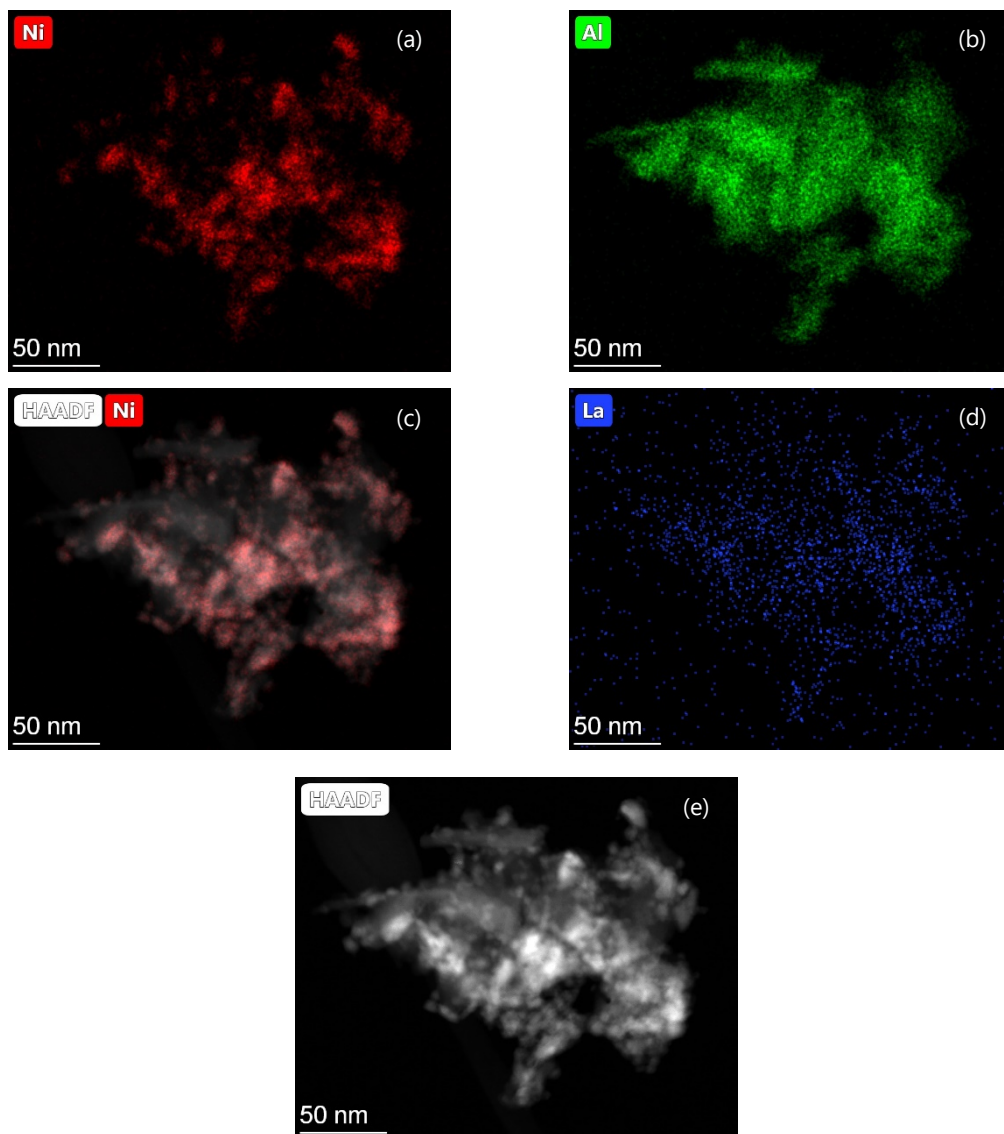


Figura A.VIII. Micrografías TEM del catalizador PD.

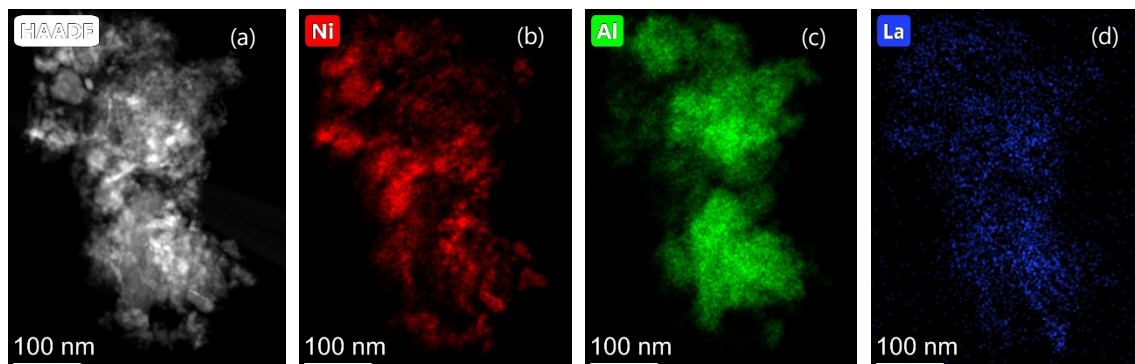


Figura A.IX. Micrografías TEM del catalizador PD.

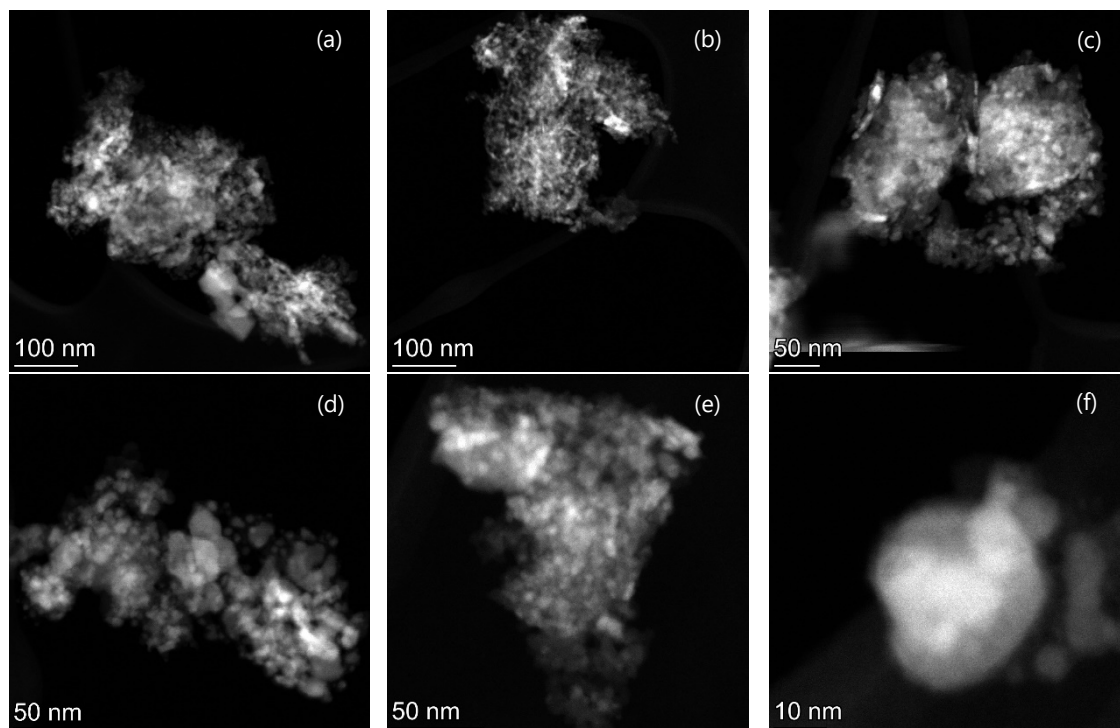


Figura A.X. Micrografías TEM del catalizador PD.

A partir de las imágenes anteriores se realiza la estimación del tamaño de las partículas de níquel con el programa "ImageJ" (Tabla A.IV).

Tabla A.IV. Diámetro de las partículas estimado en el catalizador PD.

