

Universitat Politècnica de València

Instituto de Tecnología Química



INSTITUTO DE
TECNOLOGÍA
QUÍMICA



UNIVERSITAT
POLITÈCNICA
DE VALÈNCIA



Desarrollo de catalizadores heterogéneos para la producción de metano a partir de la hidrogenación selectiva de CO₂

TESIS DOCTORAL

Presentada por:

Cristina Cerdá Moreno

Dirigida por:

Dr. Antonio Chica Lara

Valencia, septiembre 2019



INSTITUTO DE
TECNOLOGÍA
QUÍMICA



EXCELENCIA
SEVERO
OCHOA



UNIVERSITAT
POLITÈCNICA
DE VALÈNCIA



Desarrollo de catalizadores heterogéneos para la producción de metano a partir de la hidrogenación selectiva de CO₂

Evaluadores:

Sibele B. Castella Pergher. Universidade Federal do Rio Grande do Norte

Rubén López Fonseca. Universidad del País Vasco

Justin Notestein. Northwestern University

Tribunal:

Presidente:

María Ángeles Larrubia Vargas. Universidad de Málaga

Secretario:

Susana Valencia Valencia. Consejo Superior de Investigaciones Científicas

Vocal:

Sibele B. Castella Pergher. Universidade Federal do Rio Grande do Norte

Dr. ANTONIO CHICA LARA, científico titular del Instituto de Tecnología Química (UPV-CSIC)

CERTIFICA que la presente tesis doctoral, titulada: “Desarrollo de catalizadores heterogéneos para la producción de metano a partir de la hidrogenación selectiva de CO₂”, ha sido desarrollada por CRISTINA CERDÁ MORENO, bajo su dirección, en el Instituto de Tecnología Química de la Universitat Politècnica de València.

Dr. Antonio Chica Lara

“Lo que sabemos es una gota, lo que ignoramos un océano.”

Isaac Newton

Agradecimientos

Todavía no me creo haberlo conseguido. Parece que fue ayer cuando llegué a Valencia para empezar esta aventura, con mucha ilusión y sin ser consciente de dónde me metía. Ahora, y sin darme cuenta, han pasado casi cinco años. Ha sido un periodo de mucho trabajo, agobios y dedicación, pero también ha estado cargado de aprendizaje, evolución y buenos momentos. Son muchas las personas que han contribuido a que esta tesis salga adelante y quiero darles aquí las gracias por ello.

A mi director de tesis, Antonio Chica Lara, por tu ayuda, orientación y cercanía en todo momento. Gracias por tu paciencia y el tiempo que me has dedicado.

A Patricia Concepción, Urbano Díaz, José Luis Jordá y Joaquín Martínez, por haberme resuelto más de una duda y ayudarme siempre que lo he necesitado.

A todo el personal de caracterización y taller: Dolo, Mariam, Maribel, Amparo, José Miguel, Rosa, Chusa, Fani, Adelina, Álvaro, David, Óscar, Rafa... Esta tesis no se hubiera completado igual sin el gran trabajo que realizáis cada día. Igualmente, agradezco la labor del equipo de administración y compras, así como del servicio de microscopía de la UPV.

A mis compañeros de grupo. Gracias a ellos, "sobreviví" al inicio. Chelo, me llevaste a dar mi primer paseo por la Malvarrosa y has pasado conmigo todo, siempre has estado, desde el principio hasta el final. También me acuerdo especialmente de Paula y Anna. Aunque coincidimos poco, dio para mucho: mi primera hidrotalcita, el primer almuerzo... porque solo con vernos las caras ya nos entendíamos y nuestras conversaciones en el laboratorio eran dignas de estudio. No me puedo olvidar de Javi, por aguantar mis preguntas, historias, risas y penas y, por supuesto, por tu aportación como informático personal. Quiero mencionar también a Salva y su móvil en los almuerzos, a María y sus miles de historias y anécdotas, a Eva López, por su gran ayuda en mis primeros pasos en el laboratorio y a Juanjo, con quien cargué mi primer reactor.

A Tere y Vicente por estar siempre dispuestos a responderme las preguntas. A Marta y Belén por su ayuda con el cromatograma.

Special thanks to Ursula Bentrup for receiving me at LIKAT and for her interest in the research from the very first day. I want to acknowledge here too all the patience and assistance from Sonja as well as the work of Christine. Also, I am truly grateful to Romina, Sven, Nils, Binh, Reni, Huyen... who made so special my stay in the sunny Rostock.

A mis mamis del almuerzo, Eva, Aroa y Esther. Algún día os sorprenderé y Cristina Málaga bajará la primera...

A Sara por todo el ánimo que me has dado, a Elena por entendernos tan bien, a Irene por transmitir esa alegría insular, a Sonia, Nuria, Marvin, Francine, Ximo, Candela, Amparo, Marta, Pablo, Natalia, Yannick... no caben aquí todos, ocuparían otra tesis. Gracias en general a todas esas personas que hacen amenos los días en el ITQ, por las conversaciones de pasillo, comidas en el césped, cenas, etc.

A mi familia valenciana, aunque de la terreta haya pocos. Gracias infinitas a Rocío y su alegría malagueña, a Chelo por cuidar del rebaño, a Jose y su sinceridad, a Amada por ser tan auténtica y a Cris por ser tan positiva. Igualmente, a Jorge, Mireia y Carmen, Javi y Júlia, y Jose. Sin vosotros hubiese durado dos días. Han sido innumerables momentos buenos y malos, de risas y de estrés de últimas horas, de viajes, de congresos... Me alegro muchísimo de compartir tanto con vosotros.

A Lucía y Marina, porque estuvisteis, estáis y estaréis.

A Miguel Ángel, por ser el que más ha sufrido esto conmigo. Gran parte de esta tesis es tuya. Gracias por darme fuerza cuando se me agota, por cuidarme, apoyarme y confiar siempre en mis posibilidades.

A mis padres, con vosotros me quedo sin palabras y todo lo que pueda poner aquí se queda corto. Por respaldarme siempre, enseñarme lo que hoy soy y venir a verme a cada rincón del mundo al que voy.

A mi hermana, porque a pesar de nuestras grandes diferencias, eres un pilar y referencia fundamental para mí. Por tu energía y mostrarme otro modo de ver el mundo.

A la reciente incorporación, Laia. Porque es pasar un rato contigo y te olvidas de toda preocupación. Tu llegada me ayudó a poner los pies de nuevo en la tierra. Sin saberlo, me has dado el gran empujón que tanta falta me hacía durante la última etapa.

Índice

Resumen	7
Summary	9
Resum	11
Capítulo 1: Introducción	13
1.1. Cambio climático	15
1.1.1. Emisiones de CO ₂	18
1.2. Medidas para la mitigación del cambio climático.....	21
1.3. Estrategias para la reducción de emisiones CO ₂	24
1.4. Metanación de CO ₂	28
1.4.1. Termodinámica.....	29
1.4.2. Catalizadores.....	31
1.4.2.1. Influencia del soporte.....	36
1.4.2.2. Influencia del contenido metálico.....	39
1.4.2.3. Influencia del método de preparación	42
1.4.2.4. Empleo de promotores	44
1.4.3. Mecanismo de reacción	49
1.4.4. Plantas piloto y proyectos.....	50
1.4.5. Mejora de biogás	51
1.5. Referencias.....	52
Capítulo 2: Objetivos	63
Capítulo 3: Procedimiento experimental	67
3.1. Reactivos	69

3.2. Preparación de catalizadores.....	70
3.2.1. Catalizadores soportados sobre alúmina	72
3.2.1.1. Preparación del soporte	72
3.2.1.2. Incorporación de Ni.....	73
3.2.2. Catalizadores soportados sobre zeolitas.....	74
3.2.2.1. Preparación del soporte	74
3.2.2.2. Incorporación de Ni.....	75
3.2.3. Catalizadores soportados sobre sepiolita	75
3.2.3.1. Preparación del soporte	75
3.2.3.2. Incorporación de Ni.....	75
3.2.4. Catalizadores soportados sobre óxidos de manganeso estructurados.....	76
3.3. Técnicas de caracterización.....	76
3.3.1. Difracción de rayos X (DRX).....	77
3.3.2. Adsorción-desorción de N ₂	80
3.3.3. Análisis químico mediante plasma de acoplamiento inductivo acoplado a espectroscopia de emisión (ICP-OES)	84
3.3.4. Análisis elemental	85
3.3.5. Reducción a temperatura programada (TPR).....	85
3.3.6. Quimisorción de H ₂	87
3.3.7. Espectroscopia.....	89
3.3.7.1. Espectroscopia fotoelectrónica de rayos X (XPS)	90
3.3.7.2. Espectroscopia infrarroja	92
3.3.8. Microscopia electrónica.....	96
3.3.8.1. Microscopia electrónica de transmisión (TEM)	98
3.3.8.2. Microscopia electrónica de barrido (SEM)	99
3.4. Ensayos catalíticos.....	100
3.4.1. Descripción del equipo.....	100

3.4.2. Descripción de un experimento estándar.....	103
3.4.3. Otros experimentos.....	106
3.4.3.1. Experimento a 36000 mL/(g _{cat} ·h)	107
3.4.3.2. Experimento de estabilidad.....	107
3.4.3.3. Experimento de variación de velocidad espacial	108
3.4.3.4. Experimento con mezcla simulada de biogás.....	108
3.4.4. Tratamiento de datos	108
3.5. Estudios de mecanismo de reacción	111
3.5.1. Descripción del equipo	112
3.5.2. Descripción de un experimento.....	113
3.5.3. Tratamiento de datos	115
3.6. Referencias.....	115

Capítulo 4: Catalizadores basados en alúmina 119

4.1. Preámbulo	121
4.2. Influencia de la superficie específica.....	126
4.2.1. Caracterización fisicoquímica.....	127
4.2.2. Actividad catalítica	131
4.3. Influencia de la fase	134
4.3.1. Caracterización fisicoquímica.....	134
4.3.2. Actividad catalítica	139
4.4. Contribución de la superficie específica y fase a la actividad catalítica.....	141
4.5. Conclusiones.....	141
4.6. Referencias.....	143

Capítulo 5: Catalizadores basados en zeolitas..... 151

5.1. Preámbulo..... 153

5.2. Influencia de la relación Si/Al..... 160

5.2.1. Zeolita ZSM-5..... 160

5.2.1.1. Caracterización fisicoquímica 160

5.2.1.2. Actividad catalítica..... 167

5.2.2. Zeolita ITQ-2..... 169

5.2.2.1. Caracterización fisicoquímica 169

5.2.2.2. Actividad catalítica..... 173

5.2.3. Comparación zeolita ZSM-5 e ITQ-2..... 174

5.3. Conclusiones 176

5.4. Referencias..... 177

Capítulo 6: Catalizadores basados en sepiolita..... 185

6.1. Preámbulo..... 187

6.2. Influencia del método de incorporación de Ni 193

6.2.1. Caracterización fisicoquímica 194

6.2.2. Actividad catalítica..... 206

6.3. Influencia del contenido de Ni..... 209

6.3.1. Caracterización fisicoquímica 209

6.3.2. Actividad catalítica..... 220

6.4. Conclusiones 222

6.5. Referencias..... 223

Capítulo 7: Catalizadores basados en óxidos de manganeso estructurados 231

7.1. Preámbulo..... 233

7.2. Comparación todorokita con materiales similares	238
7.2.1. Caracterización fisicoquímica.....	238
7.2.2. Actividad catalítica	254
7.3. Conclusiones.....	256
7.4. Referencias.....	257
Capítulo 8 - Chapter 8: Mechanistic studies.....	265
8.1. Preamble	267
8.2. Sepiolite based catalysts.....	273
8.3. Structured manganese oxides based catalysts	275
8.4. Mechanistic considerations.....	278
8.5. Conclusions	280
8.6. References	280
Capítulo 9 - Chapter 9: Tests for catalysts application	285
9.1. Preamble	287
9.2. Stability tests	288
9.2.1. Sepiolite based catalysts	288
9.2.2. Structured manganese oxides based catalysts.....	290
9.3. Influence of Gas Hourly Space Velocity (GHSV)	293
9.4. Tests with synthetic biogas as feed	295
9.5. Conclusions	298
9.6. References	299
Capítulo 10 - Chapter 10: General conclusions.....	301

Anexos	305
Anexo I: Índice de figuras.....	307
Anexo II: Índice de tablas.....	321
Anexo III: Producción científica	327

Resumen

La reducción de emisiones de dióxido de carbono (CO_2) para mitigar el cambio climático es uno de los principales retos en la actualidad. Con este fin, han surgido estrategias para transformar el CO_2 en productos de interés. Entre ellas, la metanación de CO_2 permite, utilizando hidrógeno (H_2) de fuentes renovables, producir de forma sostenible metano (CH_4), una forma de energía de fácil transporte y almacenamiento.

La presente Tesis Doctoral se centra en el desarrollo de catalizadores de níquel (Ni) soportado para la metanación de CO_2 . Para ello, se ha realizado la caracterización fisicoquímica de los materiales catalíticos y se ha evaluado su actividad en reacción (Capítulos 4, 5, 6 y 7). Además, se han estudiado las formulaciones más activas atendiendo al mecanismo de reacción (Capítulo 8) y su aplicabilidad (Capítulo 9).

En los Capítulos 4 y 5, se realiza un estudio de la influencia de propiedades intrínsecas de dos soportes, alúmina y zeolita (ZSM-5 e ITQ-2), respectivamente. En concreto, se consideran alúminas con diferente área y fase, y zeolitas con diferente relación Si/Al, obteniéndose los catalizadores más activos empleando alúmina δ de baja área y zeolitas con bajo contenido en Al.

En el Capítulo 6, se estudia el método de incorporación de Ni y su contenido, utilizando como soporte sepiolita. Mediante el método de precipitación y un 20 % en peso de Ni se obtiene el catalizador con mayor actividad de esta serie. A continuación, en el Capítulo 7, se presenta el catalizador más activo entre los considerados en la presente Tesis. En este caso, el Ni se soporta sobre todorokita, un óxido de manganeso estructurado, que permite una dispersión homogénea del Ni con un porcentaje en peso del 15 %.

En el Capítulo 8, se identifican vías alternativas de mecanismo de reacción dependiendo del soporte empleado. Finalmente, en el Capítulo 9, se estudia la estabilidad de los catalizadores con mayor actividad y se determina como se ve afectada dicha actividad con dos parámetros, el tiempo de contacto y la sustitución del CO_2 por una mezcla sintética de biogás. El objetivo de este último estudio ha sido transformar el CO_2 del biogás en CH_4 , obteniéndose, de este modo, un biogás enriquecido en CH_4 de mayor valor comercial.

Summary

The reduction of carbon dioxide (CO₂) emissions to mitigate climate change is one of the main challenges currently. With this aim, strategies have emerged to convert CO₂ into products of interest. Among them, CO₂ methanation allows, using hydrogen (H₂) from renewable sources, to produce methane (CH₄), a form of energy easy to transport and store.

The present Doctoral Thesis focuses on the development of supported nickel (Ni) catalysts for CO₂ methanation. For this purpose, the catalytic materials have been characterized and tested in reaction (Chapters 4, 5, 6 and 7). In addition, the most active formulations have been investigated attending to the reaction mechanism (Chapter 8) and their applicability (Chapter 9).

In Chapters 4 and 5, a study of the influence of intrinsic properties of two supports, alumina and zeolite (ZSM-5 and ITQ-2), respectively, is performed. Specifically, aluminas with different surface area and phase, and zeolites with different Si/Al ratio are considered, obtaining the most active catalysts using alumina δ with low area and zeolites with low Al content.

In Chapter 6, the Ni incorporation method and its content are varied using sepiolite as support. With the precipitation method and 20 wt.% Ni, the catalyst with the highest activity of this series is obtained. Subsequently, in Chapter 7, the most active catalyst among those considered in this Thesis is presented. In this case, Ni is supported on todorokite, a structured manganese oxide, which allows a homogeneous dispersion of Ni with 15 wt.%.

In Chapter 8, alternative routes for reaction mechanism depending on the support used are identified. Finally, in Chapter 9, studies attending to the stability of the catalysts with higher activity are performed. Furthermore, it is investigated how the catalytic activity is influenced by two parameters, the contact time and the substitution of the CO₂ by a synthetic mixture of biogas. The aim of this last study is the transformation of the CO₂ contained in the biogas in CH₄, obtaining, in this way, a biogas enriched in CH₄ with higher commercial value.