Nº	d _{TEM} (nm)	Nº	d _{TEM} (nm)	Nº	d _{TEM} (nm)	Nº	d _{TEM} (nm)	Nº	d _{TEM} (nm)
1	17,7	99	5,6	197	10,5	295	5,3	393	3,8
2	11,9	100	5,6	198	9,0	296	7,1	394	4,1
3	10,0	101	7,6	199	9,0	297	7,8	395	3,2
4	9,7	102	6,4	200	7,2	298	8,6	396	11,4
5	7,3	103	6,2	201	7,2	299	8,8	397	10,0
6	8,4	104	5,9	202	8,3	300	11,6	398	5,9
7	8,5	105	8,3	203	8,4	301	7,3	399	4,0
8	11,2	106	9,5	204	8,6	302	6,8	400	5,0
9	9,6	107	11,1	205	7,8	303	3,7	401	5,8
10	7,8	108	9,8	206	7,4	304	4,8	402	7,4
11	24,3	109	11,5	207	12,2	305	5,5	403	7,1
12	10,6	110	7,8	208	7,8	306	8,5	404	9,0
13	10,3	111	10,6	209	8,3	307	11,9	405	3,5
14	12,3	112	5,6	210	10,1	308	8,0	406	2,6
15	9,0	113	11,0	211	13,9	309	7,0	407	11,8
16	10,6	114	8,3	212	8,3	310	6,3	408	23,9
17	21,3	115	7,3	213	7,2	311	4,7	409	6,3
18	7,8	116	6,3	214	7,5	312	13,6	410	5,0
19	8,7	117	7,9	215	7,0	313	8,0	411	4,7
20	8,3	118	7,3	216	8,6	314	7,3	412	5,8
21	11,2	119	9,9	217	11,9	315	4,3	413	4,5
22	11,2	120	5,2	218	9,8	316	5,4	414	5,9
23	9,8	121	11,0	219	8,0	317	6,5	415	7,8
24	7,6	122	8,4	220	11,3	318	4,0	416	7,2
25	12,8	123	14,1	221	7,5	319	9,3	417	6,7
26	12,3	124	7,1	222	10,9	320	8,4	418	5,6
27	9,5	125	12,2	223	8,9	321	4,9	419	12,5
28	9,4	126	9,8	224	11,4	322	3,8	420	9,9
29	11,2	127	8,0	225	12,3	323	4,9	421	5,3
30	8,4	128	8,3	226	7,1	324	4,2	422	14,2
31	57,4	129	9,5	227	10,6	325	4,5	423	6,1
32	15,8	130	10,2	228	7,6	326	2,9	424	6,6

33	14,6	131	9,5	229	7,0	327	4,4	425	6,1
34	11,4	132	9,5	230	6,2	328	3,6	426	5,8
35	12,4	133	11,8	231	7,3	329	11,0	427	8,4
36	18,6	134	13,1	232	9,7	330	4,9	428	5,8
37	13,1	135	6,5	233	7,6	331	4,5	429	3,0
38	13,1	136	9,6	234	5,7	332	6,4	430	4,7
39	11,8	137	6,4	235	8,7	333	5,5	431	5,6
40	7,9	138	10,0	236	8,4	334	9,3	432	6,2
41	9,6	139	11,0	237	11,5	335	12,7	433	6,7
42	8,9	140	6,7	238	8,9	336	9,7	434	5,0
43	7,9	141	9,7	239	7,0	337	40,8	435	6,1
44	9,0	142	9,1	240	6,4	338	15,3	436	4,2
45	6,3	143	8,1	241	8,2	339	17,9	437	6,7
46	7,5	144	10,3	242	6,7	340	9,7	438	9,4
47	20,1	145	7,0	243	7,4	341	9,7	439	11,3
48	18,5	146	10,2	244	7,0	342	12,7	440	4,9
49	15,3	147	12,8	245	12,0	343	14,8	441	8,1
50	5,2	148	8,4	246	5,8	344	8,2	442	3,6
51	4,6	149	7,6	247	4,2	345	10,8	443	6,3
52	3,3	150	7,4	248	5,6	346	9,0	444	8,8
53	2,7	151	7,1	249	4,2	347	10,4	445	12,1
54	3,6	152	8,7	250	6,7	348	9,5	446	7,1
55	3,6	153	9,5	251	7,3	349	14,4	447	5,7
56	3,4	154	10,2	252	3,9	350	11,8	448	7,3
57	4,5	155	9,3	253	4,7	351	5,3	449	5,6
58	3,1	156	7,6	254	6,5	352	8,3	450	4,3
59	4,0	157	6,5	255	5,8	353	14,8	451	5,1
60	3,6	158	10,8	256	3,0	354	11,2	452	4,8
61	2,8	159	8,9	257	5,5	355	9,8	453	4,3
62	3,5	160	9,7	258	5,3	356	7,5	454	3,9
63	3,4	161	6,8	259	4,1	357	8,7	455	4,3
64	3,8	162	9,5	260	4,6	358	11,1	456	4,5
65	3,2	163	9,2	261	5,5	359	9,0	457	5,3
66	4,0	164	8,3	262	7,0	360	17,6	458	4,0
67	5,7	165	11,2	263	4,2	361	10,4	459	5,6
68	2,8	166	9,5	264	5,2	362	11,8	460	6,8

Catalizadores estructurados para la reacción de Sabatier

69	3,8	167	12,5	265	3,7	363	10,4	461	8,9
70	2,6	168	7,9	266	4,5	364	13,6	462	9,3
71	3,3	169	7,9	267	4,3	365	11,8	463	15,1
72	3,5	170	6,2	268	7,3	366	7,9	464	5,7
73	4,5	171	7,8	269	7,5	367	13,9	465	12,8
74	3,2	172	7,2	270	3,8	368	10,8	466	4,2
75	9,4	173	10,0	271	3,7	369	12,5	467	3,1
76	9,1	174	6,2	272	4,3	370	9,1	468	5,4
77	5,5	175	5,6	273	5,3	371	11,2	469	10,2
78	3,5	176	6,8	274	4,7	372	9,7	470	7,6
79	3,8	177	7,9	275	5,8	373	11,3	471	10,6
80	4,1	178	9,5	276	6,4	374	9,7	472	9,2
81	3,8	179	10,8	277	10,6	375	9,0	473	11,8
82	3,0	180	10,5	278	5,3	376	10,6	474	9,8
83	3,6	181	7,8	279	5,0	377	7,7	475	6,1
84	4,1	182	7,7	280	7,2	378	11,2	476	4,8
85	3,7	183	7,2	281	11,2	379	11,2	477	15,6
86	4,3	184	5,6	282	7,2	380	9,2	478	16,3
87	6,5	185	5,6	283	7,2	381	5,3	479	9,6
88	3,6	186	11,7	284	4,5	382	7,3	480	9,3
89	12,7	187	8,1	285	7,3	383	11,8	481	5,7
90	9,9	188	11,7	286	7,4	384	16,0	482	6,8
91	9,4	189	8,3	287	5,5	385	10,3	483	6,7
92	7,6	190	7,3	288	6,5	386	13,9	484	6,7
93	11,0	191	8,3	289	5,0	387	6,9	485	3,6
94	8,5	192	6,1	290	3,7	388	4,4	486	4,8
95	9,0	193	8,9	291	5,1	389	4,9	487	7,8
96	14,0	194	6,0	292	4,9	390	5,5	488	4,4
97	9,3	195	6,2	293	4,4	391	4,9	489	7,3
98	5,6	196	7,0	294	5,3	392	3,1	-	-

3) Catalizador 15 % Ni/La-Al₂O₃ obtenido por el método TU

A continuación, se recogen las imágenes obtenidas por TEM (Figuras XI-XVI) del catalizador 15 % Ni/La-Al₂O₃ preparado por el método de todo-en-uno (TU).

Con las imágenes obtenidas y el programa "ImageJ" se estima el tamaño de las partículas de fase activa observadas (Tabla A.V).