Resum

La reducció d'emissions de diòxid de carboni (CO_2) per a mitigar el canvi climàtic és un dels principals reptes en l'actualitat. Amb este fi, han sorgit estratègies per a transformar el CO_2 en productes d'interès. Entre elles, la metanació de CO_2 permet, utilitzant hidrogen (H_2) de fonts renovables, produir de forma sostenible metà (CH_4), una forma d'energia de fàcil transport i emmagatzematge.

La present Tesi Doctoral se centra en el desenvolupament de catalitzadors de níquel (Ni) suportat per a la metanació de CO_2 . Per això, s'ha realitzat la caracterització fisicoquímica dels materials catalítics i s'ha avaluat la seua activitat en reacció (Capítols 4, 5, 6 i 7). A més, s'han estudiat les formulacions més actives atenent al mecanisme de reacció (Capítol 8) i la seua aplicabilitat (Capítol 9).

En els Capítols 4 i 5, es realitza un estudi de la influència de propietats intrínseques de dos suports, alumina i zeolita (ZSM-5 i ITQ-2), respectivament. En concret, es consideren alumines amb diferent àrea superficial i fase, i zeolites amb diferent relació Si/Al, obtenint-se els catalitzadors més actius emprant alumina δ de baixa àrea i zeolites amb baix contingut en Al.

En el Capítol 6, s'estudia el mètode d'incorporació del Ni i el seu contingut, utilitzant com a suport sepiolita. Per mitjà del mètode de precipitació i un 20 % en pes de Ni s'obté el catalitzador amb major activitat d'esta sèrie. A continuació, en el Capítol 7, es presenta el catalitzador més actiu entre els considerats en la present Tesi. En este cas, el Ni se suporta sobre todorokita, un òxid de manganés estructurat, que permet una dispersió homogènia del Ni amb un percentatge en pes del 15 %.

En el Capítol 8, s'identifiquen vies alternatives de mecanisme de reacció dependent del suport empleat. Finalment, en el Capítol 9, s'estudia l'estabilitat dels catalitzadors amb major activitat i es determina com es veu afectada esta activitat amb dos paràmeters, el temps de contacte i la substitució del CO_2 per una mescla sintètica de biogàs. L'objectiu d'este últim estudi ha sigut transformar el CO_2 del biogàs en CH_4 , obtenint-se, d'esta manera, un biogàs enriquit en CH_4 de major valor comercial.

Capítulo 1

Introducción

1.1. Cambio climático

El cambio climático es uno de los principales problemas a los que se enfrenta la sociedad actual. Por tercer año consecutivo, el Informe Global de Riesgos de 2019 publicado por el Foro Económico Mundial [1] está dominado por problemas relacionados con el medio ambiente. En concreto, este tipo de problemas ocupan tres puestos del *top five* tanto si la clasificación se realiza atendiendo a la probabilidad del riesgo como si se refiere a su impacto. Entre estos problemas los tres riesgos más probables son, ordenados de mayor a menor probabilidad: eventos de tiempo extremo, fracaso de la mitigación y adaptación al cambio climático y desastres naturales. Todos estos problemas están relacionados principalmente con el cambio climático.

El cambio climático afecta a la totalidad de la población mundial. Dado el alcance del problema, la Organización de Naciones Unidas considera “adoptar medidas urgentes para combatir el cambio climático y sus efectos” como el objetivo número 13 de la Agenda 2030 sobre el Desarrollo Sostenible [2]. Esta Agenda 2030 fue aprobada en septiembre de 2015 y contiene 17 objetivos de aplicación universal para lograr un mundo sostenible en el año 2030.

El término de cambio climático es definido por el IPCC, acrónimo del término en inglés *Intergovernmental Panel on Climate Change*, del siguiente modo: “*a change in the state of the climate that can be identified (e.g., by using statistical tests) by changes in the mean and/or the variability of its properties and that persists for an extended period, typically decades or longer. Climate change may be due to natural internal processes or external forcings such as modulations of the solar cycles, volcanic eruptions and persistent anthropogenic changes in the composition of the atmosphere or in land use*” [3].

En esta definición, el IPCC considera como posible causa tanto los procesos naturales como la actividad humana, considerados estos últimos como factores externos. Sin embargo, en su último informe de evaluación designado como AR5 [4], mencionan que la emisión de gases de efecto invernadero, junto con otros factores antropogénicos son, con muy alta probabilidad, la causa dominante del calentamiento desde mitad del siglo XX.

En este informe señalan que la influencia humana sobre el clima es clara y que las emisiones de gases de efecto invernadero son las más altas de la historia. Entre 1750 y 2011, las emisiones acumuladas de CO₂ antropogénico a la atmósfera alcanzan los 2040 ± 310 GtCO₂, de las cuales parte permanecen en la atmósfera y el resto es acumulado en el terreno o los océanos. De estas emisiones, aproximadamente la mitad han ocurrido en los últimos 40 años [4]. Además de CO₂, otros gases como CH₄, N₂O, SF₆ y otros compuestos halogenados, considerados como gases de efecto invernadero, son emitidos a la atmósfera (Figura 1.1).

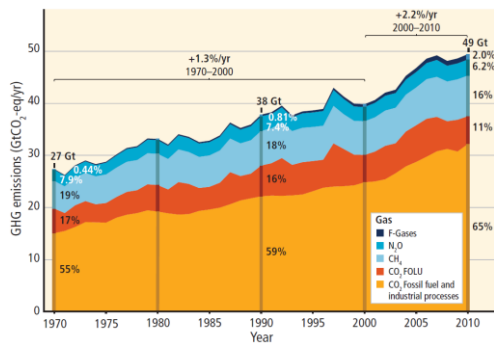


Figura 1.1. Emisiones anuales de gases de efecto invernadero: F-Gases (gases fluorados), N₂O (óxido nitroso), CH₄ (metano), CO₂ FOLU (dióxido de carbono de silvicultura y otros usos del suelo), CO₂ Fossil fuel and industrial processes (dióxido de carbono de combustibles fósiles y procesos industriales) [4].

El aumento en las emisiones de este tipo de gases potencia el efecto invernadero. El efecto invernadero es un fenómeno natural que hace posible la vida en la Tierra. Mediante este proceso, los gases de la atmósfera capturan parte de la radiación solar reflejada por la superficie terrestre. De este modo, se retiene parte de la energía procedente del sol en el interior del planeta y la temperatura aumenta. Cuando este proceso funciona de manera natural se mantiene un equilibrio. Sin embargo, cuando la concentración de gases de efecto invernadero aumenta de forma desmedida, como en el caso de las emisiones derivadas de la actividad humana, la cantidad de energía retenida es cada vez mayor y, como consecuencia, se produce un aumento de la temperatura.

Esta tendencia es conocida como calentamiento global y todas las pruebas apuntan a que es la causa principal del cambio climático [4]. Las mediciones de la temperatura terrestre y oceánica indican que su aumento es indiscutible (Figura 1.2(a)). El periodo entre 1983 y 2012 es probablemente el periodo de 30 años más cálido durante los últimos 1400 años en el hemisferio norte [4]. Según datos tomados por la NASA, el año 2016 fue el año más caluroso de los registrados hasta ahora y 18 de los 19 años con mayor temperatura han tenido lugar desde 2001 [5]. Por otro lado, también se ha observado, que la absorción de CO₂ resulta en la acidificación del océano, que se está produciendo el deshielo de los casquetes polares y los glaciares, que el nivel del mar está subiendo (Figura 1.2(b)) y que la concentración atmosférica de gases de efecto invernadero está aumentando (Figura 1.2(c)) [4].

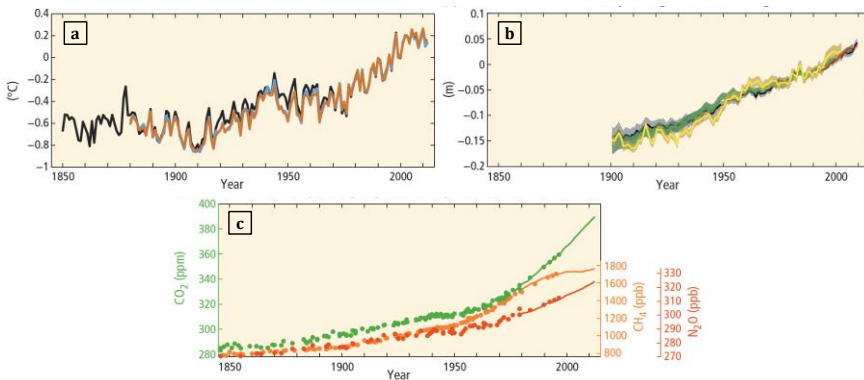


Figura 1.2. Variación de indicadores de cambio climático: variación de la temperatura media global terrestre y de la superficie de los océanos (a), variación del nivel del mar (b) y variación de la concentración de gases de efecto invernadero (c) [4].

Otros indicadores de que el cambio climático es ya una realidad se recogen en la Figura 1.3. Entre estos indicadores se encuentran parámetros como: la temperatura de la superficie, el vapor de agua atmosférico, precipitación, glaciares, océanos y nivel del mar.

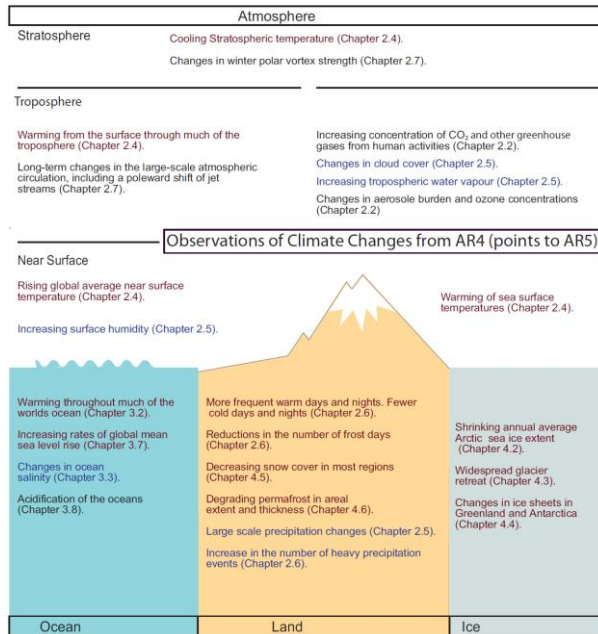


Figura 1.3. Indicadores de cambio climático [4].

1.1.1. Emisiones de CO₂

Como se ha comentado, el cambio climático se atribuye principalmente a la emisión de gases de efecto invernadero. Entre el año 2000 y 2010 las emisiones de estos gases han sido las más elevadas en toda la historia, llevando a la concentración atmosférica de CO₂, CH₄ y N₂O a niveles sin precedente en los últimos 800.000 años [4].

Entre ellos, el CO₂ es el que presenta mayores niveles de producción. En concreto, según el último informe de evaluación publicado por el IPCC, en 2010 de las 49 GtCO₂eq/año, el CO₂ representa el 76 %, mientras que otros gases de efecto invernadero como CH₄, N₂O y gases fluorados representan el 16, 6,2 y 2,0 %, respectivamente [4]. La mayor producción de CO₂ también puede verse en la Figura 1.4 extraída del informe publicado en 2017 por el Centro Común de Investigación de la Comisión Europea [6]. Tal y como se observa, la producción de CO₂ aumenta en los últimos años, mientras que la producción de CH₄ y N₂O se mantiene aproximadamente constante.

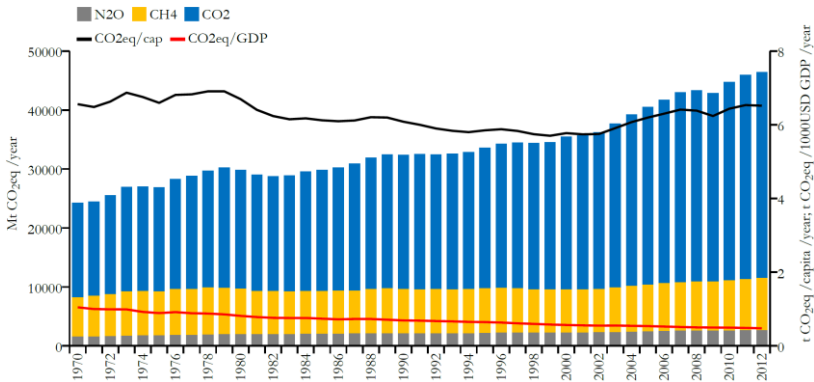


Figura 1.4. Emisiones anuales de gases de efecto invernadero: N₂O (óxido nitroso), CH₄ (metano), CO₂ (dióxido de carbono). Emisiones por habitante (CO₂eq/cap) y por producto interior bruto (CO₂eq/GDP) [6].

En cuanto al origen del CO₂, este es producido mayoritariamente durante la combustión de combustibles fósiles como carbón, petróleo y gas, así como en la producción de cemento. La producción a nivel mundial de este gas ha aumentado, entre 2005 y 2017, en todos los sectores en los que se produce (Figura 1.5) [7].

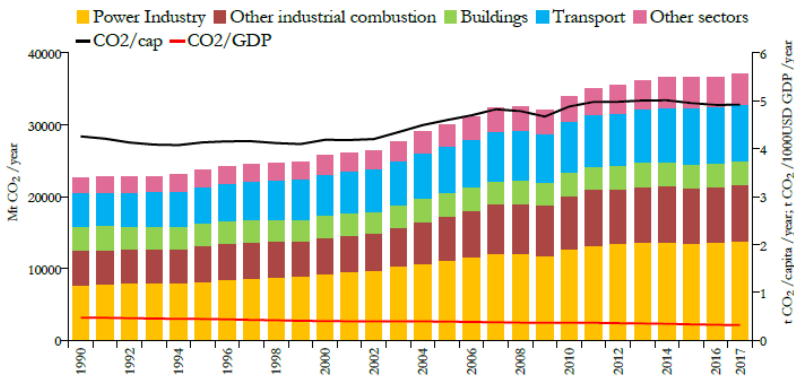


Figura 1.5. Emisiones anuales de gases de CO₂ (dióxido de carbono) en función de su origen. Emisiones por habitante (CO₂eq/cap) y por producto interior bruto (CO₂eq/GDP) [7].

Como principal factor para el aumento de las emisiones de CO₂ procedente de la combustión de combustibles fósiles, se señala al crecimiento económico y de población en el quinto informe del IPCC [4]. Esta tendencia es también destacada en el informe de emisiones de CO₂ publicado por el Centro Común de Investigación de la Comisión Europea en 2018 [7]. En este documento, resaltan que, en 2017, China, Estados Unidos, la Unión Europea, India, Rusia y Japón fueron los que más CO₂ emitieron (Figura 1.6). Este grupo de países cuentan con el 51 % de la población, el 65 % del producto interior bruto, el 63 % del suministro de energía y a ellos corresponde el 68 % del total de emisiones de CO₂. Estas emisiones respecto a 2016, disminuyeron solo en Estados Unidos (0,8 %) entre todos los países mencionados. Por otro lado, los mayores aumentos de emisiones de CO₂ respecto a 2016 se registraron para Turquía (11 %), Iran (5,7 %) e India (3,5 %) [7].

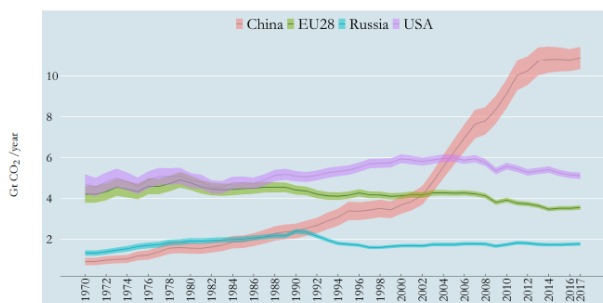


Figura 1.6. Emisiones anuales de gases de CO₂ (dióxido de carbono) en función del país emisor [7].

Estas emisiones contribuyen al aumento de la concentración atmosférica de CO₂. Actualmente, las medidas del observatorio en Mauna Loa (Hawái), al cual corresponde el registro más largo de medidas, evidencian que la concentración atmosférica de CO₂ sigue aumentando, alcanzando, en abril de 2019, 413,32 ppm (Figura 1.7) [8]. Este escenario requiere, tal y como evidencian las observaciones hasta ahora comentadas, acciones y medidas que permitan frenar esta situación y la adaptación a las nuevas condiciones que el clima nos pueda presentar.