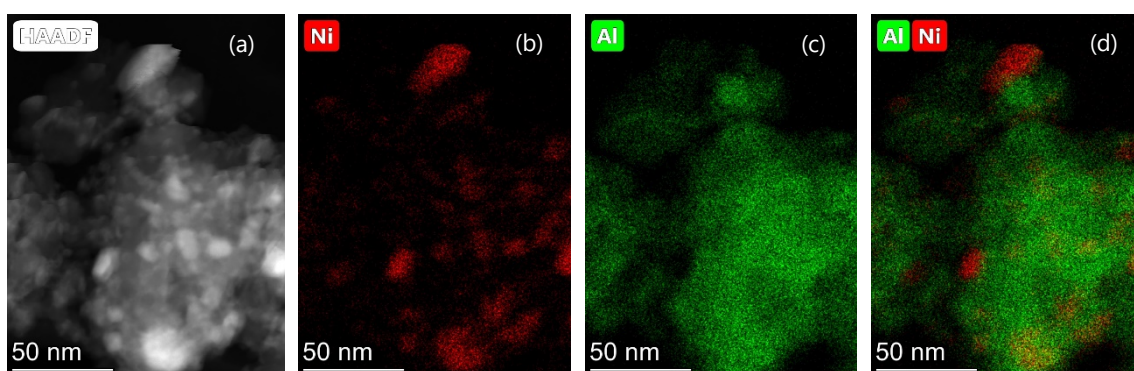


Figura A.XI. Micrografías TEM del catalizador TU.

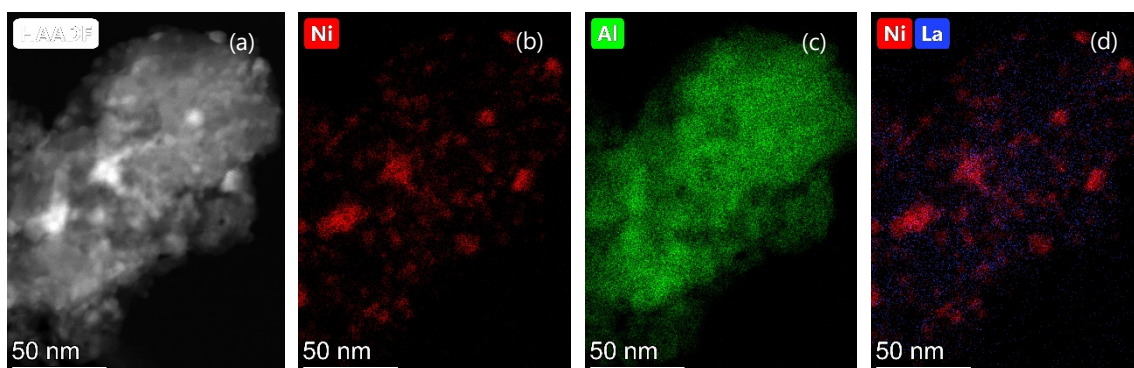


Figura A.XII. Micrografías TEM del catalizador TU.

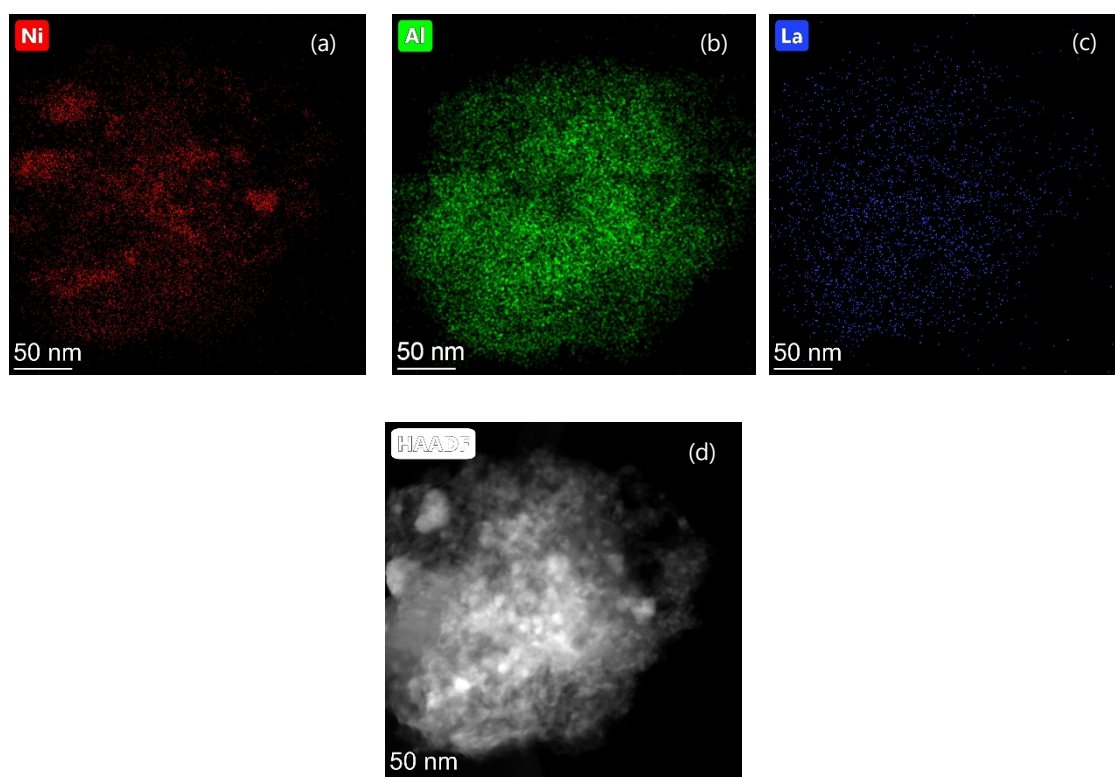


Figura A.XIII. Micrografías TEM del catalizador TU.

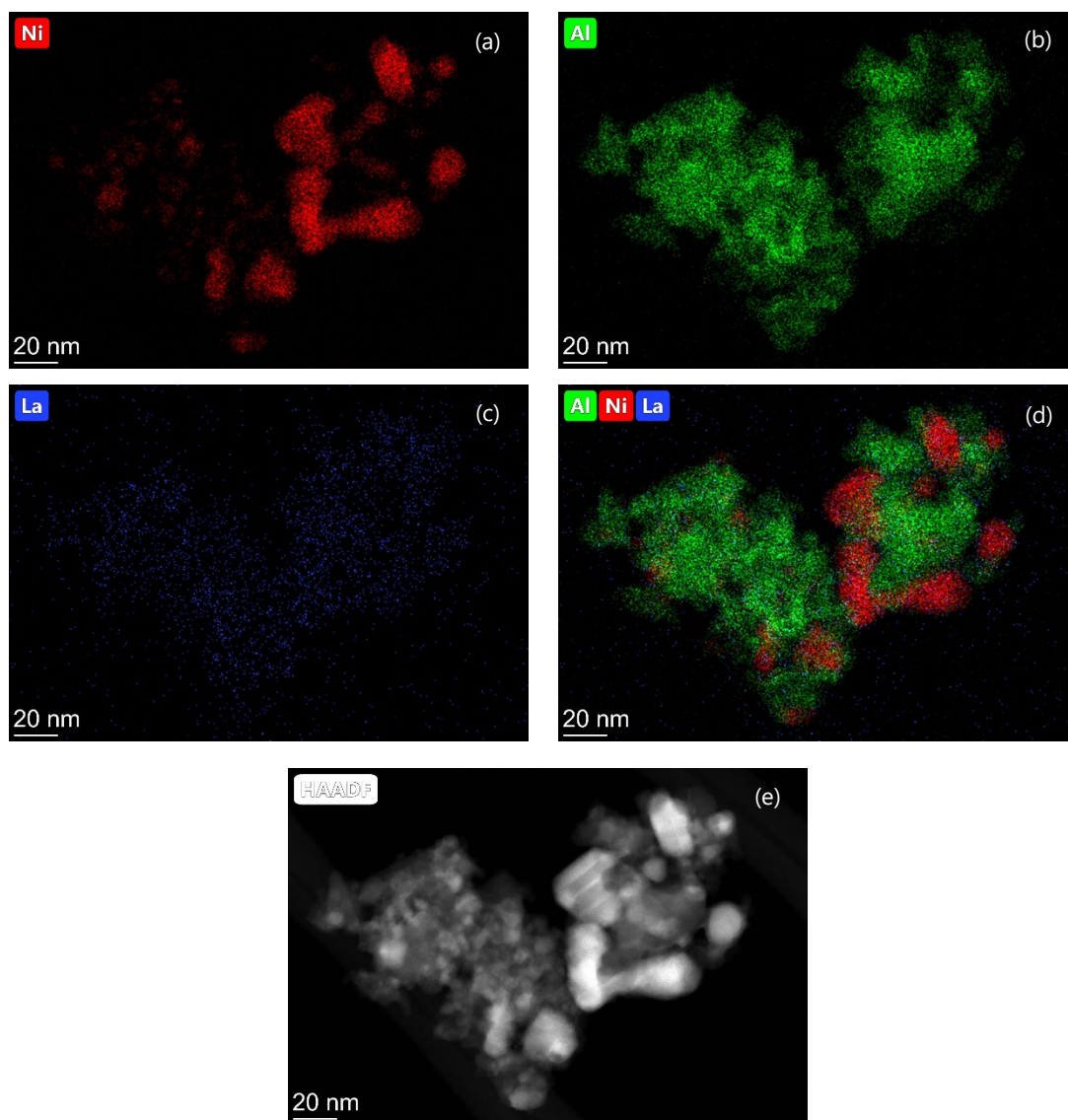


Figura A.XIV. Micrografías TEM del catalizador TU.