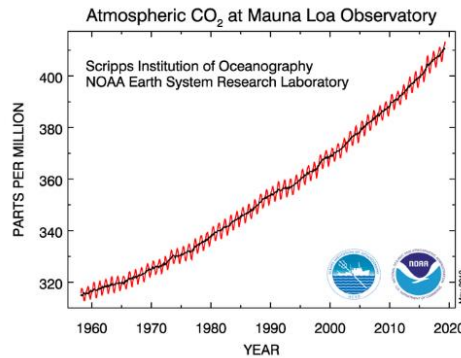


Figura 1.7. Concentración atmosférica de CO₂ registrada en el observatorio en Mauna Loa (Hawái) [8]

1.2. Medidas para la mitigación del cambio climático

Actualmente, el principal organismo para la lucha contra el cambio climático es la Convención Marco de Naciones Unidas sobre Cambio Climático o UNFCCC, acrónimo del término en inglés *United Nations Framework Convention on Climate Change*. Esta convención fue establecida en 1992 durante la “*Rio Earth Summit*” y actualmente, ha sido ratificado por 197 países [9]. Además, a ella corresponden los grandes acuerdos contra el cambio climático como son el Protocolo de Kyoto (1997) [10] y el Acuerdo de París (2016) [11].

La UNFCCC comenzó como un medio para que los países trabajen juntos con el objetivo de limitar el aumento de la temperatura global y el cambio climático, así como lidiar con sus impactos [9]. Los gobiernos que han ratificado la UNFCCC se reúnen anualmente en la Conferencia de las Partes o COP, acrónimo del término en inglés *Conference of the Parties* [9]. Además de estas reuniones, existen las CMP y CMA, acrónimos de los términos en inglés *Conference of the Parties serving as the meeting of the Parties to the Kyoto Protocol* y *Conference of the Parties serving as the meeting of the Parties to the Paris Agreement*, respectivamente [9].

Por otro lado, el Grupo Intergubernamental de Expertos sobre Cambio Climático o IPCC, acrónimo del término en inglés *Intergovernmental Panel on Climate Change* es reconocido como la voz

científica y técnica en el ámbito del cambio climático y, por tanto, sus valoraciones tienen una notable influencia sobre las decisiones tomadas por la UNFCCC [9]. El IPCC fue establecido en noviembre de 1988 por parte de la WMO y UNEP, acrónimos de los términos en inglés *World Meteorological Organization* y *UN Environment Programme*, respectivamente [9].

El IPCC “tiene por objeto proporcionar información objetiva, clara, equilibrada y neutral del estado actual de conocimientos sobre el cambio climático a los responsables políticos y otros sectores interesados” [12]. Desde que fue creado, el IPCC ha publicado una serie de documentos técnicos exponiendo el conocimiento científico-técnico disponible sobre el cambio climático. Su quinto informe de evaluación [4], publicado en 2014 y conocido como AR5, está formado por los datos recopilados por los tres grupos de trabajo y un documento de síntesis. Los grupos de trabajo son los siguientes:

- (i) Grupo I: Base de ciencia física.
- (ii) Grupo II: Impactos, adaptación y vulnerabilidad.
- (iii) Grupo III: Mitigación del cambio climático.

En cuanto al próximo informe de evaluación, está previsto que se publique en 2021.

Recientemente, en el año 2018, el IPCC ha publicado un informe especial [3] sobre los impactos de un calentamiento global de 1,5 °C sobre los niveles preindustriales y los objetivos para las emisiones de gases de efecto invernadero. Este informe se publica a raíz del Acuerdo de París [11]. Este acuerdo fue adoptado en 2015 y abierto para firma en 2016. Actualmente, está ratificado por 185 partes, entre ellas España, de las 197 que componen la UNFCCC [11]. El principal objetivo marcado por este acuerdo es evitar que el incremento de la temperatura media global del planeta supere los 2 °C respecto a los niveles preindustriales y, además, promueve esfuerzos para que el incremento no supere los 1,5 °C [11].

Respecto a este objetivo, el IPCC en su informe especial concluye que este incremento de 1,5 °C se alcanzará probablemente entre 2030 y 2052 si continúa el aumento al ritmo actual [3]. Para alcanzar el objetivo de no superar los 1,5 °C, las emisiones globales netas de CO₂

antropogénico deben disminuir un 45 % respecto a los niveles de 2010 para el año 2030 y deben ser cero para el año 2050 [3]. Para ello, se requieren cambios rápidos y de gran alcance en los campos de energía, agricultura, urbanismo, transporte e industria [3].

En este mismo informe también se describe que para limitar el calentamiento global por debajo de los 2 °C, las emisiones de CO₂ deben reducirse en un 25 % para 2030 y ser nulas sobre el año 2070 [3]. Sin embargo, también advierten que los modelos climáticos proyectan diferencias robustas entre el clima actual y tras el calentamiento global de 1,5 °C, así como entre un calentamiento de 1,5 y 2 °C. La limitación del calentamiento global a 1,5 °C, respecto a un aumento de 2 °C, disminuirá en 0,1 m la subida del nivel del mar en el año 2100, así como el aumento de temperatura en los océanos y su acidez. Además, reducirá los impactos sobre la biodiversidad y ecosistemas tanto terrestres como marinos y los riesgos sobre la salud, la seguridad alimentaria, el suministro de agua, la seguridad y el crecimiento económico [3].

Dada la urgencia que presenta el problema del cambio climático, desde la propia sociedad han surgido movimientos para exigir la inmediata actuación de los gobiernos. Las reacciones sociales se suceden a través de organizaciones como 350.org [13], C40 [14] o Fridays for Future [15]. Este último movimiento comenzó recientemente, en agosto de 2018, cuando Greta Thunberg, una estudiante sueca, comenzó una protesta contra la falta de acciones sobre la crisis climática. Durante tres semanas, se sentó delante del Parlamento sueco y, tras ese periodo, continuó su protesta cada viernes [15]. Su protesta cobró fuerza y popularidad gracias a sus intervenciones ante la COP24 (diciembre de 2018) y la Asamblea Anual del Foro Económico Mundial (enero de 2019). Desde entonces, las movilizaciones se han multiplicado por todo el mundo, alcanzando la participación de al menos 1,6 millones de personas en la protesta mundial convocada para el 15 de marzo de 2019 [15]. Actualmente, Greta Thunberg se encuentra nominada al Premio Nobel de la Paz del 2019.

1.3. Estrategias para la reducción de emisiones CO₂

El cambio climático requiere la puesta en marcha de procesos y tecnologías que permitan reducir las emisiones de gases de efecto invernadero a la atmósfera y así poder alcanzar los objetivos marcados. Entre ellos, el CO₂, como se ha visto en el apartado 1.1.1, es el que presenta mayores niveles de producción. Las estrategias para la reducción en la emisión de CO₂ van encaminadas en dos direcciones, bien a evitar su producción o bien a fomentar alternativas que actúen como sumidero.

El primer enfoque constituye la alternativa más idónea y engloba medidas como la mejora en la eficiencia energética de los procesos o el empleo de fuentes de energía de origen renovable. Sin embargo, para esta transición necesaria hacia un nuevo modelo energético sostenible es indispensable el desarrollo de la tecnología e infraestructura adecuada y este desarrollo requiere tiempo. Además, solo mediante esta estrategia no sería posible solucionar el problema del cambio climático. Por estos motivos, también se ha explorado simultáneamente la segunda alternativa, la cual busca estrategias para eliminar el CO₂ que se produce a través de, por ejemplo, la plantación de árboles y plantas o la captura de este gas y su utilización.

La opción más directa dentro de este segundo grupo de estrategias para eliminar el CO₂ producido es la captura y almacenamiento de CO₂ o CCS, acrónimo del término en inglés *Carbon Capture and Storage* [16-19]. Esta tecnología requiere capturar el CO₂ en puntos de elevada producción, como centrales térmicas, y su transporte a ubicaciones donde se secuestre permanentemente. En cuanto a los métodos para la captura y separación del CO₂ existen varias opciones como la absorción, la adsorción y la separación por membranas [18, 19], mientras que las opciones más viables para su almacenamiento son formaciones geológicas subterráneas o zonas profundas de océanos [16].

Un paso más al CCS, es la utilización del CO₂ almacenado. Esta estrategia se conoce como CCU, acrónimo del término en inglés *Carbon Capture and Utilization* [20-22]. Las alternativas existentes para la utilización del CO₂ pueden dividirse en dos grupos: aquellas en las que el CO₂ puede ser utilizado directamente sin conversión o en las que el CO₂ es transformado en otros compuestos.

Entre las opciones que no requieren la conversión de CO₂ se encuentra, por ejemplo, la recuperación mejorada de petróleo e hidrocarburos conocida como EOR o EHR, acrónimos de los términos en inglés *Enhanced Oil Recovery* o *Enhanced Hydrocarbons Recovery* [21, 22]. Esta técnica consiste en la inyección de CO₂ en formaciones geológicas que contengan hidrocarburos con el fin de desplazar estos hidrocarburos y, por consiguiente, aumentar la eficiencia de la extracción. Además, el CO₂ también puede utilizarse como fluido supercrítico [21, 22].

En cuanto a los procesos que transforman el CO₂ en otros productos de interés [20-22], estos pueden subdividirse a su vez en dos grupos:

- (i) Reacciones que requieren poca energía, en las que el C mantiene su estado de oxidación de +4 o disminuye en solo una unidad con la formación de un enlace C-C. Este tipo de reacciones tienen lugar por adición del CO₂ a otro reactivo, dando lugar, entre otros, a carbamatos, carbonatos, ureas, materiales poliméricos y carboxilatos.
- (ii) Reacciones que requieren un gran aporte de energía, que dan lugar a una reducción en el estado de oxidación del C de al menos dos unidades. Entre los productos obtenidos, se encontrarían los formiatos, el monóxido de carbono, el metanol y el CH₄.

La energía necesaria para que se den este tipo de reacciones puede ser suministrada por calor, electrones o irradiación dando lugar a procesos térmicos, electroquímicos o fotoquímicos [20], respectivamente. El aporte de energía es necesario para romper los enlaces de la molécula de CO₂ ya que se trata de una molécula bastante estable. En la Figura 1.8, se encuentra la energía libre de Gibbs para el CO₂ y algunos productos relacionados con este, siendo la variación de energía libre de Gibbs entre reactivos y productos la fuerza impulsora de la reacción.

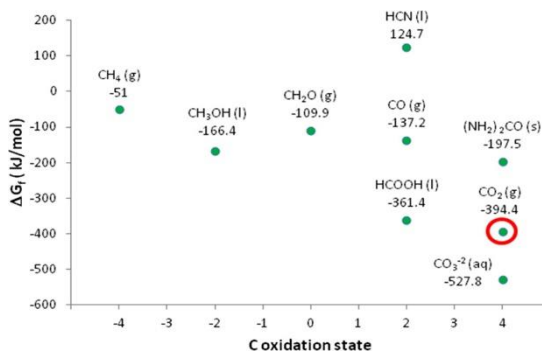


Figura 1.8. Variación de energía libre de Gibbs para la formación de compuestos C1 en función del estado de oxidación del C [21].

Actualmente, algunos de estos procesos se encuentran ya implantados a nivel industrial. Entre ellos, destaca la producción de urea por su nivel de producción y mayor consumo de CO₂ (Tabla 1.1). Este proceso se lleva a cabo por reacción entre el CO₂ y el amoníaco a temperaturas en torno a 185-190 °C y a presión entre 180-200 atm [20].

Tabla 1.1. Producción de compuestos a partir de CO₂ y CO₂ consumido [20].

Producto	Producción (toneladas/año)	CO ₂ utilizado (toneladas/año)
Urea	150.000.000	112.000.000
Metanol	100.000.000	2.000.000
Ácido salicílico	70.000	30.000
Carbonatos cíclicos	80.000	40.000

Además de estos procesos químicos para transformar el CO₂ en productos de interés, el CO₂ también puede ser fijado biológicamente. Una opción es el plantado de árboles que mediante el proceso natural de la fotosíntesis fijan el CO₂ atmosférico reduciendo así la concentración de este en la atmósfera [23, 24]. Otra alternativa es el uso del CO₂ para el crecimiento de microorganismos y, a partir de la biomasa generada, obtener productos de interés para la sociedad. Entre estos productos se encuentran biocombustibles como biodiésel, bioetanol, biodiésel y

biohidrógeno, suplementos alimenticios para animales y fertilizantes, colorantes, proteínas, lípidos, etc. [25, 26].

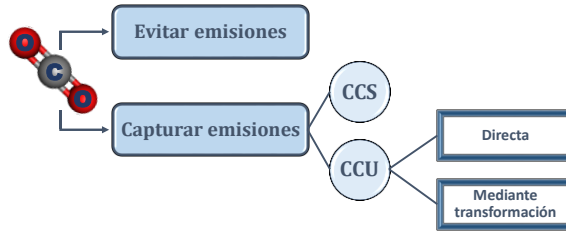


Figura 1.9. Estrategias para reducir emisiones de CO₂. *Carbon Capture and Storage* (CCS) y *Carbon Capture and Utilization* (CCU).

Teniendo en cuenta todo lo anteriormente expuesto, en la Figura 1.9 se recoge un resumen de las diferentes estrategias disponibles para la mitigación del cambio climático. Entre ellas, aquellas encaminadas al almacenamiento o utilización del CO₂ deben considerarse como una solución de transición a un sistema energético verdaderamente sostenible y, por tanto, deben ser tratadas como soluciones a corto-medio plazo. En concreto, los procesos que consideran la utilización del CO₂ ofrecen la posibilidad de crear un ciclo cerrado en el que se convierte constantemente “C utilizado” en “C utilizable” (Figura 1.10), permitiendo, mediante el uso de fuentes de energías renovables, el suministro de energía y productos de manera sostenible y limitando las emisiones de CO₂ a la atmósfera.

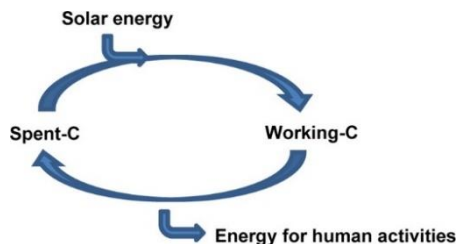


Figura 1.10. Ciclo de reutilización del C para reducir el uso de fuentes naturales de C y la contribución a las emisiones de CO₂ [21].

1.4. Metanación de CO₂

La metanación de CO₂ es una alternativa dentro de las estrategias de utilización que permite obtener CH₄ a través de la hidrogenación selectiva de CO₂. Para ello, es necesario el uso de H₂ procedente de energías renovables. De este modo, gracias a este proceso se obtiene un triple beneficio: (i) por un lado, se evita la emisión de un gas de efecto invernadero a la atmósfera como es el CO₂, (ii) además, permite obtener una fuente de energía como es el CH₄, la cual puede ser distribuida a través de infraestructuras ya existentes y, (iii) por último, ofrece una alternativa para el almacenamiento de energía procedente de fuentes renovables.

La metanación de CO₂ está englobada dentro de la tecnología conocida como *Power to Gas* o P2G (Figura 1.11). El P2G consiste en convertir el exceso de energía procedente de fuentes renovables en un gas, como H₂ o CH₄, que permita su almacenamiento [27, 28].

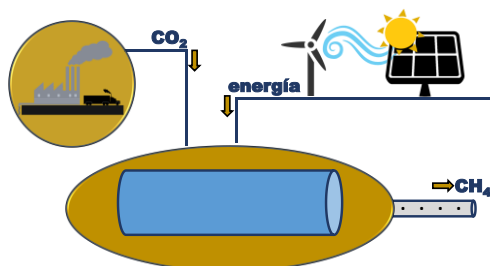


Figura 1.11. Ejemplo de tecnología de *Power to Gas* (P2G) para convertir el exceso de energía procedente de energía renovables en CH₄.

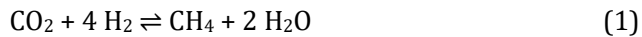
La reacción que hace posible esta obtención de CH₄ a partir de CO₂ es conocida como reacción de Sabatier, ya que fue descubierta por Paul Sabatier a principios del siglo XX [29], quien años después, en 1912, recibió el Premio Nobel en Química.

En los siguientes apartados se realiza un análisis de los aspectos termodinámicos de la reacción, así como una revisión de los catalizadores empleados para llevarla a cabo y del mecanismo responsable de la reacción. Por último, se hace referencia a los proyectos

existentes en la actualidad relacionados con la metanación de CO₂ y a la aplicación de la metanación en la mejora de biogás.

1.4.1. Termodinámica

La reacción de metanación de CO₂ (1) es una reacción altamente exotérmica y termodinámicamente favorable.



$$\Delta H_{298\text{K}} = -165,0 \text{ kJ/mol}$$

$$\Delta G_{298\text{K}} = -130,8 \text{ kJ/mol}$$

Otras posibles reacciones que pueden tener lugar en estas condiciones se encuentran en la Tabla 1.2 [30].

Tabla 1.2. Reacciones relacionadas con la metanación de CO₂ [30].

Reacción	$\Delta H_{298\text{K}}$ (kJ/mol)	
Metanación CO: $\text{CO} + 3 \text{H}_2 \rightleftharpoons \text{CH}_4 + \text{H}_2\text{O}$	-206,1	(2)
Reacción inversa al reformado de CH ₄ : $2 \text{CO} + 2 \text{H}_2 \rightleftharpoons \text{CH}_4 + \text{CO}_2$	-247,3	(3)
Reacción de Boudouard: $2 \text{CO} \rightleftharpoons \text{C} + \text{CO}_2$	-172,4	(4)
Reacción de <i>water-gas shift</i> : $\text{CO} + \text{H}_2\text{O} \rightleftharpoons \text{CO}_2 + \text{H}_2$	-41,2	(5)
Craqueo de CH ₄ : $\text{CH}_4 \rightleftharpoons 2 \text{H}_2 + \text{C}$	74,8	(6)
Reducción de CO: $\text{CO} + \text{H}_2 \rightleftharpoons \text{C} + \text{H}_2\text{O}$	-131,3	(7)
Reducción de CO ₂ : $\text{CO}_2 + 2 \text{H}_2 \rightleftharpoons \text{C} + \text{H}_2\text{O}$	-90,1	(8)
$n \text{CO} + (2n+1) \text{H}_2 \rightleftharpoons \text{C}_n\text{H}_{2n+2} + n \text{H}_2\text{O}$	-	(9)
$n \text{CO} + 2n \text{H}_2 \rightleftharpoons \text{C}_n\text{H}_{2n} + n \text{H}_2$	-	(10)

En bibliografía, existen estudios termodinámicos que permiten conocer la fracción molar de reactivos y productos involucrados en la reacción de metanación de CO_2 . Los resultados de un estudio de este tipo, considerando presión atmosférica y empleando el método de minimización de la energía libre de Gibbs se encuentran recogidos en la Figura 1.12 [30]. Como se observa, los productos mayoritarios a baja temperatura (200-250 °C) son CH_4 y H_2O , mientras que, cuando se eleva la temperatura por encima de 450 °C, el CO gana relevancia debido a la reacción inversa a la *water-gas shift* o RWGS, acrónimo del término en inglés *Reverse Water-Gas Shift* ($\text{CO}_2 + \text{H}_2 \rightleftharpoons \text{CO} + \text{H}_2\text{O}$). Conforme disminuye la fracción molar de los productos de la reacción de metanación de CO_2 (CH_4 y H_2O), aumentan las fracciones correspondientes a los reactivos (CO_2 e H_2). Además, los cálculos muestran que la deposición de C no es significativa [30].

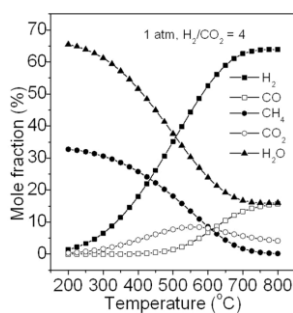


Figura 1.12. Fracciones molares de los compuestos que intervienen en la metanación de CO_2 en el equilibrio [30].

En cuanto a la influencia de la temperatura y la presión sobre la reacción de metanación de CO_2 , cabe esperar que, al tratarse de una reacción exotérmica, esté favorecida a baja temperatura y, como va acompañada por una reducción de volumen, un aumento de presión beneficie el desarrollo de la reacción. Estas premisas han sido corroboradas por estudios termodinámicos [30, 31]. En la Figura 1.13(a) se observa como la conversión de CO_2 disminuye conforme aumenta la temperatura y aumenta conforme lo hace la presión a temperaturas inferiores a 600 °C. Además, también se comprueba que el aumento de la presión favorece la selectividad a CH_4 (Figura 1.13(b)).

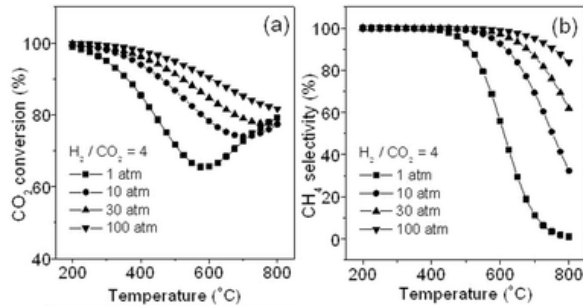


Figura 1.13. Efecto de la presión y la temperatura sobre la conversión de CO_2 (a) y la selectividad a CH_4 (b) en la metanación de CO_2 [30].

En la misma publicación [30], también se considera la posible influencia del ratio $\text{H}_2:\text{CO}_2$. Los resultados, mostrados en la Figura 1.14, muestran que la conversión de CO_2 y la selectividad a CH_4 dependen considerablemente del ratio $\text{H}_2:\text{CO}_2$ [30]. Generalmente, ratios $\text{H}_2:\text{CO}_2$ elevados dan lugar a valores altos de conversión de CO_2 y selectividad a CH_4 . Por el contrario, ratios $\text{H}_2:\text{CO}_2$ bajos producen una disminución acusada tanto en la conversión como en la selectividad.

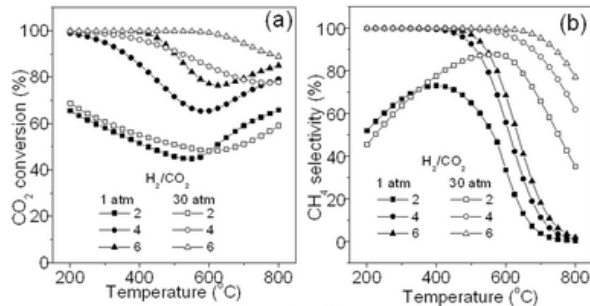


Figura 1.14. Efecto de la relación $\text{H}_2:\text{CO}_2$, la presión y la temperatura sobre la conversión de CO_2 (a) y la selectividad a CH_4 (b) en la metanación de CO_2 [30].

1.4.2. Catalizadores

La conversión de CO_2 a CH_4 es una reacción termodinámicamente favorable. Como se ha descrito en el apartado 1.4.1, una conversión completa de CO_2 con altos valores de selectividad a CH_4 es

termodinámicamente posible a baja temperatura. Sin embargo, esta reacción presenta limitaciones cinéticas. La conversión de la forma más oxidada del C (CO_2) en CH_4 requiere la cesión de ocho electrones (Figura 1.8). Además, una menor temperatura de reacción implica una menor velocidad de reacción. Por tanto, para superar estas limitaciones cinéticas y poder alcanzar valores aceptables de conversión y selectividad a CH_4 , evitando la formación de otros productos de reducción intermedia como CO o CH_3OH (Figura 1.8), es necesario el empleo de catalizadores.

Desde que la reacción de metanación fue descubierta por Paul Sabatier hace ya más de 100 años, numerosos catalizadores han sido desarrollados para llevar a cabo esta reacción [32-36]. Entre ellos, predomina el uso de metales de los grupos 8, 9 y 10 soportados. Yaccato *et al.* [37] utilizan técnicas *high-throughput* en las que consideran más de 500 formulaciones catalíticas potenciales para esta reacción y concluyen que los metales Ru, Rh y Ni favorecen la reacción de metanación. El Ru presenta los valores más elevados de productividad de CH_4 cuando se encuentra soportado sobre Al_2O_3 [38] y CeO_2 [39, 40] y se compara con otros metales como Rh, Ir, Pd, Pt, Co o Ni. Por otra parte, el Rh también presenta buenos resultados catalíticos [38, 39, 41, 42]. Seguido de estos dos metales atendiendo a rendimiento a CH_4 , se encuentra el Ni [40-42]. Basándose en estudios previos, Younas *et al.* [36] ordenan los metales utilizados en la reacción de metanación de CO_2 atendiendo a sus valores de conversión de CO_2 :

$\text{Ru} > \text{Rh} > \text{Ni} > \text{Fe} > \text{Co} > \text{Os} > \text{Pt} > \text{Ir} > \text{Mo} > \text{Pd} > \text{Ag} > \text{Au}$

y selectividad a CH_4 :

$\text{Pd} > \text{Pt} > \text{Ir} > \text{Ni} > \text{Rh} > \text{Co} > \text{Fe} > \text{Ru} > \text{Mo} > \text{Ag} > \text{Au}$

El empleo del Ni como metal activo en el presente trabajo se justifica por la clasificación anterior. Esta clasificación sitúa al Ni como el tercer metal con mayor conversión de CO_2 . Además, entre los que poseen elevada conversión de CO_2 , es el que mayor selectividad a CH_4 presenta. Por último, el bajo coste del Ni en comparación con los metales nobles [43] también es un parámetro a considerar para la posterior aplicación industrial de este tipo de catalizadores.

En la Tabla 1.3 se recogen los catalizadores más relevantes que han sido aplicados a la reacción de metanación de CO₂, así como sus resultados catalíticos y las condiciones de reacción empleadas. En los siguientes apartados, se detallan las variables que han demostrado tener una mayor influencia sobre la actividad catalítica del material final.

Tabla 1.3. Catalizadores para la metanación de CO₂. Resultados catalíticos y condiciones de reacción.

Catalizador	Conversión CO ₂ (%)	Selectividad CH ₄ (%)	Estabilidad (h)	T (°C)	P (KPa)	GHSV	Ref
20Ni/Al ₂ O ₃	82,4		-	350	101,3	9000 mL/(g _{cat} ·h)	[44]
20Co ₄ N/γ-Al ₂ O ₃	98	≥98	250	300	1500	10000 h ⁻¹	[45]
10Ni/CeO ₂	≈80	≈100	-	300	101,3	10000 h ⁻¹	[46]
5Ru/CeO ₂	83	99	-	300	-	7640 h ⁻¹	[47]
10Co/ZrO ₂	92,5	99,9	300	400	3000	3600 mL/(g _{cat} ·h)	[48]
5Ni-Ce _{0,5} Zr _{0,5} O ₂	80,5	-	150	350	101,3	43000 h ⁻¹	[49]
5Ni-Ce _{0,72} Zr _{0,28} O ₂	69,0	-					
5Ni _{0,5} Rh-Ce _{0,72} Zr _{0,28} O ₂	77,0	-					
0,5Ru/TiO ₂	≈20	≈85	-	350	-	56000 h ⁻¹	[50]
0,5Ru _{0,2} Na/TiO ₂	≈40	≈97					
Ru/TiO ₂	100	100	168	180	101,3	864 mL/(g _{cat} ·h)	[51]
NiMgO _x	70	99	100	300	101,3	40000 h ⁻¹	[52]
NiWMgO _x	86	≈100					
21Ni-HT(Mg,Al)	≈65	≈99	24	300	-	12000 h ⁻¹	[53]
21Ni _{0,4} La-HT(Mg,Al)	≈80	≈99					
10Ni/MSN	85	100	100	350	101,3	50000 mL/(g _{cat} ·h)	[54]
Co/KIT-6	48,9	100	-	280	101,3	22000 mL/(g _{cat} ·h)	[55]
14Ni/USY	65,5	94,2	10	400	101,3	43000 h ⁻¹	[56]

Catalizador	Conversión CO ₂ (%)	Selectividad CH ₄ (%)	Estabilidad (h)	T (°C)	P (KPa)	GHSV	Ref
5Ni/USY	24,7	61,4	10	400	101,3	43000 h ⁻¹	[56]
5Ni15Ce/USY	55	86,2					
10Ni10La ₂ O ₃ /Na-BETA	65	99	24	350	101,3	10000 h ⁻¹	[57]
12Ni/CNT	61,1	96,6	100	350	101,3	30000 mL/(g _{cat} ·h)	[58]
12Ni4,5Ce/CNT	83,8	99,8					
10Ni@MOF-5	47,2	≈100	100	280	101,3	2000 h ⁻¹	[59]
ZIF-67	52,5	99,2	11	270	-	72000 mL/(g _{cat} ·h)	[60]

1.4.2.1. Influencia del soporte

El tipo de soporte empleado en la preparación de catalizadores de metanación de CO_2 tiene una gran influencia sobre la actividad catalítica final. El soporte, además de afectar a la dispersión de la fase metálica y su reducibilidad, puede actuar como centro para la activación del CO_2 . Tada *et al.* [46] en su estudio consideran diferentes soportes (CeO_2 , Al_2O_3 , TiO_2 , MgO) para la preparación de catalizadores de Ni con un 10 % en peso. Como se observa en la Figura 1.15, el catalizador soportado sobre CeO_2 es el que presenta valores de conversión de CO_2 más elevados.

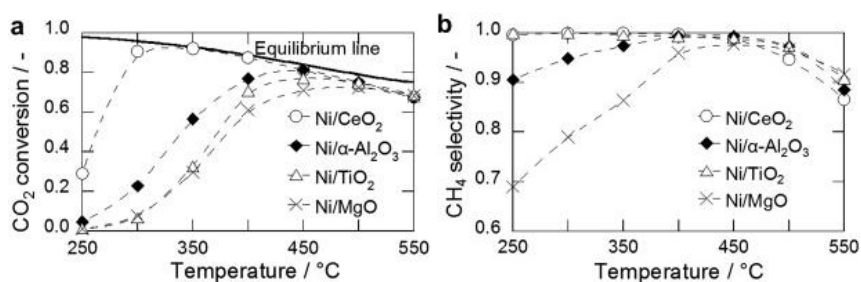


Figura 1.15. Conversión de CO_2 (a) y selectividad a CH_4 (b) de catalizadores de Ni soportado sobre diferentes óxidos en función de la temperatura, a presión atmosférica y 10000 h^{-1} [46].

Estudios similares han sido llevados a cabo por otros autores utilizando Ni [61] y Ru [47] y, también en estos, el catalizador más activo ha resultado ser el soportado sobre CeO_2 . En el caso de los catalizadores de Ni, se utiliza un porcentaje en peso del 10 % y la actividad disminuye según el orden: $\text{Ni/CeO}_2 > \text{Ni/SiO}_2 > \text{Ni/ZrO}_2 > \text{Ni/TiO}_2 \sim \text{Ni}/\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ [61]. En cuanto al estudio en el que se utilizan catalizadores de Ru, estos se preparan con un contenido metálico del 5 % en peso y los valores de conversión de CO_2 y selectividad a CH_4 , varían según el orden: $\text{Ru/CeO}_2 > \text{Ru/Al}_2\text{O}_3 > \text{Ru/MnO}_x > \text{Ru/ZnO}$ [47].

En estos estudios se destaca la alta capacidad de adsorción de CO_2 que presenta el catalizador soportado sobre CeO_2 [46, 47, 61], medida a partir de ensayos de TPD, y se comprueba que esta propiedad viene dada principalmente por el soporte [47]. Además, mediante TPR se

comprueba que tanto el Ni como el CeO₂ son reducidos ya que el consumo de H₂ es mayor que el que se consumiría solo para la reducción del Ni [46, 61]. La reducción del catalizador puede generar la formación de vacantes de oxígeno en el soporte que actuarían como centros de activación del CO₂ [47].

Otro óxido que también ha sido empleado como soporte en la preparación de catalizadores para metanación de CO₂ es el ZrO₂ [61]. Este soporte es el segundo que más CO₂ adsorbe (39 μmol CO₂/g_{cat}) en el estudio realizado por Le *et al.* [61] y el tercero que mejores resultados catalíticos ofrece. La utilización de este ZrO₂ para la preparación de catalizadores ha sido destacada por otros autores [48, 62]. En concreto, catalizadores de Co sobre este material presentan mayor conversión de CO₂ y selectividad a CH₄ que catalizadores soportados sobre SiO₂, Al₂O₃, SiC, TiO₂ y carbón activado [48]. Además, este catalizador presenta mayor estabilidad que el soportado sobre Al₂O₃ (Figura 1.16) [48].