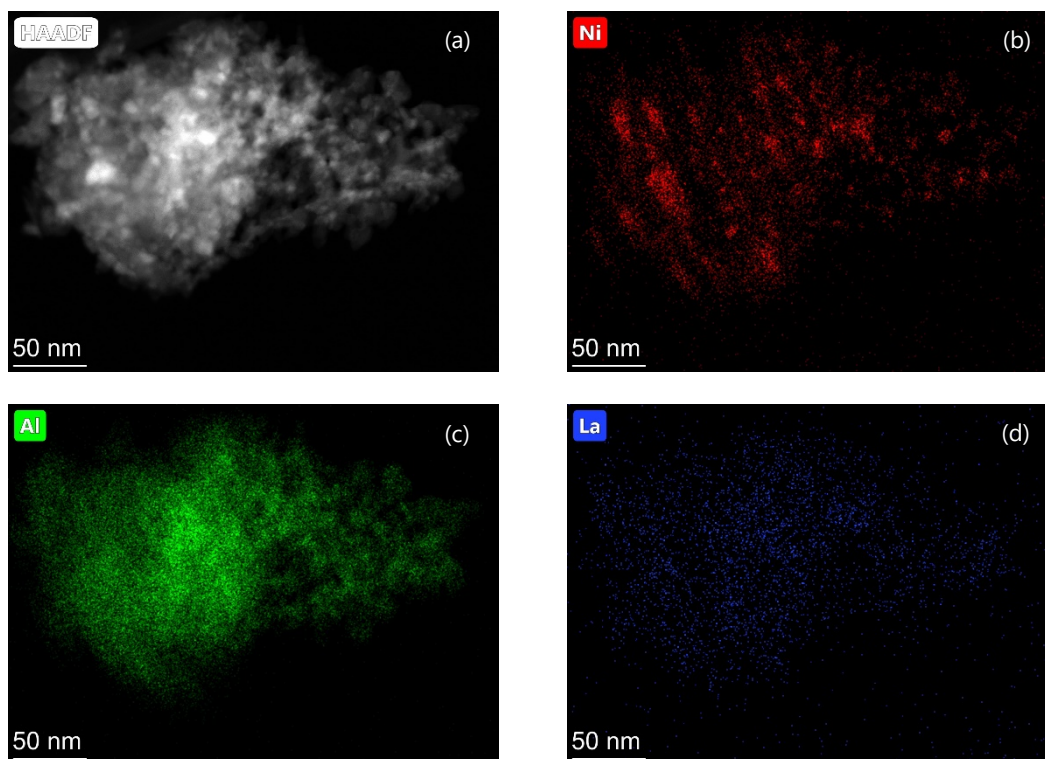


Figura A.XV. Micrografías TEM del catalizador TU.

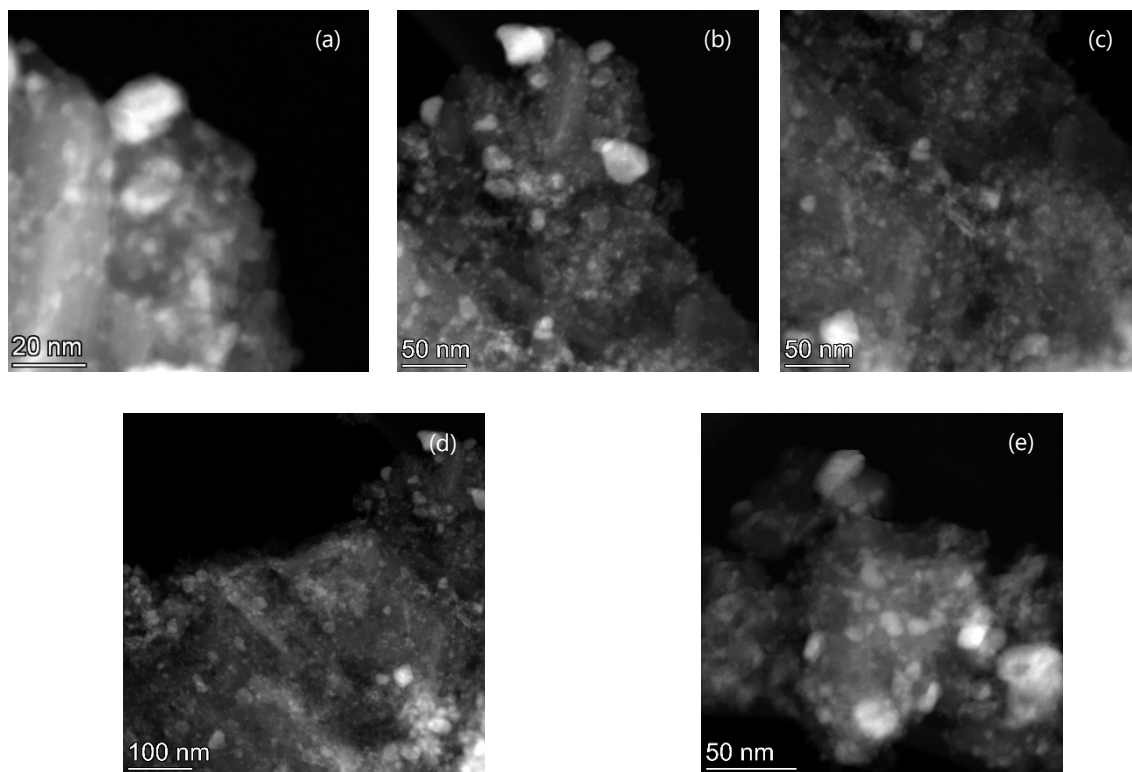


Figura A.XVI. Micrografías TEM del catalizador TU.

Tabla A.V. Diámetro de las partículas estimado en el catalizador TU.

Nº	d _{TEM} (nm)	Nº	d _{TEM} (nm)	Nº	d _{TEM} (nm)	Nº	d _{TEM} (nm)
1	5,2	276	5,9	551	17,3	826	6,3
2	4,9	277	7,7	552	25,2	827	11,1
3	3,6	278	5,5	553	17,5	828	6,1
4	13,7	279	4,5	554	10,8	829	6,2
5	5,5	280	4,1	555	10,1	830	9,5
6	3,9	281	5,9	556	11,8	831	10,4
7	4,7	282	6,2	557	16,7	832	6,2
8	3,7	283	7,2	558	14,8	833	10,6
9	4,0	284	6,9	559	12,9	834	8,6
10	3,1	285	8,0	560	14,4	835	7,6
11	3,2	286	8,6	561	22,8	836	5,0
12	3,1	287	6,5	562	12,2	837	5,0
13	1,8	288	4,2	563	14,1	838	6,1
14	2,1	289	5,9	564	17,4	839	7,1
15	4,3	290	5,2	565	20,1	840	4,9
16	4,1	291	5,2	566	12,4	841	4,8
17	3,1	292	6,4	567	14,5	842	4,8
18	3,9	293	8,6	568	11,3	843	5,4
19	3,7	294	3,5	569	6,4	844	12,0
20	5,0	295	4,4	570	5,7	845	5,7
21	6,0	296	2,7	571	8,9	846	12,8
22	4,4	297	6,3	572	9,5	847	9,1
23	4,0	298	4,7	573	6,9	848	8,7
24	4,0	299	5,0	574	8,4	849	9,9
25	3,4	300	6,5	575	11,2	850	5,7
26	2,5	301	4,4	576	7,8	851	6,1
27	3,2	302	4,5	577	20,7	852	9,4
28	3,5	303	4,8	578	7,9	853	6,8
29	4,3	304	5,4	579	12,5	854	7,1
30	4,2	305	5,8	580	14,7	855	4,6
31	3,7	306	12,8	581	14,5	856	6,3
32	6,3	307	4,1	582	13,0	857	11,7
33	3,0	308	3,8	583	13,5	858	4,0
34	4,3	309	4,7	584	14,1	859	7,1