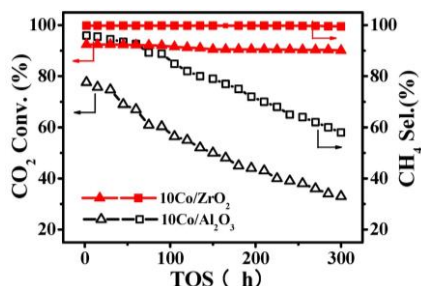


Figura 1.16. Estabilidad de catalizadores de Co soportado sobre diferentes óxidos a 400 °C, presión de 3 MPa y 4600 mL/(g_{cat}·h) [48].

Ocampo *et al.* [63] utilizaron por primera vez óxidos mixtos de Ce y Zr para la síntesis de catalizadores para la metanación de CO₂. En un estudio posterior [49], optimizaron la composición del soporte obteniendo valores de conversión más elevados para el óxido Ce_{0,5}Zr_{0,5}O₂. En concreto, los valores de conversión de CO₂ a 350 °C fueron de 69,0, 71,9 y 80,5 % para los catalizadores soportados sobre Ce_{0,72}Zr_{0,28}O₂, Ce_{0,14}Zr_{0,86}O₂ y Ce_{0,5}Zr_{0,5}O₂, respectivamente.

Otros tipos de soporte empleados en la reacción de metanación de CO_2 son las hidrotalcitas [64-67]. He *et al.* [65] comparan un catalizador derivado de hidrotalcita con otros preparado por impregnación, uno con el mismo tamaño de partícula de Ni que el primero y otro con el mismo contenido metálico. Los resultados muestran que el catalizador derivado de la hidrotalcita presenta valores más elevados de conversión y selectividad a CH_4 (Figura 1.17). Este catalizador presenta una distribución de tamaños de Ni estrecha con un tamaño medio de 4,0 nm y centros básicos que facilitarían la activación de CO_2 .

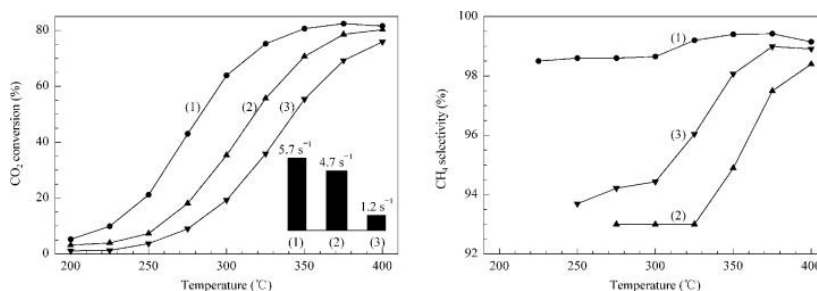


Figura 1.17. Conversión de CO_2 (a) y selectividad a CH_4 (b) de catalizadores de Ni soportado Al_2O_3 derivado de hidrotalcita (1) y preparado por impregnación con el mismo tamaño de partícula de Ni que el anterior (2) y con la misma carga metálica (3) en función de la temperatura, a presión atmosférica y $75000 \text{ mL}/(\text{g}_{\text{cat}}\cdot\text{h})$ [65].

Por otro lado, materiales mesoporosos estructurados, cuya principal característica es su elevada área, también han sido empleados como soporte para la metanación de CO_2 . El empleo de la sílice mesoporosa KIT-6 para la preparación de catalizadores soportados de Co es la primera referencia del uso de este tipo de materiales [55]. Con este tipo de catalizadores, los valores de conversión de CO_2 y selectividad a CH_4 a $280 \text{ }^\circ\text{C}$ son 48,9 y 100 %, respectivamente. En otros estudios se han utilizado otras sílices mesoporosas, como SBA-15 [68], MCM-41 [68, 69] y MSN [69].

Las zeolitas son frecuentemente comparadas con los soportes anteriores (Figura 1.18) ya que también presentan un área elevada [68, 69]. En bibliografía, existen estudios sobre la influencia que tienen variables como la introducción de diferentes cationes de compensación

[70], la variación de la relación Si/Al [71, 72] o la propia estructura [57, 71, 72] en la reacción de metanación de CO_2 .

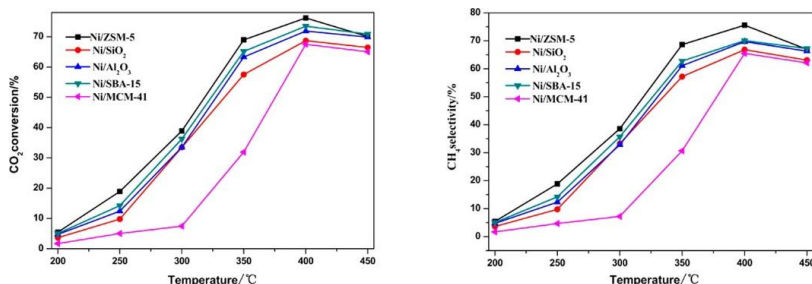


Figura 1.18. Conversión de CO_2 (a) y selectividad a CH_4 (b) de catalizadores de Ni soportado sobre diferentes óxidos, materiales mesoporosos y microporosos en función de la temperatura, a presión atmosférica y 2400 h^{-1} [68].

Por último, en relación con el uso de soportes de elevada superficie específica, existen algunas referencias del empleo de MOFs, acrónimo del término en inglés *Metal-Organic Frameworks*, para la metanación de CO_2 [59, 60]. Zhen *et al.* [59] reportan que el catalizador 10Ni@MOF-5 es estable a $280 \text{ }^\circ\text{C}$ durante 80 h, manteniendo una conversión de CO_2 por encima de 47,2 % con una selectividad a CH_4 de prácticamente el 100 %. Sin embargo, este material se descompone por encima de los $400 \text{ }^\circ\text{C}$, limitando su aplicación a temperaturas elevadas. Por esta razón, en este estudio no se presentan resultados catalíticos por encima de $320 \text{ }^\circ\text{C}$.

1.4.2.2. Influencia del contenido metálico

La influencia del contenido de Ni y Ru ha sido estudiada en catalizadores basados en Al_2O_3 . En el caso del Ni, se consideran contenidos entre un 10 y un 25 % en peso [44], mientras que para el Ru se preparan catalizadores entre 0,1 y 5 % en peso [73]. En estos estudios, se concluye que los catalizadores con un 20 % en peso de Ni y un 5 % en peso de Ru son los que presentan mayores actividades.

Razzaq *et al.* [45] también utilizan Al_2O_3 para preparar catalizadores de Co para la metanación de CO_2 . En concreto, preparan catalizadores soportados de nitruro de cobalto (Co_4N) y catalizadores de óxido de Co

que utilizan como referencia. El primer tipo de catalizadores se obtiene mediante reacción con un flujo de NH_3 aumentando la temperatura hasta $700\text{ }^\circ\text{C}$, mientras que los materiales de referencia se preparan por impregnación. Comparando estos dos materiales, concluyen que los catalizadores de Co_4N presentan mayor actividad y, variando el contenido de Co entre un 10 y un 30 % en peso, determinan que el catalizador $20\text{Co}_4\text{N}/\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ es el que presenta mayor actividad catalítica. En concreto, la conversión de CO_2 alcanzada con el catalizador $20\text{Co}_4\text{N}/\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ se sitúa en torno a 90 % a $300\text{ }^\circ\text{C}$, mientras que para el catalizador de referencia con igual carga metálica la conversión baja hasta un 60 % aproximadamente y para el catalizador $10\text{Co}_4\text{N}/\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ se aproxima al 80 %.

Por otro lado, el contenido de Ni ha sido también optimizado para otros soportes como la zeolita USY [56] y las nanopartículas de sílice mesoporosa (MSN, acrónimo del término en inglés *mesoporous silica nanoparticles*) [54]. Para el primer material, la conversión de CO_2 aumenta conforme lo hace el contenido de Ni desde un 2 a un 14 % en peso debido a un aumento de las especies metálicas de Ni tras la reducción [56]. En el caso del soporte MSN, la actividad disminuye según el orden: $10\text{Ni}/\text{MSN} \approx 5\text{Ni}/\text{MSN} > 3\text{Ni}/\text{MSN} > 1\text{Ni}/\text{MSN}$. El aumento de la carga de Ni se observó que producía una disminución en la cristalinidad, el área y los centros básicos del material final [54].

La variación del contenido metálico generalmente provoca cambios en el grado de dispersión del metal. De este modo, cargas metálicas bajas darán lugar a una dispersión elevada, llegando a alcanzar incluso dispersiones atómicas, mientras que el empleo de contenidos metálicos elevados dará lugar a catalizadores con nanopartículas o clústeres metálicos de mayor tamaño. La presencia del metal en forma de átomos dispersos o como nanopartículas, ha demostrado tener un efecto importante sobre la actividad final de los catalizadores con Rh [74, 75], Ru [73], Ni [76] y Pd [77]. Los resultados muestran que la productividad de CH_4 es mayor en catalizadores con mayor carga metálica y, por tanto, mayor presencia de nanopartículas, mientras que aquellos con contenido metálico bajo y que presentan una dispersión atómica producen principalmente CO (Figura 1.19).

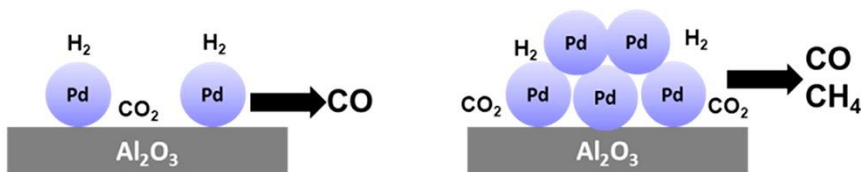


Figura 1.19. Influencia del tamaño de partícula de Pd en la formación de productos en la metanación de CO_2 [77].

Esta tendencia se refleja en cambios de selectividad entre CO y CH_4 . Como muestra la Figura 1.20, para catalizadores de Ni sobre SiO_2 , con el catalizador con mayor carga metálica (10 % en peso) se obtiene una mayor selectividad a CH_4 para el mismo valor de conversión ($\approx 10\%$) y temperatura ($350\text{ }^\circ\text{C}$). Una posible explicación es el diferente entorno que presenta el metal cuando está dispersado atómicamente o cuando está formando nanopartículas o clústeres. En la segunda configuración, el metal estará rodeado por otros centros metálicos, activos para la disociación de H_2 y que, también adsorben el CO con fuerza. Estas condiciones permiten la hidrogenación secuencial del CO o la hidrogenación directa del CO_2 para producir CH_4 . Por otra parte, los átomos de metal aislados adsorben el CO más débilmente y la producción de H atómico en su entorno es menor, dificultando así la hidrogenación del CO y CO_2 [75].

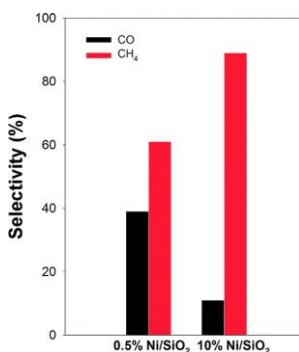


Figura 1.20. Comparación de la selectividad a los productos obtenidos en la metanación de CO_2 con catalizadores de Ni/ SiO_2 con diferentes porcentaje en peso a $350\text{ }^\circ\text{C}$ y una conversión de CO_2 del $\approx 10\%$ a $350\text{ }^\circ\text{C}$ y presión atmosférica [76].

1.4.2.3. Influencia del método de preparación

Tras haber seleccionado el soporte y el metal a emplear, la elección del método para incorporar el metal al soporte, así como la síntesis del soporte en el caso de que este no sea comercial también pueden afectar considerablemente a la actividad final del material. Pan *et al.* [78] prepararon catalizadores de Ni sobre óxidos mixtos de Ce y Zr utilizando tres métodos diferentes para incorporar el metal: impregnación, deposición-precipitación y combustión en urea. Entre ellos, como se muestra en la Figura 1.21, con el que se obtuvo el catalizador con mayor actividad fue el de impregnación, que contaba con una mayor superficie metálica y más vacantes de oxígeno y cantidad de centros básicos.

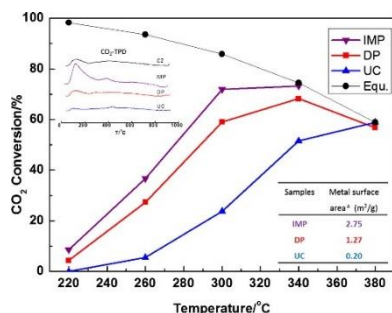


Figura 1.21. Conversión de CO₂ de catalizadores de Ni soportado sobre óxido de Ce y Zr en los que el Ni se introduce por impregnación (IMP), deposición-precipitación (DP) o combustión en urea (UC) en función de la temperatura, a presión de 3,0 MPa y 20000 h⁻¹ [78].

Otros métodos que implican el empleo de microondas [79], plasma de descarga de barrera dieléctrica (DBD, acrónimo del término en inglés *dielectric barrier discharge*) [80] o ultrasonidos [81] han sido empleados para la preparación de catalizadores de Ni para la metanación de CO₂. Por ejemplo, la utilización del tratamiento de plasma DBD en lugar de una calcinación convencional permite obtener catalizadores con mayor actividad catalítica [80]. Este buen comportamiento se debe a que con el tratamiento de plasma DBD se obtienen catalizadores con mayor dispersión de Ni, mayor grado de reducción del NiO y mayor capacidad de adsorción de CO₂ [80].

Por otro lado, Abe *et al.* [51] reportan la utilización de un método denominado *barrel-sputtering* que permite obtener nanopartículas de Ru altamente dispersas con un tamaño medio de 2,5 nm sobre TiO₂. El catalizador resultante posee excelentes propiedades catalíticas alcanzando 100 % de rendimiento a CH₄ a 160 °C.

En cuanto al método de preparación del soporte, para la síntesis del óxido de Ce y Zr, el método por evaporación de amoníaco es con el que se obtiene el catalizador con mayor conversión de CO₂ [82]. Los otros métodos considerados en este estudio son impregnación y deposición-precipitación utilizando urea o hidróxido de amonio. En el catalizador obtenido mediante evaporación de amoníaco algunas especies de Ni son incorporadas al CeO₂, resultando en el desequilibrio de la carga del CeO₂ y, por tanto, en la generación de vacantes de oxígeno. Además, entre todos los catalizadores estudiados, este catalizador presenta el mayor número de centros reducibles por debajo de 450 °C.

Variaciones sobre el mismo método de preparación también puede dar lugar a catalizadores con diferencias de actividad. Zhao *et al.* [83] preparan catalizadores mediante combustión variando el medio en el que realizan la combustión y comparan la actividad de estos con la de un catalizador de referencia preparado por impregnación. Entre los medios utilizados (etanol, n-propanol, urea, glicol y glicerol), el catalizador preparado con urea es el que posee una mayor actividad catalítica en la metanación de CO₂ (Figura 1.22). El empleo de este catalizador permite obtener conversiones de CO₂ del 60 % a 300 °C, mientras que si la urea se sustituye por n-propanol la conversión, en las mismas condiciones de reacción, disminuye por debajo de un 13 % (Figura 1.22). El catalizador preparado con urea presenta propiedades fisicoquímicas que explican su mayor actividad como elevada reducibilidad y dispersión del Ni incorporado, así como excelente capacidad de adsorción de CO₂.

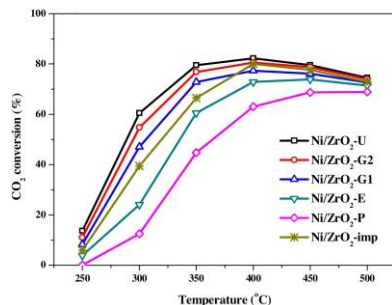


Figura 1.22. Conversión de CO₂ de catalizadores de Ni soportado sobre ZrO₂ sintetizado por impregnación (imp) o por combustión en urea (U), glicerol (G2), glicol (G1), etanol (E) o n-propanol (P) en función de la temperatura, a presión atmosférica y 48000 mL/(g_{cat}·h) [83].

1.4.2.4. Empleo de promotores

La adición de promotores para aumentar la eficiencia catalítica ha sido ampliamente estudiada para la reacción de metanación de CO₂. Rahmani *et al.* [84] hacen un barrido de posibles promotores para catalizadores de Ni soportado sobre Al₂O₃. En concreto, consideran el empleo de Ce, La, Mn y Zr al 2 % en peso y obtienen que solo con la adición de Ce aumenta la conversión de CO₂. Destacan que la incorporación de Ce tiene una influencia positiva sobre la dispersión del Ni y modifica la estructura electrónica del Ni [84]. Además, el CeO₂ tras la reducción puede contener vacantes de oxígeno en su estructura [84].