35	5,7	310	4,2	585	10,5	860	5,1
36	4,6	311	5,1	586	16,4	861	4,4
37	4,5	312	4,8	587	29,4	862	5,7
38	4,4	313	6,0	588	10,8	863	5,7
39	4,0	314	4,9	589	18,6	864	39,6
40	4,1	315	7,9	590	10,3	865	7,9
41	4,1	316	8,0	591	9,5	866	30,0
42	4,4	317	11,4	592	15,3	867	8,7
43	5,0	318	24,1	593	12,4	868	5,5
44	5,3	319	7,5	594	14,0	869	8,7
45	4,7	320	6,8	595	17,8	870	8,0
46	3,9	321	10,0	596	17,2	871	8,8
47	3,5	322	8,5	597	14,2	872	20,0
48	3,1	323	4,7	598	7,8	873	9,2
49	4,3	324	6,5	599	6,7	874	7,6
50	2,5	325	5,0	600	9,5	875	18,2
51	2,8	326	4,1	601	10,8	876	11,4
52	2,3	327	6,3	602	16,7	877	13,9
53	15,9	328	4,2	603	9,2	878	8,8
54	9,2	329	4,3	604	8,7	879	7,8
55	6,3	330	4,5	605	11,4	880	10,6
56	4,9	331	5,3	606	7,3	881	8,7
57	19,1	332	4,5	607	7,3	882	8,4
58	16,1	333	4,5	608	13,8	883	10,3
59	17,1	334	5,8	609	18,2	884	8,4
60	5,1	335	6,7	610	6,2	885	11,7
61	4,6	336	3,8	611	6,7	886	7,9
62	4,3	337	5,7	612	11,9	887	11,5
63	5,7	338	4,2	613	5,1	888	6,5
64	4,2	339	4,1	614	5,5	889	4,7
65	4,0	340	4,2	615	7,9	890	7,2
66	5,5	341	3,8	616	20,6	891	5,0
67	10,1	342	3,8	617	19,5	892	18,9
68	12,2	343	5,6	618	18,7	893	15,6
69	4,4	344	6,3	619	20,2	894	13,0
70	6,0	345	7,9	620	30,6	895	10,3

Catalizadores estructurados para la reacción de Sabatier

71	5,3	346	6,7	621	12,4	896	6,7
72	5,3	347	6,0	622	17,8	897	7,8
73	5,1	348	7,7	623	9,1	898	8,0
74	4,5	349	5,6	624	6,0	899	5,5
75	5,1	350	5,3	625	9,5	900	7,6
76	4,8	351	5,8	626	9,6	901	7,0
77	4,0	352	3,8	627	13,4	902	7,6
78	10,5	353	6,9	628	11,5	903	6,4
79	8,3	354	4,7	629	11,0	904	6,5
80	10,3	355	5,0	630	12,8	905	8,3
81	15,3	356	3,9	631	12,1	906	8,4
82	10,6	357	3,5	632	12,9	907	3,9
83	19,9	358	3,9	633	25,2	908	9,2
84	4,5	359	9,3	634	19,3	909	13,1
85	6,3	360	10,1	635	19,1	910	5,9
86	7,0	361	8,2	636	14,7	911	6,7
87	11,9	362	10,7	637	34,0	912	5,1
88	9,1	363	5,4	638	10,3	913	9,2
89	7,1	364	5,9	639	8,8	914	4,8
90	7,7	365	9,7	640	25,5	915	3,7
91	9,3	366	6,0	641	26,8	916	4,7
92	8,1	367	4,3	642	8,0	917	10,6
93	4,9	368	6,7	643	8,3	918	6,1
94	3,4	369	5,0	644	8,3	919	11,1
95	4,9	370	6,5	645	7,9	920	4,3
96	5,0	371	4,7	646	8,0	921	6,0
97	5,2	372	5,0	647	7,8	922	4,1
98	6,1	373	4,5	648	5,7	923	4,2
99	5,8	374	4,3	649	6,4	924	4,8
100	4,4	375	11,2	650	11,3	925	7,6
101	9,4	376	7,4	651	9,3	926	6,4
102	5,3	377	6,1	652	8,4	927	5,3
103	3,7	378	7,5	653	12,5	928	7,1
104	3,7	379	10,1	654	8,4	929	5,3
105	3,3	380	7,3	655	12,7	930	8,2
106	7,3	381	7,9	656	12,6	931	9,5

107	4,5	382	6,4	657	8,9	932	7,1
108	3,6	383	7,8	658	9,5	933	4,6
109	4,7	384	5,7	659	9,6	934	5,3
110	4,4	385	8,2	660	9,3	935	13,0
111	10,8	386	7,8	661	7,8	936	4,9
112	7,9	387	9,3	662	10,0	937	3,1
113	6,0	388	9,0	663	9,0	938	5,7
114	10,7	389	8,5	664	14,1	939	5,8
115	6,2	390	6,8	665	9,1	940	10,4
116	5,9	391	8,9	666	13,9	941	4,0
117	7,6	392	12,9	667	18,4	942	5,3
118	7,2	393	9,0	668	20,4	943	4,8
119	3,6	394	9,7	669	10,8	944	11,5
120	5,8	395	13,8	670	11,2	945	10,5
121	5,1	396	6,2	671	11,2	946	4,8
122	4,2	397	8,5	672	8,7	947	3,8
123	5,2	398	16,2	673	9,3	948	5,0
124	4,2	399	11,2	674	14,9	949	8,8
125	3,4	400	10,9	675	6,5	950	6,6
126	5,5	401	8,4	676	4,0	951	9,7
127	5,0	402	8,2	677	5,1	952	7,1
128	4,5	403	6,7	678	8,2	953	7,3
129	9,4	404	9,2	679	6,2	954	6,9
130	3,4	405	7,9	680	9,2	955	7,3
131	6,0	406	8,5	681	16,1	956	6,5
132	3,0	407	9,7	682	10,5	957	7,3
133	3,8	408	9,7	683	12,9	958	5,3
134	2,2	409	9,0	684	9,8	959	7,3
135	3,8	410	7,1	685	6,9	960	10,1
136	3,5	411	12,9	686	5,0	961	14,0
137	4,0	412	7,4	687	12,5	962	26,0
138	3,4	413	7,6	688	9,8	963	15,1
139	7,8	414	9,7	689	5,6	964	5,1
140	3,9	415	12,1	690	3,8	965	4,5
141	4,2	416	8,0	691	3,8	966	4,0
142	10,3	417	9,9	692	5,4	967	18,3

Catalizadores estructurados para la reacción de Sabatier

143	12,5	418	6,3	693	5,2	968	10,7
144	20,1	419	15,0	694	7,6	969	18,3
145	18,1	420	9,4	695	6,7	970	20,5
146	33,8	421	7,6	696	4,6	971	18,2
147	7,1	422	6,5	697	4,9	972	7,8
148	7,6	423	6,9	698	6,0	973	6,9
149	5,7	424	7,3	699	8,7	974	11,0
150	3,5	425	5,0	700	13,2	975	11,0
151	4,6	426	4,5	701	4,7	976	15,4
152	3,2	427	4,7	702	8,1	977	10,4
153	3,9	428	5,0	703	11,2	978	10,6
154	5,5	429	5,6	704	14,5	979	15,4
155	5,9	430	4,3	705	5,9	980	10,8
156	4,7	431	3,2	706	4,1	981	9,0
157	3,6	432	5,5	707	10,8	982	8,6
158	8,5	433	4,2	708	9,3	983	11,1
159	5,7	434	5,3	709	6,8	984	6,1
160	7,0	435	4,2	710	10,7	985	7,6
161	4,4	436	5,4	711	10,3	986	4,4
162	5,6	437	4,2	712	9,6	987	3,7
163	33,2	438	5,1	713	10,4	988	10,7
164	13,0	439	4,4	714	6,0	989	5,6
165	18,4	440	3,8	715	8,5	990	4,3
166	5,6	441	8,3	716	8,6	991	7,4
167	7,5	442	7,1	717	6,7	992	6,8
168	5,0	443	4,6	718	7,6	993	7,0
169	5,3	444	3,3	719	8,5	994	4,1
170	3,3	445	3,3	720	8,0	995	8,9
171	5,0	446	11,5	721	7,6	996	4,7
172	6,3	447	9,2	722	12,6	997	4,4
173	5,1	448	9,1	723	22,0	998	7,3
174	4,5	449	14,5	724	3,6	999	5,7
175	5,1	450	12,8	725	4,3	1000	6,7
176	4,5	451	33,3	726	8,5	1001	5,2
177	3,8	452	23,7	727	6,8	1002	7,5
178	5,0	453	28,7	728	8,8	1003	7,6