El Ce también ha sido utilizado como promotor en catalizadores con otro tipo de soportes como nanotubos de carbono [58] o zeolitas [85]. En el caso de los primeros, como se observa en la Figura 1.23, la adición de Ce produce un gran aumento en la conversión de CO₂. A 350 °C, la conversión de CO₂ aumenta en torno a un 20 %, desde 61,1 a 83,8 %. El mejor comportamiento observado mediante la incorporación de Ce se atribuye al aumento de especies de Ni fácilmente reducibles y una mejora de la dispersión del Ni [58].

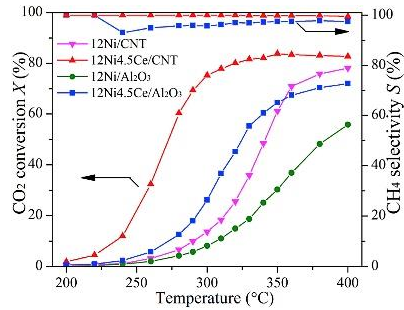


Figura 1.23. Conversión de CO₂ y selectividad a CH₄ de catalizadores de Ni soportado sobre nanotubos de C (CNT) y Al₂O₃ en función de la temperatura, a presión atmosférica y 30000 mL/(g_{cat}·h). Efecto promotor del Ce [58].

Otro elemento utilizado como promotor en la metanación de CO₂ es el La. Wierzbicki *et al.* [86] reportan que la adición de La con un 2 y 4 % en peso a catalizadores derivados de hidrotalcita produce una mejora en la conversión de CO₂. Sin embargo, cuando el La se añade al 1 % en peso se observa una disminución en la conversión de CO₂. Estos resultados catalíticos son coherentes con la basicidad total de estos materiales y se explican porque la incorporación de La produce cambios en la basicidad del material como consecuencia de dos procesos contrarios: por un lado, el bloqueo de los centros básicos de la hidrotalcita y, por otro, la introducción de centros básicos nuevos relacionados con el La. De este modo, la adición de un 1 % en peso de La produce una disminución en los centros básicos de la hidrotalcita que no es compensada por la baja incorporación de centros por parte del La, mientras que, aumentando la cantidad de La incorporado, el efecto total de los dos procesos es positivo, aumentando la basicidad total del material. En concreto, la incorporación de La conlleva el incremento de los centros de fortaleza media, los cuales fomentan la metanación de CO₂. Además, la adición de La produce una disminución de la interacción del Ni con el soporte, favoreciendo así su reducibilidad.

En un estudio posterior [53], se confirma la relación directa que existe entre la generación de centros básicos de fortaleza media y la conversión de CO₂. Además, el método por el que se lleva a cabo la introducción del La también tiene influencia sobre los resultados

catalíticos, siendo el método con el que se obtienen mejores resultados el intercambio iónico (Figura 1.24) [53].

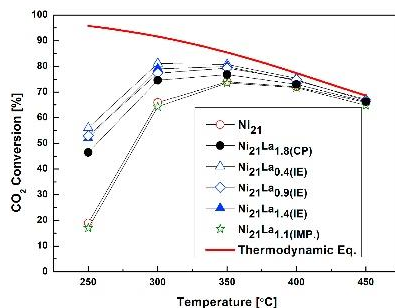


Figura 1.24. Conversión de CO₂ de catalizadores de Ni derivados de hidrotalcita en función de la temperatura y 12000 h⁻¹. Efecto promotor del La [53].

Por otro lado, la adición de La también ha sido estudiada para catalizadores de Ni soportado sobre zeolita beta [57]. El incremento del porcentaje en peso de La₂O₃ hasta un 10 % produce un aumento en la conversión de CO₂. Sin embargo, con la introducción de un 15 % en peso no se obtiene mejora. En este caso, la incorporación de La produce una disminución en el tamaño de partícula del Ni desde 20,1 nm para el catalizador de referencia hasta 8,7 nm para el catalizador con un 10 % en peso de La₂O₃. Además, para el catalizador con La también se observa una mayor reducibilidad y un incremento en el número de centros básicos de fortaleza débil y media.

Yan *et al.* [52] realizan también un barrido de elementos que puedan aumentar la actividad de sus catalizadores de Ni y MgO. Los elementos considerados en este estudio son: W, Mo, Fe, Mn, Co y Cu. Entre ellos, solo mediante el empleo de W y Co se consiguen mayores conversiones de CO₂ (Figura 1.25). En concreto, a 300 °C, se consiguen conversiones de 86 y 74 % con la adición de W y Co, respectivamente, frente al 70 % que se obtiene para el material de referencia. En cuanto a los resultados de los otros elementos, el catalizador con Cu presenta un comportamiento diferente al resto ya que presenta una mayor actividad para la reacción RWGS y la adición de Mo, Mn y Fe provoca una

disminución en la conversión de CO_2 , mucho más acusada en los dos últimos casos.

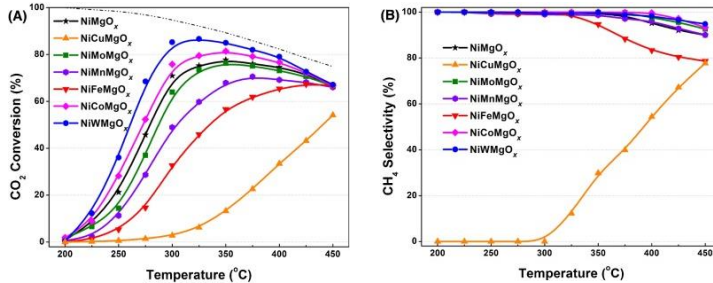


Figura 1.25. Conversión de CO_2 (a) y selectividad a CH_4 (b) de catalizadores de NiMgO_x en función de la temperatura, a presión atmosférica y 40000 h^{-1} . Efecto de la adición de diferentes elementos [52].

Entre los elementos empleados como promotores en la metanación de CO_2 , destaca el uso de elementos alcalinos y alcalinotérreos. Petala *et al.* [50] obtienen que la adición de Li, Na, K y Cs producen un aumento considerable de la actividad catalítica en catalizadores de Ru al 0,5 % en peso sobre TiO_2 . En concreto, la actividad varía según el orden: $\text{Li} \sim \text{K} < \text{Cs} < \text{Na}$, obteniéndose con el catalizador con Na una actividad tres veces superior a la del catalizador de referencia. En el mismo estudio, sin embargo, utilizando un catalizador similar pero con un contenido de Ru mayor (5 %), la incorporación de Na no afecta prácticamente a los resultados catalíticos del material.

Los elementos del grupo I utilizados en el estudio anterior y los elementos del grupo II: Mg, Ca y Ba, han sido considerados para aumentar la actividad de catalizadores soportados sobre la zeolita USY [70]. Los resultados muestran variaciones de actividad según el orden: $\text{Cs}^+ > \text{Na}^+ > \text{Li}^+ > \text{K}^+ > \text{H}^+$ y $\text{Mg}^{2+} > \text{Ca}^{2+} > \text{Ba}^{2+}$. En los distintos catalizadores no se observan diferencias relevantes en cuanto a la reducibilidad del Ni y las propiedades texturales. Por tanto, las diferencias de actividad observadas se atribuyen al aumento de la capacidad de adsorción de CO_2 y la basicidad de la red.

El K también tiene un efecto positivo sobre los catalizadores derivados de hidrotalcita, aumentando tanto la conversión de CO_2 como

la selectividad a CH_4 (Figura 1.26) [65]. Estos resultados se atribuyen a la presencia de centros básicos fuertes que favorecen la activación del CO_2 .

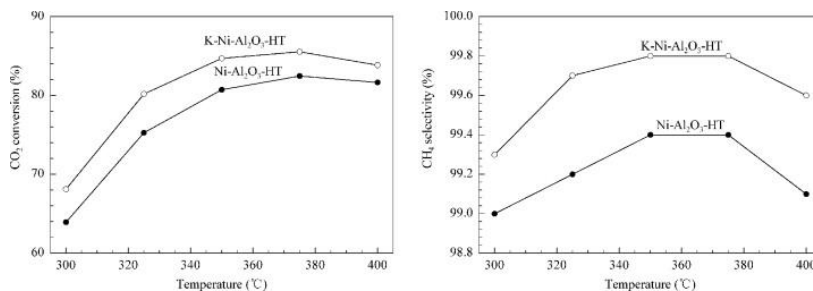


Figura 1.26. Conversión de CO_2 (a) y selectividad a CH_4 (b) de catalizadores de Ni derivados de hidrotalcita en función de la temperatura, a presión atmosférica y $75000 \text{ mL}/(\text{g}_{\text{cat}}\cdot\text{h})$. Efecto promotor del K [65].

Por último, los metales nobles como Ru, Rh, Pd o Pt también pueden tener un efecto promotor sobre la metanación de CO_2 [49, 87]. Ocampo *et al.* [49] observan que la adición de metales nobles (Ru, Rh) a catalizadores de Ni sobre óxidos mixtos de Ce y Zr provoca una mayor dispersión del Ni y reducibilidad del soporte. Estas diferencias repercuten de forma positiva tanto en la actividad como en el tiempo de vida del catalizador. En concreto, la conversión de CO_2 alcanza, a 350 °C , un 77,0 y 74,3 %, utilizando los catalizadores con Rh y Ru, respectivamente, siendo el valor de referencia 69,0 %. En cuanto a la estabilidad, es también mayor en el caso del catalizador que contiene Rh (Figura 1.27).

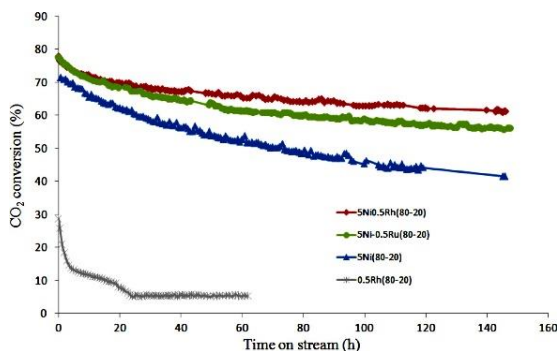


Figura 1.27. Estabilidad de catalizadores de Ni soportado sobre $\text{Ce}_{0,72}\text{Zr}_{0,28}\text{O}_2$ sin promotor, con un 0,5 % en peso de Ru y con un 0,5 % en peso de Rh a 300 °C, presión atmosférica y 43000 h^{-1} [49].

1.4.3. Mecanismo de reacción

El estudio de los intermedios de reacción formados durante la metanación de CO_2 y las relaciones entre ellos permite establecer el mecanismo de reacción. Este tipo de estudios resulta imprescindible para el diseño racional de formulaciones catalíticas activas. En bibliografía, se pueden encontrar revisiones bibliográficas sobre los estudios mecanísticos disponibles [32-36, 88].

A modo de resumen, se puede destacar que, aunque la metanación de CO_2 *a priori* puede resultar una reacción sencilla, no existe consenso sobre su mecanismo y, por esta razón, es un campo actual de investigación. Los estudios sobre el mecanismo de reacción de la metanación de CO_2 se suelen dividir en dos grupos: aquellos que no consideran el CO como el principal intermedio de reacción y los que sí. En el primero, la activación del CO_2 tiene lugar por vía asociativa, dando lugar a intermedios como carbonatos y formiatos, mientras que, en el segundo, el CO_2 se disocia dando lugar a CO (Figura 1.28).

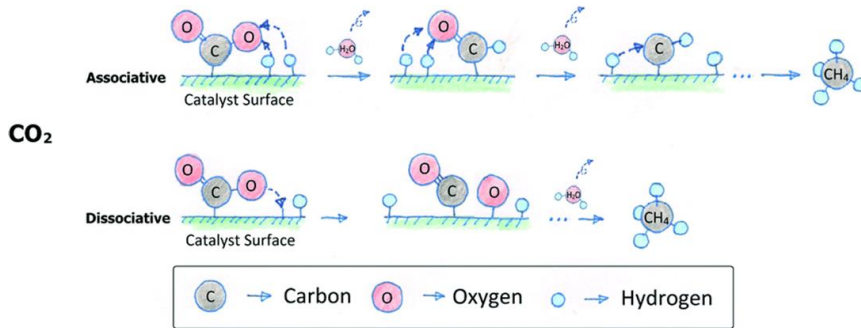


Figura 1.28. Representación esquemática de los mecanismos de reacción de CO_2 [88].

La falta de consenso entre los diferentes estudios puede explicarse por la variabilidad que presentan los catalizadores en cuanto a sus propiedades fisicoquímicas y las diferentes condiciones experimentales empleadas. Este tipo de estudios han sido analizados con mayor detalle en el Capítulo 8.

1.4.4. Plantas piloto y proyectos

La metanación de CO_2 ha sido también estudiada a nivel de planta piloto. El primer ejemplo de planta piloto para la metanación de CO_2 nace en Japón en 1996 por parte de la Universidad de Tohoku y la sociedad Hitachi Zosen [89, 90]. Fue finalmente construida en 2003 en el Tohoku Institute of Technology con una producción de $0,1 \text{ Nm}^3/\text{h}$ y la componen un electrolizador de agua de mar y un sistema de metanación de CO_2 [90]. Desde entonces, se han desarrollado otros proyectos, la mayoría de ellos a partir de 2009 [89]. Estos proyectos se encuentran detallados en diferentes publicaciones [89, 91].

Entre ellos, destaca la planta de e-gas de Audi en Werlte (Alemania) por ser la mayor planta industrial a nivel mundial de producción de gas natural sintético. Se encuentra en operación desde junio de 2013 y está constituida por tres electrolizadores y la unidad de metanación, que utiliza CO_2 procedente de una planta de biogás cercana (Figura 1.29) y un catalizador suministrado por Clariant. La máxima capacidad de la planta es $325 \text{ Nm}^3/\text{h}$, sin embargo, está previsto que la producción anual

sea de 1000 toneladas/año por la limitación en la disponibilidad de energía renovable para la producción de H_2 [92].

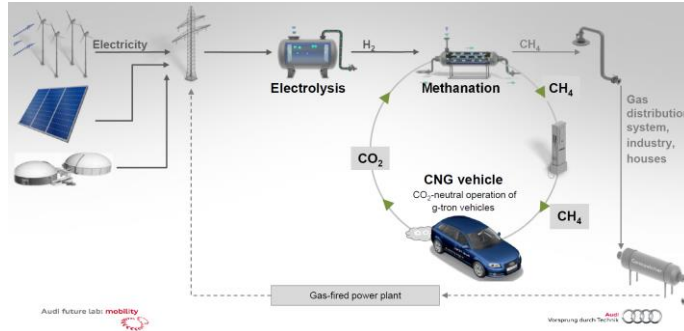


Figura 1.29. Esquema de la planta de e-gas de Audi [92].

1.4.5. Mejora de biogás

La metanación de CO_2 puede ser empleada para la mejora de biogás mediante el aumento de su contenido en CH_4 . El biogás es considerado actualmente como una fuente de energía renovable que se obtiene a partir de la digestión anaerobia de residuos orgánicos [93-95]. Está compuesto principalmente por CH_4 (40-75 %) y CO_2 (25-55 %) [95], variando la concentración de estos compuestos según el tipo de residuo empleado como material de partida y las condiciones de operación durante la digestión. Además de CH_4 y CO_2 , el biogás puede contener otros compuestos como sulfuro de hidrógeno, agua, amoníaco, hidrógeno, nitrógeno y oxígeno [93-95].

Entre estos compuestos, solo el CH_4 aporta valor al biogás mientras que el resto de compuestos son considerados impurezas que son eliminadas mediante diferentes procesos [93, 95, 96]. El contenido energético del biogás depende de su concentración en CH_4 . De este modo, cuanto mayor sea la concentración de CH_4 y menor la del resto de compuestos, mayor será el poder calorífico del biogás [96]. En este sentido se enfoca la aplicación de la metanación de CO_2 para la mejora de biogás. Mediante la conversión del CO_2 contenido en el biogás en CH_4 , se aumenta el contenido energético del biogás y, por tanto, su valor.

Además, permite reducir las emisiones de CO₂ asociadas a la obtención del biogás.