179	5,0	454	9,2	729	8,0	1004	7,0
180	5,6	455	11,6	730	7,3	1005	8,2
181	5,4	456	12,5	731	4,6	1006	6,2
182	5,1	457	7,3	732	5,6	1007	22,5
183	3,6	458	7,8	733	3,6	1008	14,2
184	3,0	459	6,7	734	4,2	1009	6,8
185	4,7	460	13,6	735	3,8	1010	5,1
186	4,1	461	15,4	736	3,3	1011	4,9
187	8,0	462	8,8	737	4,0	1012	5,4
188	4,9	463	15,4	738	3,8	1013	5,9
189	4,3	464	7,7	739	3,5	1014	7,1
190	4,3	465	9,2	740	4,0	1015	7,9
191	4,7	466	9,1	741	4,6	1016	6,8
192	5,9	467	4,6	742	4,7	1017	5,2
193	4,1	468	4,7	743	14,5	1018	6,7
194	6,3	469	7,4	744	8,5	1019	5,5
195	4,5	470	5,6	745	9,3	1020	4,4
196	8,7	471	9,2	746	11,6	1021	5,7
197	8,3	472	7,1	747	7,5	1022	7,3
198	10,7	473	10,0	748	10,8	1023	7,2
199	6,1	474	15,7	749	10,6	1024	4,7
200	6,0	475	11,7	750	18,3	1025	7,8
201	3,5	476	13,2	751	6,2	1026	15,7
202	5,0	477	12,3	752	3,9	1027	10,2
203	3,0	478	11,4	753	8,7	1028	7,7
204	4,7	479	24,0	754	7,5	1029	10,3
205	3,7	480	10,2	755	2,8	1030	6,4
206	4,2	481	9,7	756	7,1	1031	7,8
207	4,9	482	16,7	757	5,1	1032	6,8
208	4,6	483	10,6	758	5,4	1033	21,4
209	3,7	484	8,4	759	4,5	1034	9,8
210	4,3	485	9,0	760	3,4	1035	12,4
211	4,6	486	11,2	761	8,7	1036	11,5
212	5,1	487	7,6	762	11,0	1037	6,8
213	3,8	488	22,5	763	6,3	1038	7,7
214	3,5	489	6,5	764	5,4	1039	9,8

Catalizadores estructurados para la reacción de Sabatier

215	3,9	490	15,9	765	13,1	1040	10,7
216	3,2	491	8,7	766	14,6	1041	9,0
217	4,7	492	6,9	767	5,0	1042	6,2
218	4,5	493	6,2	768	4,5	1043	8,8
219	5,0	494	15,5	769	4,7	1044	13,0
220	3,5	495	15,5	770	11,2	1045	9,1
221	5,7	496	12,5	771	7,2	1046	6,9
222	2,7	497	12,7	772	5,9	1047	6,6
223	3,9	498	11,2	773	6,8	1048	9,2
224	3,8	499	11,2	774	4,6	1049	7,3
225	4,1	500	21,7	775	4,4	1050	7,0
226	3,8	501	21,7	776	8,9	1051	11,3
227	4,6	502	15,8	777	6,5	1052	7,5
228	4,9	503	9,5	778	4,7	1053	7,0
229	11,3	504	9,7	779	8,1	1054	5,9
230	4,6	505	11,0	780	6,4	1055	4,2
231	2,8	506	9,5	781	6,9	1056	6,2
232	7,4	507	27,0	782	6,2	1057	11,8
233	7,1	508	13,8	783	32,6	1058	5,0
234	7,2	509	14,6	784	28,6	1059	8,9
235	4,8	510	19,5	785	8,5	1060	7,0
236	6,0	511	21,3	786	9,1	1061	8,3
237	3,9	512	17,5	787	4,1	1062	7,6
238	3,7	513	12,8	788	4,0	1063	11,9
239	5,2	514	11,8	789	4,4	1064	7,8
240	3,6	515	11,5	790	14,4	1065	10,1
241	5,3	516	6,4	791	6,7	1066	8,2
242	5,1	517	15,0	792	9,7	1067	13,5
243	5,9	518	8,5	793	7,0	1068	8,5
244	5,9	519	23,1	794	4,4	1069	10,9
245	8,1	520	36,0	795	5,8	1070	6,9
246	3,9	521	12,4	796	6,9	1071	6,4
247	7,5	522	11,2	797	5,7	1072	7,4
248	8,6	523	9,7	798	7,2	1073	8,2
249	8,7	524	12,5	799	7,3	1074	8,5
250	7,2	525	19,0	800	8,0	1075	9,8

251	10,3	526	8,0	801	6,6	1076	7,1
252	5,6	527	4,8	802	6,8	1077	9,7
253	6,1	528	6,7	803	5,5	1078	7,8
254	4,3	529	10,6	804	5,1	1079	8,9
255	6,2	530	13,3	805	3,6	1080	5,7
256	4,6	531	18,0	806	4,2	1081	7,6
257	4,1	532	12,2	807	8,7	1082	6,8
258	5,9	533	4,5	808	15,0	1083	6,5
259	3,2	534	8,7	809	9,6	1084	6,3
260	5,2	535	7,3	810	6,1	1085	5,1
261	4,2	536	25,6	811	7,7	1086	9,6
262	5,8	537	10,8	812	9,4	1087	7,8
263	5,7	538	10,8	813	4,0	1088	5,6
264	3,8	539	7,6	814	3,7	1089	7,3
265	5,0	540	21,5	815	7,8	1090	10,7
266	6,4	541	29,9	816	3,5	1091	6,1
267	4,6	542	29,6	817	6,1	1092	6,0
268	6,8	543	13,1	818	11,9	1093	18,5
269	10,4	544	13,4	819	7,5	1094	4,7
270	10,3	545	27,8	820	7,1	1095	4,5
271	7,0	546	15,0	821	5,8	1096	8,9
272	5,5	547	15,6	822	6,6	1097	9,1
273	5,6	548	11,1	823	7,4	-	-
274	9,7	549	11,8	824	12,8	-	-
275	6,4	550	34,0	825	13,1	-	-

4) Catalizador 15 % Ni/La-Al₂O₃ obtenido por el método TU^{1P}

El catalizador 15 % Ni/La-Al₂O₃ preparado por el método de todo-en-uno con PVA (TU^{1P}) se analiza por TEM (Figuras XVII-XX). Mediante el uso del programa "ImageJ" se estima el tamaño de las partículas de níquel sobre el soporte (Tabla A.VI).