Como se ha comentado en el apartado 1.4.1, es posible termodinámicamente obtener una conversión de CO₂ del 100 %. Sin embargo, el desarrollo de formulaciones catalíticas que permitan alcanzar estos niveles de actividad y que, además, sean capaces de mantenerlos durante tiempos de operación largos constituye aún un reto. Por otro lado, la presencia de ciertas impurezas contenidas en el biogás (compuestos de azufre y nitrógeno, fundamentalmente) pueden afectar negativamente a su actividad y estabilidad, siendo importante desarrollar formulaciones mejoradas, de mayor resistencia.

1.5. Referencias

[1] The Global Risk Report 2018 14th Edition, World Economic Forum.

[2] United Nations. Agenda 2030. <https://www.un.org/sustainabledevelopment/es/> (07/07/2019).

[3] Global Warming of 1.5 °C, Intergovernmental Panel on Climate Change, 2018.

[4] Fifth Assessment Report (AR5), Intergovernmental Panel on Climate Change, 2014.

[5] NASA's Goddard Institute for Space Studies. <https://climate.nasa.gov/vital-signs/global-temperature/> (20/05/2019).

[6] Fossil CO₂ and GHG emissions of all world countries, Publications Office of the European Union, 2017.

[7] Fossil CO₂ emissions of all world countries, Publications Office of the European Union, 2018.

[8] Earth System Research Laboratory. <https://www.esrl.noaa.gov/gmd/ccgg/trends/full.html> (20/05/2019).

[9] United Nations Framework Convention on Climate Change. <https://unfccc.int/resource/bigpicture/> (22/05/2019).

[10] The Kyoto Protocol. United Nations Framework Convention on Climate Change. <https://unfccc.int/process/the-kyoto-protocol> (25/05/2019).

[11] The Paris Agreement. United Nations Framework Convention on Climate Change. <https://unfccc.int/process-and-meetings/the-paris-agreement/the-paris-agreement> (25/05/2019).

[12] Ministerio para la Transición Ecológica. Gobierno de España. https://www.miteco.gob.es/es/ceneam/recursos/mini-portales-tematicos/Cclimatico/informe_ipcc.aspx (22/05/2019).

[13] 350.org. <https://350.org/> (22/05/2019).

[14] C40. <https://www.c40.org/> (22/05/2019).

[15] FridaysForFuture. <https://www.fridaysforfuture.org/about> (22/05/2019).

[16] M.D. Aminu, S.A. Nabavi, C.A. Rochelle, V. Manovic, A review of developments in carbon dioxide storage, *Applied Energy*, 208 (2017) 1389-1419.

[17] S. L'Orange Seigo, S. Dohle, M. Siegrist, Public perception of carbon capture and storage (CCS): A review, *Renewable and Sustainable Energy Reviews*, 38 (2014) 848-863.

[18] H. Yang, Z. Xu, M. Fan, R. Gupta, R.B. Slimane, A.E. Bland, I. Wright, Progress in carbon dioxide separation and capture: A review, *Journal of Environmental Sciences*, 20 (2008) 14-27.

[19] Q. Wang, J. Luo, Z. Zhong, A. Borgna, CO₂ capture by solid adsorbents and their applications: current status and new trends, *Energy & Environmental Science*, 4 (2011) 42-55.

[20] E. Alper, O. Yuksel Orhan, CO₂ utilization: Developments in conversion processes, *Petroleum*, 3 (2017) 109-126.

[21] M. Aresta, A. Dibenedetto, A. Angelini, Catalysis for the Valorization of Exhaust Carbon: from CO₂ to Chemicals, Materials, and Fuels. Technological Use of CO₂, *Chemical Reviews*, 114 (2014) 1709-1742.

[22] M. Peters, B. Koehler, W. Kuckshinrichs, W. Leitner, P. Markewitz, T.E. Müller, Chemical technologies for exploiting and

recycling carbon dioxide into the value chain, *ChemSusChem*, 4 (2011) 1216-1240.

[23] J.G. Canadell, M.R. Raupach, Managing Forests for Climate Change Mitigation, *Science*, 320 (2008) 1456.

[24] R.J. Zomer, A. Trabucco, D.A. Bossio, L.V. Verchot, Climate change mitigation: A spatial analysis of global land suitability for clean development mechanism afforestation and reforestation, *Agriculture, Ecosystems & Environment*, 126 (2008) 67-80.

[25] F.G. Acién Fernández, C.V. González-López, J.M. Fernández Sevilla, E. Molina Grima, Conversion of CO₂ into biomass by microalgae: how realistic a contribution may it be to significant CO₂ removal?, *Applied Microbiology and Biotechnology*, 96 (2012) 577-586.

[26] K. Skjånes, P. Lindblad, J. Muller, BioCO₂ – A multidisciplinary, biological approach using solar energy to capture CO₂ while producing H₂ and high value products, *Biomolecular Engineering*, 24 (2007) 405-413.

[27] G. Gahleitner, Hydrogen from renewable electricity: An international review of power-to-gas pilot plants for stationary applications, *International Journal of Hydrogen Energy*, 38 (2013) 2039-2061.

[28] M. Götz, J. Lefebvre, F. Mörs, A. McDaniel Koch, F. Graf, S. Bajohr, R. Reimert, T. Kolb, Renewable Power-to-Gas: A technological and economic review, *Renewable Energy*, 85 (2016) 1371-1390.

[29] P. Sabatier, J. Senderens, Direct hydrogenation of oxides of carbon in presence of various finely divided metals, *CR Acad Sci*, 134 (1902) 689-691.

[30] J. Gao, Y. Wang, Y. Ping, D. Hu, G. Xu, F. Gu, F. Su, A thermodynamic analysis of methanation reactions of carbon oxides for the production of synthetic natural gas, *RSC Advances*, 2 (2012) 2358-2368.

[31] S. Sahebdehfar, M. Takht Ravanchi, Carbon dioxide utilization for methane production: A thermodynamic analysis, *Journal of Petroleum Science and Engineering*, 134 (2015) 14-22.

[32] M.A.A. Aziz, A.A. Jalil, S. Triwahyono, A. Ahmad, CO₂ methanation over heterogeneous catalysts: recent progress and future prospects, *Green Chemistry*, 17 (2015) 2647-2663.

[33] J. Gao, Q. Liu, F. Gu, B. Liu, Z. Zhong, F. Su, Recent advances in methanation catalysts for the production of synthetic natural gas, *RSC Advances*, 5 (2015) 22759-22776.

[34] W. Li, H. Wang, X. Jiang, J. Zhu, Z. Liu, X. Guo, C. Song, A short review of recent advances in CO₂ hydrogenation to hydrocarbons over heterogeneous catalysts, *RSC Advances*, 8 (2018) 7651-7669.

[35] X. Su, J. Xu, B. Liang, H. Duan, B. Hou, Y. Huang, Catalytic carbon dioxide hydrogenation to methane: A review of recent studies, *Journal of Energy Chemistry*, 25 (2016) 553-565.

[36] M. Younas, L. Loong Kong, M.J.K. Bashir, H. Nadeem, A. Shehzad, S. Sethupathi, Recent Advancements, Fundamental Challenges, and Opportunities in Catalytic Methanation of CO₂, *Energy & Fuels*, 30 (2016) 8815-8831.

[37] K. Yaccato, R. Carhart, A. Hagemeyer, A. Lesik, P. Strasser, A.F. Volpe, H. Turner, H. Weinberg, R.K. Grasselli, C. Brooks, Competitive CO and CO₂ methanation over supported noble metal catalysts in high throughput scanning mass spectrometer, *Applied Catalysis A: General*, 296 (2005) 30-48.

[38] F. Solymosi, A. Erdöhelyi, Hydrogenation of CO₂ to CH₄ over alumina-supported noble metals, *Journal of Molecular Catalysis*, 8 (1980) 471-474.

[39] C.d. Leitenburg, A. Trovarelli, J. Kašpar, A Temperature-Programmed and Transient Kinetic Study of CO₂ Activation and Methanation over CeO₂ Supported Noble Metals, *Journal of Catalysis*, 166 (1997) 98-107.

[40] S. Sharma, Z. Hu, P. Zhang, E.W. McFarland, H. Metiu, CO₂ methanation on Ru-doped ceria, *Journal of Catalysis*, 278 (2011) 297-309.

[41] N.M. Martin, P. Velin, M. Skoglundh, M. Bauer, P.-A. Carlsson, Catalytic hydrogenation of CO₂ to methane over supported Pd, Rh and Ni catalysts, *Catalysis Science & Technology*, 7 (2017) 1086-1094.

[42] M. Younas, S. Sethupathi, L.L. Kong, A.R. Mohamed, CO₂ methanation over Ni and Rh based catalysts: Process optimization at moderate temperature, *International Journal of Energy Research*, 42 (2018) 3289-3302.

[43] R. Lanza, J.A. Velasco, S.G. Järås, Recent developments and achievements in partial oxidation of methane with and without addition of steam, *The Royal Society of Chemistry: Cambridge*, UK2011.

[44] S. Rahmani, M. Rezaei, F. Meshkani, 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.

[45] R. Razzaq, C. Li, M. Usman, K. Suzuki, S. Zhang, A highly active and stable Co₄N/ γ -Al₂O₃ catalyst for CO and CO₂ methanation to produce synthetic natural gas (SNG), *Chemical Engineering Journal*, 262 (2015) 1090-1098.

[46] S. Tada, T. Shimizu, H. Kameyama, T. Haneda, R. Kikuchi, Ni/CeO₂ catalysts with high CO₂ methanation activity and high CH₄ selectivity at low temperatures, *International Journal of Hydrogen Energy*, 37 (2012) 5527-5531.

[47] J.A.H. Dreyer, P. Li, L. Zhang, G.K. Beh, R. Zhang, P.H.L. Sit, W.Y. Teoh, Influence of the oxide support reducibility on the CO₂ methanation over Ru-based catalysts, *Applied Catalysis B: Environmental*, 219 (2017) 715-726.

[48] W. Li, X. Nie, X. Jiang, A. Zhang, F. Ding, M. Liu, Z. Liu, X. Guo, C. Song, ZrO₂ support imparts superior activity and stability of Co catalysts for CO₂ methanation, *Applied Catalysis B: Environmental*, 220 (2018) 397-408.

[49] F. Ocampo, B. Louis, L. Kiwi-Minsker, A.-C. Roger, Effect of Ce/Zr composition and noble metal promotion on nickel based Ce_xZr_{1-x}O₂ catalysts for carbon dioxide methanation, *Applied Catalysis A: General*, 392 (2011) 36-44.

[50] A. Petala, P. Panagiotopoulou, Methanation of CO₂ over alkali-promoted Ru/TiO₂ catalysts: I. Effect of alkali additives on catalytic

activity and selectivity, *Applied Catalysis B: Environmental*, 224 (2018) 919-927.

[51] T. Abe, M. Tanizawa, K. Watanabe, A. Taguchi, CO₂ methanation property of Ru nanoparticle-loaded TiO₂ prepared by a polygonal barrel-sputtering method, *Energy & Environmental Science*, 2 (2009) 315-321.

[52] Y. Yan, Y. Dai, H. He, Y. Yu, Y. Yang, A novel W-doped Ni-Mg mixed oxide catalyst for CO₂ methanation, *Applied Catalysis B: Environmental*, 196 (2016) 108-116.

[53] D. Wierzbicki, M. Motak, T. Grzybek, M.E. Gálvez, P. Da Costa, The influence of lanthanum incorporation method on the performance of nickel-containing hydrotalcite-derived catalysts in CO₂ methanation reaction, *Catalysis Today*, 307 (2018) 205-211.

[54] M.A.A. Aziz, A.A. Jalil, S. Triwahyono, M.W.A. Saad, CO₂ methanation over Ni-promoted mesostructured silica nanoparticles: Influence of Ni loading and water vapor on activity and response surface methodology studies, *Chemical Engineering Journal*, 260 (2015) 757-764.

[55] G. Zhou, T. Wu, H. Xie, X. Zheng, Effects of structure on the carbon dioxide methanation performance of Co-based catalysts, *International Journal of Hydrogen Energy*, 38 (2013) 10012-10018.

[56] I. Graça, L.V. González, M.C. Bacariza, A. Fernandes, C. Henriques, J.M. Lopes, M.F. Ribeiro, CO₂ hydrogenation into CH₄ on NiHNaUSY zeolites, *Applied Catalysis B: Environmental*, 147 (2014) 101-110.

[57] A. Quindimil, U. De-La-Torre, B. Pereda-Ayo, J.A. González-Marcos, J.R. González-Velasco, Ni catalysts with La as promoter supported over Y- and BETA- zeolites for CO₂ methanation, *Applied Catalysis B: Environmental*, 238 (2018) 393-403.

[58] W. Wang, W. Chu, N. Wang, W. Yang, C. Jiang, Mesoporous nickel catalyst supported on multi-walled carbon nanotubes for carbon dioxide methanation, *International Journal of Hydrogen Energy*, 41 (2016) 967-975.

[59] W. Zhen, B. Li, G. Lu, J. Ma, Enhancing catalytic activity and stability for CO₂ methanation on Ni@MOF-5 via control of active species dispersion, *Chemical Communications*, 51 (2015) 1728-1731.

[60] W. Li, A. Zhang, X. Jiang, C. Chen, Z. Liu, C. Song, X. Guo, Low Temperature CO₂ Methanation: ZIF-67-Derived Co-Based Porous Carbon Catalysts with Controlled Crystal Morphology and Size, *ACS Sustainable Chemistry & Engineering*, 5 (2017) 7824-7831.

[61] T.A. Le, M.S. Kim, S.H. Lee, T.W. Kim, E.D. Park, CO and CO₂ methanation over supported Ni catalysts, *Catalysis Today*, 293-294 (2017) 89-96.

[62] D.C.D. da Silva, S. Letichevsky, L.E.P. Borges, L.G. Appel, The Ni/ZrO₂ catalyst and the methanation of CO and CO₂, *International Journal of Hydrogen Energy*, 37 (2012) 8923-8928.

[63] F. Ocampo, B. Louis, A.-C. Roger, Methanation of carbon dioxide over nickel-based Ce_{0.72}Zr_{0.28}O₂ mixed oxide catalysts prepared by sol-gel method, *Applied Catalysis A: General*, 369 (2009) 90-96.

[64] S. Abate, K. Barbera, E. Giglio, F. Deorsola, S. Bensaid, S. Perathoner, R. Pirone, G. Centi, Synthesis, Characterization, and Activity Pattern of Ni-Al Hydrotalcite Catalysts in CO₂ Methanation, *Industrial & Engineering Chemistry Research*, 55 (2016) 8299-8308.

[65] L. He, Q. Lin, Y. Liu, Y. Huang, Unique catalysis of Ni-Al hydrotalcite derived catalyst in CO₂ methanation: cooperative effect between Ni nanoparticles and a basic support, *Journal of Energy Chemistry*, 23 (2014) 587-592.

[66] P. Marocco, E.A. Morosan, E. Giglio, D. Ferrero, C. Mebrahtu, A. Lanzini, S. Abate, S. Bensaid, S. Perathoner, M. Santarelli, R. Pirone, G. Centi, CO₂ methanation over Ni/Al hydrotalcite-derived catalyst: Experimental characterization and kinetic study, *Fuel*, 225 (2018) 230-242.

[67] D. Wierzbicki, R. Baran, R. Dębek, M. Motak, T. Grzybek, M.E. Gálvez, P. Da Costa, The influence of nickel content on the performance of hydrotalcite-derived catalysts in CO₂ methanation reaction, *International Journal of Hydrogen Energy*, 42 (2017) 23548-23555.

[68] X. Guo, A. Traitangwong, M. Hu, C. Zuo, V. Meeyoo, Z. Peng, C. Li, Carbon Dioxide Methanation over Nickel-Based Catalysts Supported on Various Mesoporous Material, *Energy & Fuels*, 32 (2018) 3681-3689.

[69] M.A.A. Aziz, A.A. Jalil, S. Triwahyono, R.R. Mukti, Y.H. Taufiq-Yap, M.R. Sazegar, Highly active Ni-promoted mesostructured silica nanoparticles for CO₂ methanation, *Applied Catalysis B: Environmental*, 147 (2014) 359-368.

[70] M.C. Bacariza, R. Bértolo, I. Graça, J.M. Lopes, C. Henriques, The effect of the compensating cation on the catalytic performances of Ni/USY zeolites towards CO₂ methanation, *Journal of CO₂ Utilization*, 21 (2017) 280-291.