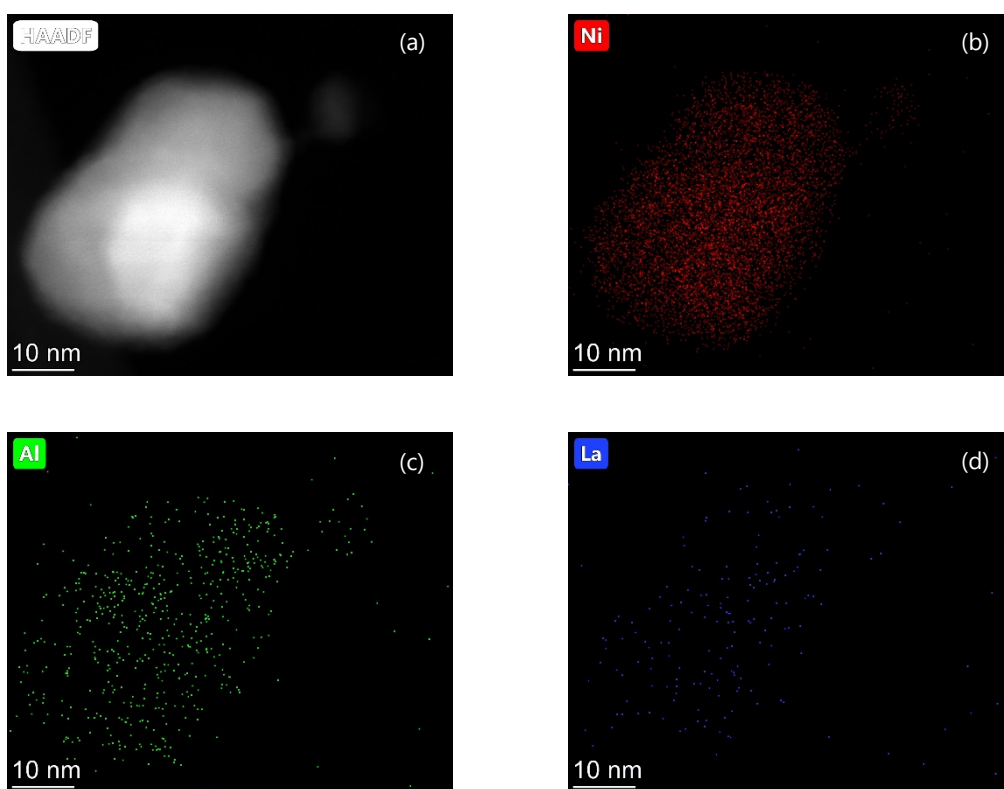


Figura A.XVII. Micrografías TEM del catalizador TU^{1P}.

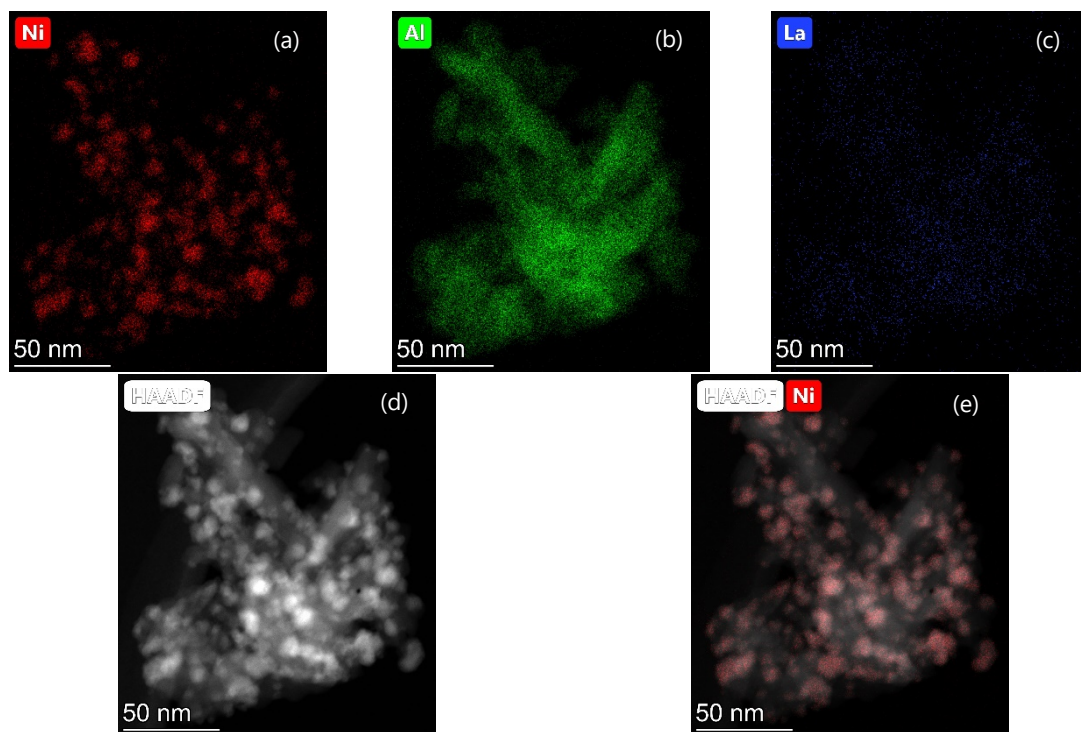


Figura A.XVIII. Micrografías TEM del catalizador TU1P.

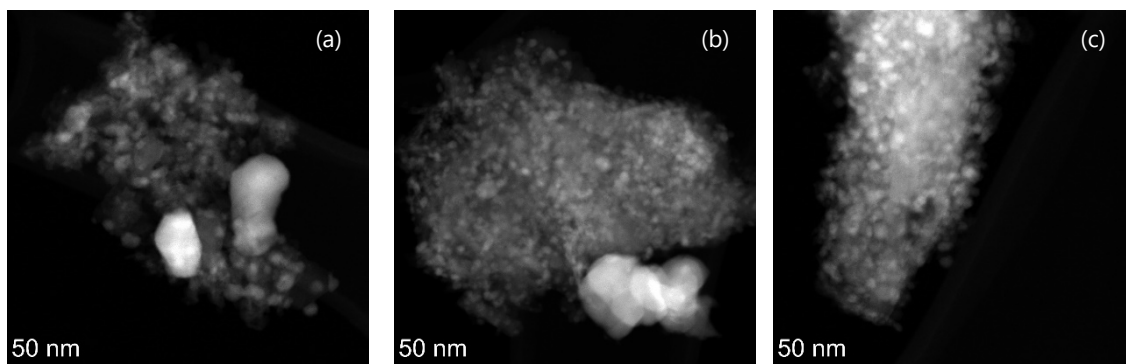


Figura A.XIX. Micrografías TEM del catalizador TU^{1P}.

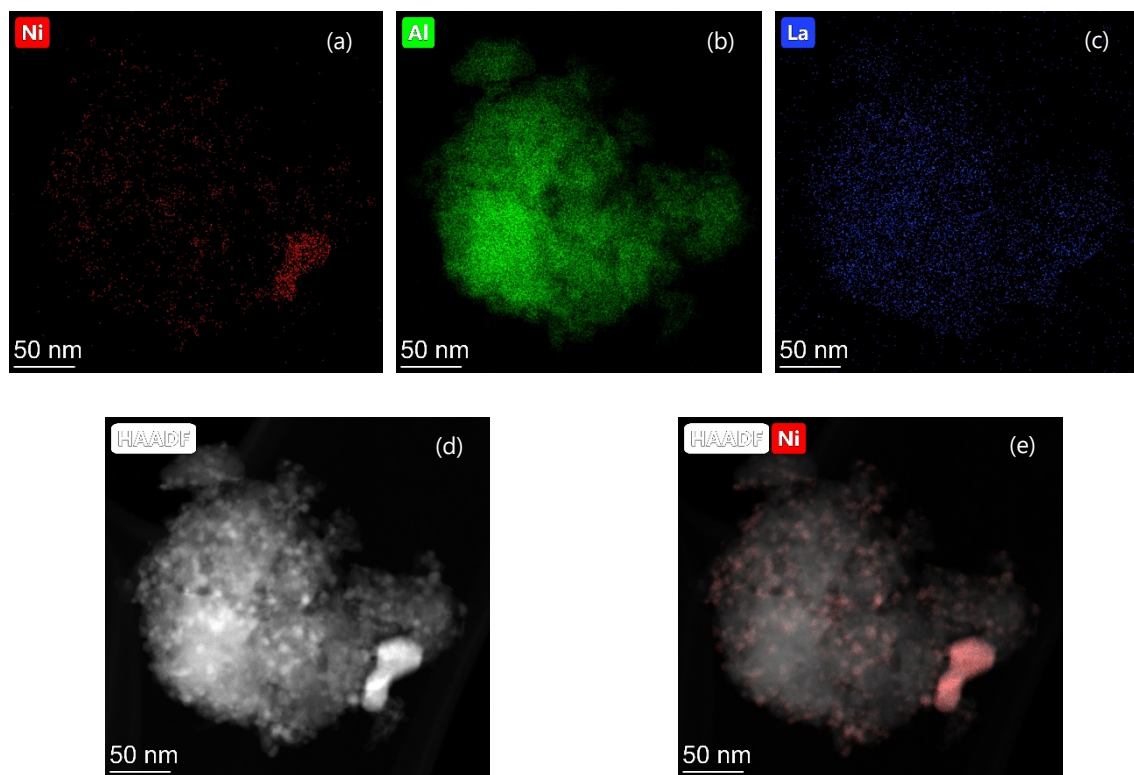


Figura A.XX. Micrografías TEM del catalizador TU^{1P}.

Tabla A.VI. Diámetro de las partículas estimado en el catalizador TU^{1P}.

Nº	d _{TEM} (nm)	Nº	d _{TEM} (nm)	Nº	d _{TEM} (nm)	Nº	d _{TEM} (nm)	Nº	d _{TEM} (nm)
1	4,7	97	5,7	193	6,7	289	5,1	385	10,0
2	5,4	98	3,7	194	6,6	290	7,3	386	5,9
3	6,3	99	6,7	195	7,1	291	7,3	387	5,0
4	4,1	100	4,5	196	6,3	292	5,4	388	7,0
5	4,4	101	4,5	197	2,7	293	4,9	389	8,1
6	3,6	102	6,0	198	7,1	294	5,6	390	8,6
7	3,5	103	4,1	199	4,7	295	8,0	391	5,4
8	3,7	104	3,5	200	4,4	296	6,9	392	7,9
9	3,7	105	4,5	201	6,0	297	8,8	393	5,8
10	5,6	106	3,6	202	5,1	298	12,1	394	8,3
11	6,3	107	6,3	203	5,0	299	9,2	395	6,8
12	3,7	108	5,9	204	4,5	300	6,5	396	8,9
13	3,9	109	8,3	205	5,0	301	5,9	397	6,9
14	3,4	110	5,3	206	8,7	302	5,9	398	5,4
15	4,4	111	7,1	207	10,2	303	10,7	399	7,2
16	4,1	112	5,7	208	9,2	304	9,2	400	6,5
17	3,2	113	6,9	209	8,0	305	7,8	401	10,9
18	3,9	114	8,1	210	4,8	306	4,7	402	9,3
19	4,0	115	7,0	211	5,2	307	5,0	403	5,4
20	4,7	116	7,7	212	8,5	308	7,7	404	6,9
21	4,3	117	6,6	213	6,8	309	7,5	405	8,4
22	4,8	118	8,1	214	8,1	310	6,8	406	9,2
23	6,2	119	5,2	215	5,8	311	5,0	407	7,8
24	4,1	120	5,3	216	7,4	312	13,5	408	9,3
25	4,7	121	7,9	217	4,2	313	6,2	409	8,4
26	3,5	122	5,5	218	3,0	314	7,7	410	8,0
27	3,9	123	7,7	219	4,6	315	6,8	411	8,4
28	3,6	124	5,9	220	4,1	316	7,1	412	7,4
29	4,8	125	5,4	221	3,3	317	6,2	413	10,1
30	4,1	126	11,0	222	9,4	318	5,9	414	5,0
31	5,2	127	6,0	223	5,9	319	4,6	415	7,0
32	5,2	128	8,7	224	4,7	320	8,4	416	6,4
33	6,0	129	8,6	225	3,3	321	5,7	417	7,4
34	7,2	130	6,5	226	4,3	322	6,5	418	5,9

Catalizadores estructurados para la reacción de Sabatier

35	5,5	131	7,6	227	5,1	323	6,4	419	4,7
36	4,5	132	6,1	228	10,7	324	5,4	420	13,0
37	5,6	133	5,0	229	4,8	325	8,4	421	6,6
38	4,9	134	5,8	230	5,6	326	8,1	422	6,3
39	5,2	135	5,6	231	5,4	327	8,6	423	5,9
40	5,5	136	5,9	232	5,3	328	11,0	424	6,0
41	6,8	137	4,3	233	5,5	329	6,7	425	11,6
42	6,0	138	5,3	234	5,1	330	8,2	426	8,0
43	5,9	139	8,4	235	9,3	331	5,9	427	12,6
44	5,1	140	5,5	236	5,7	332	8,0	428	7,1
45	5,9	141	6,3	237	5,1	333	9,3	429	6,7
46	5,5	142	5,5	238	4,4	334	9,8	430	8,8
47	7,1	143	5,0	239	7,2	335	9,5	431	10,2
48	7,1	144	7,0	240	7,1	336	12,7	432	6,1
49	7,7	145	6,3	241	3,4	337	10,0	433	5,3
50	5,6	146	4,1	242	4,7	338	10,7	434	4,7
51	3,3	147	4,8	243	6,2	339	11,0	435	6,9
52	5,5	148	5,2	244	4,7	340	10,1	436	5,9
53	4,2	149	6,2	245	6,0	341	10,0	437	5,6
54	5,2	150	6,3	246	13,2	342	11,7	438	6,2
55	6,9	151	7,0	247	6,0	343	8,6	439	14,3
56	5,3	152	4,7	248	3,3	344	8,9	440	9,2
57	5,7	153	4,2	249	5,8	345	7,9	441	8,6
58	6,1	154	9,3	250	4,4	346	9,6	442	10,0
59	7,3	155	4,0	251	4,8	347	11,7	443	7,7
60	4,4	156	4,8	252	7,7	348	12,2	444	9,3
61	5,6	157	3,1	253	7,4	349	9,0	445	8,2
62	6,3	158	3,3	254	5,6	350	5,4	446	10,1
63	6,4	159	3,2	255	11,1	351	5,4	447	6,9
64	4,9	160	3,5	256	5,9	352	6,7	448	11,4
65	4,6	161	4,8	257	7,3	353	5,9	449	5,0
66	5,0	162	4,5	258	6,8	354	9,8	450	9,4
67	3,9	163	7,8	259	6,7	355	8,0	451	7,6
68	5,7	164	3,7	260	7,4	356	5,9	452	8,9
69	4,1	165	9,6	261	5,4	357	9,3	453	9,0
70	6,2	166	3,7	262	4,6	358	3,8	454	10,5

71	4,9	167	9,6	263	8,0	359	8,2	455	9,0
72	5,0	168	4,4	264	6,6	360	7,5	456	8,9
73	3,9	169	7,9	265	4,4	361	9,3	457	7,1
74	6,3	170	7,8	266	6,3	362	44,9	458	9,3
75	5,1	171	5,1	267	5,1	363	34,1	459	9,8
76	6,3	172	7,1	268	5,3	364	35,2	460	8,6
77	6,0	173	7,4	269	5,0	365	7,0	461	8,4
78	8,1	174	3,5	270	6,6	366	8,6	462	7,7
79	8,0	175	4,6	271	6,0	367	10,4	463	11,0
80	17,4	176	8,3	272	5,2	368	14,3	464	10,1
81	27,5	177	6,7	273	3,3	369	9,4	465	10,6
82	6,0	178	6,0	274	6,5	370	9,8	466	5,9
83	5,5	179	3,6	275	6,2	371	6,8	467	10,5
84	4,8	180	9,1	276	8,5	372	9,1	468	8,0
85	7,4	181	5,3	277	18,8	373	8,3	469	10,3
86	4,1	182	4,5	278	7,1	374	7,7	470	5,6
87	5,0	183	5,0	279	5,9	375	7,5	471	9,8
88	8,7	184	7,3	280	10,5	376	11,7	472	5,4
89	8,9	185	6,6	281	11,6	377	6,8	473	7,6
90	4,5	186	4,4	282	6,0	378	7,0	474	6,3
91	6,6	187	4,7	283	8,0	379	4,7	475	8,7
92	5,6	188	5,0	284	7,1	380	9,6	476	9,9
93	4,3	189	8,0	285	6,7	381	10,5	477	8,0
94	7,9	190	6,4	286	6,2	382	6,9	478	8,0
95	4,8	191	7,1	287	5,4	383	10,6	479	6,3
96	5,3	192	7,0	288	6,4	384	13,8	-	-