[71] M.C. Bacariza, I. Graça, J.M. Lopes, C. Henriques, Enhanced activity of CO₂ hydrogenation to CH₄ over Ni based zeolites through the optimization of the Si/Al ratio, *Microporous and Mesoporous Materials*, 267 (2018) 9-19.

[72] M.C. Bacariza, M. Maleval, I. Graça, J.M. Lopes, C. Henriques, Power-to-methane over Ni/zeolites: Influence of the framework type, *Microporous and Mesoporous Materials*, 274 (2019) 102-112.

[73] J.H. Kwak, L. Kovarik, J. Szanyi, CO₂ Reduction on Supported Ru/Al₂O₃ Catalysts: Cluster Size Dependence of Product Selectivity, *ACS Catalysis*, 3 (2013) 2449-2455.

[74] A. Karelovic, P. Ruiz, CO₂ hydrogenation at low temperature over Rh/ γ -Al₂O₃ catalysts: Effect of the metal particle size on catalytic performances and reaction mechanism, *Applied Catalysis B: Environmental*, 113-114 (2012) 237-249.

[75] J.C. Matsubu, V.N. Yang, P. Christopher, Isolated Metal Active Site Concentration and Stability Control Catalytic CO₂ Reduction Selectivity, *Journal of the American Chemical Society*, 137 (2015) 3076-3084.

[76] H.C. Wu, Y.C. Chang, J.H. Wu, J.H. Lin, I.K. Lin, C.S. Chen, 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) 4154-4163.

[77] J.H. Kwak, L. Kovarik, J. Szanyi, Heterogeneous Catalysis on Atomically Dispersed Supported Metals: CO₂ Reduction on Multifunctional Pd Catalysts, *ACS Catalysis*, 3 (2013) 2094-2100.

[78] Q. Pan, J. Peng, T. Sun, D. Gao, S. Wang, S. Wang, CO₂ methanation on Ni/Ce_{0.5}Zr_{0.5}O₂ catalysts for the production of synthetic natural gas, *Fuel Processing Technology*, 123 (2014) 166-171.

[79] F. Song, Q. Zhong, Y. Yu, M. Shi, Y. Wu, J. Hu, Y. Song, Obtaining well-dispersed Ni/Al₂O₃ catalyst for CO₂ methanation with a microwave-assisted method, *International Journal of Hydrogen Energy*, 42 (2017) 4174-4183.

[80] L. Bian, L. Zhang, R. Xia, Z. Li, Enhanced low-temperature CO₂ methanation activity on plasma-prepared Ni-based catalyst, *Journal of Natural Gas Science and Engineering*, 27 (2015) 1189-1194.

[81] R. Darougehi, F. Meshkani, M. Rezaei, 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.

[82] J. Ashok, M.L. Ang, S. Kawi, Enhanced activity of CO₂ methanation over Ni/CeO₂-ZrO₂ catalysts: Influence of preparation methods, *Catalysis Today*, 281 (2017) 304-311.

[83] K. Zhao, W. Wang, Z. Li, Highly efficient Ni/ZrO₂ catalysts prepared via combustion method for CO₂ methanation, *Journal of CO₂ Utilization*, 16 (2016) 236-244.

[84] S. Rahmani, M. Rezaei, F. Meshkani, Preparation of promoted nickel catalysts supported on mesoporous nanocrystalline gamma alumina for carbon dioxide methanation reaction, *Journal of Industrial and Engineering Chemistry*, 20 (2014) 4176-4182.

[85] M.C. Bacariza, I. Graça, J.M. Lopes, C. Henriques, Ni-Ce/Zeolites for CO₂ Hydrogenation to CH₄: Effect of the Metal Incorporation Order, *ChemCatChem*, 10 (2018) 2773-2781.

[86] D. Wierzbicki, R. Debek, M. Motak, T. Grzybek, M.E. Gálvez, P. Da Costa, Novel Ni-La-hydroxalcalite derived catalysts for CO₂ methanation, *Catalysis Communications*, 83 (2016) 5-8.

[87] M. Mihet, M.D. Lazar, Methanation of CO₂ on Ni/γ-Al₂O₃: Influence of Pt, Pd or Rh promotion, *Catalysis Today*, 306 (2018) 294-299.

[88] B. Miao, S.S.K. Ma, X. Wang, H. Su, S.H. Chan, Catalysis mechanisms of CO₂ and CO methanation, *Catalysis Science & Technology*, 6 (2016) 4048-4058.

[89] M. Bailera, P. Lisbona, L.M. Romeo, S. Espotolero, Power to Gas projects review: Lab, pilot and demo plants for storing renewable energy and CO₂, *Renewable and Sustainable Energy Reviews*, 69 (2017) 292-312.

[90] K. Hashimoto, Prototype Plant and Pilot Plant, *Global Carbon Dioxide Recycling: For Global Sustainable Development by Renewable Energy*, Springer Singapore, Singapore, 2019, pp. 77-80.

[91] C. Wulf, J. Linßen, P. Zapp, Review of Power-to-Gas Projects in Europe, *Energy Procedia*, 155 (2018) 367-378.

[92] R. Otten, The first industrial PtG plant-Audi e-gas as driver for the energy turnaround, *CEDEC Gas Day*, (2014).

[93] N. Abatzoglou, S. Boivin, A review of biogas purification processes, *Biofuels, Bioproducts and Biorefining*, 3 (2009) 42-71.

[94] M. Balat, H. Balat, Biogas as a renewable energy source—a review, *Energy Sources, Part A*, 31 (2009) 1280-1293.

[95] R. Kadam, N.L. Panwar, Recent advancement in biogas enrichment and its applications, *Renewable and Sustainable Energy Reviews*, 73 (2017) 892-903.

[96] I. Angelidaki, L. Treu, P. Tsapekos, G. Luo, S. Campanaro, H. Wenzel, P.G. Kougias, Biogas upgrading and utilization: Current status and perspectives, *Biotechnology Advances*, 36 (2018) 452-466.

Capítulo 2

Objetivos

La problemática del cambio climático obliga a desarrollar nuevas tecnologías que permitan reducir las emisiones de CO₂. Como se ha visto en el Capítulo 1, termodinámicamente es posible la conversión total de CO₂ a CH₄. Sin embargo, esta reacción se encuentra limitada cinéticamente, haciendo imprescindible el uso de catalizadores para alcanzar altos valores de conversión de CO₂ y selectividad a CH₄, especialmente a baja temperatura.

Teniendo en cuenta este panorama, el objetivo principal de esta Tesis Doctoral es el desarrollo de catalizadores eficientes para la metanación de CO₂. Estos materiales deberán presentar alta actividad en la conversión de CO₂ y elevada selectividad a CH₄, además de mantener esta alta actividad con el tiempo de reacción, es decir, tendrán que presentar una buena estabilidad. La consecución de este objetivo general implica alcanzar los siguientes objetivos específicos:

- (i) Diseñar, desarrollar y optimizar un catalizador eficiente para la producción de CH₄ a partir de la hidrogenación selectiva de CO₂.
- (ii) Investigar el mecanismo de reacción en las formulaciones catalíticas más prometedoras.
- (iii) Estudiar la estabilidad de los catalizadores más activos y selectivos, y explorar su comportamiento en la hidrogenación selectiva del CO₂ presente en el biogás con el fin de obtener corrientes de biogás enriquecidas en CH₄.

Capítulo 3

Procedimiento experimental

3.1. Reactivos

Los reactivos empleados para el desarrollo de este trabajo, así como el proveedor del producto, se enumeran a continuación. Se agrupan atendiendo al estado en el que se encuentran, así como, a los materiales con los que se encuentran relacionados.

Sólidos:

- Nitrato de níquel (II) hexahidratado, $\text{Ni}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ (Sigma-Aldrich).
- Al_2O_3 :
 - CATALOX[®] HTa (Sasol).
 - CATAPAL[®] B (Sasol).
 - PURAL[®] BT (Sasol).
 - $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ (Strem Chemicals).
- Zeolitas:
 - ZSM-5:
 - CBV3024E (Zeolyst International).
 - CBV8020 (Zeolyst International).
 - CBV28014 (Zeolyst International).
 - ITQ-2:
 - Bromuro de hexadeciltrimetilamonio, CTMABr (Acros Organics).
 - Bromuro de tetrapropilamonio, TPABr (Sigma-Aldrich).
 - Amberlite[®] IRN78 (Sigma-Aldrich).
- Sepiolita:
 - Sepiolita Pangel S9 (Tolsa).
 - Hidróxido de sodio, NaOH (Scharlau).
- Óxidos de manganeso:
 - Permanganato potásico, KMnO_4 (Sigma-Aldrich).

- Cloruro de manganeso (II) tetrahidratado, $\text{MnCl}_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ (Sigma-Aldrich).
- Hidróxido de sodio, NaOH (Scharlau).
- Carburo de silicio, SiC (Fisher Scientific).

Líquidos:

- Agua destilada, H_2O .
- Agua milli-Q, H_2O .
- Ácido clorhídrico 37 %, HCl (Fisher Scientific).
- Piridina (Merck).

Gases:

- Dióxido de carbono, CO_2 (Abelló Linde).
- Hidrógeno, H_2 (Abelló Linde).
- Nitrógeno, N_2 (Abelló Linde).
- Metano, CH_4 (Abelló Linde).
- Mezcla de gases: CO_2 (15 %), H_2 (48 %), N_2 (20 %), CH_4 (15 %), CO (2 %) (Abelló Linde).

3.2. Preparación de catalizadores

La preparación de los catalizadores utilizados en el presente trabajo comprende las etapas de: preparación del soporte, incorporación de Ni, calcinación y reducción *in situ*. Solo en el caso de los catalizadores soportados sobre óxidos de manganeso, la incorporación de Ni y la preparación del soporte tienen lugar de manera simultánea. Los métodos empleados para las dos primeras etapas (preparación del soporte e incorporación de Ni) se describen en los siguientes apartados de este capítulo.

En cuanto a las etapas de calcinación y reducción *in situ*, la calcinación se lleva a cabo en mufla siguiendo el programa de temperaturas descrito en la Figura 3.1, mientras que la reducción *in situ* tiene lugar en el reactor en el que se realiza la reacción, utilizando un

flujo de H₂ de 150 mL/min, a una temperatura de 450 °C durante 2 h, con una rampa de 10 °C/min hasta alcanzar dicha temperatura.

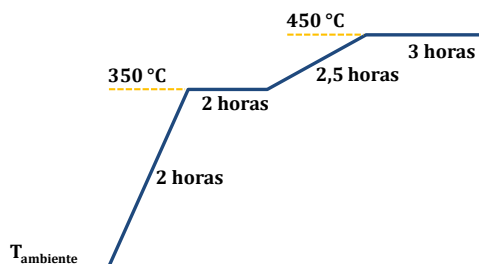


Figura 3.1. Programa de calcinación de los catalizadores.

Los catalizadores considerados en este trabajo se recogen en las siguientes tablas:

Tabla 3.1. Catalizadores basados en alúmina.

5Ni/ γ_1 -Al ₂ O ₃
5Ni/ γ_2 -Al ₂ O ₃
5Ni/ γ_3 -Al ₂ O ₃
5Ni/ δ_1 -Al ₂ O ₃
5Ni/ θ -Al ₂ O ₃

Tabla 3.2. Catalizadores basados en zeolitas.

5Ni/ZSM-5(15)H
5Ni/ZSM-5(40)H
5Ni/ZSM-5(140)H
5Ni/ITQ-2(15)
5Ni/ITQ-2(∞)

Tabla 3.3. Catalizadores basados en sepiolita.

5Ni/Sep(I)
5Ni-Sep(P)
10Ni-Sep(P)
20Ni-Sep(P)
30Ni-Sep(P)

Tabla 3.4. Catalizadores basados en óxidos de manganeso estructurados.

7Ni-Bus/Bir
15Ni-Bus
15Ni-Tod
Bir

En todos los casos, el número que aparece antes del Ni designa el porcentaje en peso teórico del catalizador. Además, el símbolo "/" indica que el Ni ha sido incorporado por el método de impregnación a humedad incipiente, mientras que el símbolo "-" se utiliza cuando el método de incorporación de Ni es por precipitación, como ocurre en el caso de los catalizadores soportados sobre sepiolita, o cuando el Ni se incorpora durante la síntesis del material, como ocurre en los catalizadores basados en óxidos de manganeso. Por último, en el caso de las zeolitas el número indicado entre paréntesis hace referencia a la relación Si/Al que presentan y la letra H indica que la zeolita se encuentra en su forma ácida, mientras que, en el caso de la sepiolita, las letras que aparecen entre paréntesis indican los diferentes métodos de precipitación utilizados.

Los procedimientos seguidos en la preparación de todos estos materiales se detallan en los siguientes apartados.

3.2.1. Catalizadores soportados sobre alúmina

3.2.1.1. Preparación del soporte

Las alúminas empleadas en este trabajo son productos disponibles comercialmente u obtenidos mediante calcinación a partir de los

anteriores. En concreto, se han considerado cinco alúminas diferentes. La correspondencia entre las alúminas detalladas en el apartado 1.1 del presente capítulo y la nomenclatura utilizada a lo largo de este trabajo es la que se indica a continuación:

- γ_1 -Al₂O₃: CATALOX[®] HTa.
- γ_2 -Al₂O₃: CATAPAL[®] B calcinada a 700 °C.
- γ_3 -Al₂O₃: Al₂O₃ de Strem Chemicals
- δ_1 -Al₂O₃: CATALOX[®] HTa calcinada a 900 °C.
- θ -Al₂O₃: PURAL[®] BT calcinada a 900 °C.

En todos los casos la calcinación se lleva a cabo a la temperatura indicada durante 10 h, utilizando una rampa de 1 °C/min.

3.2.1.2. Incorporación de Ni

La incorporación de Ni en las diferentes alúminas se ha realizado mediante impregnación a humedad incipiente. Para ello, en primer lugar, se determina cuál es el volumen necesario para llenar los poros del material. Se comienza agregando agua sobre una masa conocida de alúmina y se va mezclando con el fin de conseguir que la mezcla sea homogénea. Se sigue adicionando agua hasta formar una especie de barro (estado entre sólido y líquido). Este punto es aquel en el que los poros del material están llenos y, si se añade más agua, no será absorbida por el material.

El siguiente paso, consiste en disolver la cantidad adecuada de precursor metálico, en este caso nitrato de níquel (II) hexahidratado (Ni(NO₃)₂·6H₂O), en un volumen de agua adecuado para conseguir que el volumen total de la disolución sea igual al volumen de agua determinado en el paso anterior para llegar al volumen de poro. A continuación, se añade esta disolución con el precursor de Ni gota a gota sobre el soporte, mezclándose continuamente, de forma que la mezcla sea lo más homogénea posible. Una vez que se ha añadido todo el volumen, se seca el sólido obtenido en la estufa a 100 °C.

La cantidad de precursor metálico $\text{Ni}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ utilizada dependerá de la carga metálica deseada en el catalizador. En el caso de las alúminas, se han preparado catalizadores con un 5 % en peso de Ni.

3.2.2. Catalizadores soportados sobre zeolitas

3.2.2.1. Preparación del soporte

En el caso de las zeolitas ZSM-5, estas se han utilizado en su forma ácida, la cual es obtenida mediante calcinación a partir de las zeolitas comerciales mencionadas en el apartado 1.1 de este capítulo. La calcinación se realiza en flujo de N_2 (200 mL/min) incrementando la temperatura hasta 500 °C, con una rampa de 3 °C/min y manteniendo dicha temperatura durante 3 h.

Por otro lado, las muestras de zeolita ITQ-2 se obtienen a partir de un precursor tipo MWW. En el caso de la ITQ-2 pura Si (ITQ-2(∞)), se parte del precursor ITQ-1, mientras que para la ITQ-2(15) se utiliza el precursor MCM-22. La síntesis de ambos precursores se encuentra descrita en bibliografía [1]. A partir del precursor correspondiente, se obtiene la ITQ-2 mediante la expansión o hinchamiento de este. En primer lugar, se mezclan 5 g de precursor con 100 g de una disolución acuosa de hidróxido de hexadeciltrimetilamonio (CTMAOH) (40 % en peso, 50 % intercambio) y 30 g de una disolución acuosa de hidróxido de tetrapropilamonio (TPAOH) (25 % en peso, 30 % intercambio). Esta mezcla se mantiene en agitación y a temperatura, 52 °C para la ITQ-2(∞) y 80 °C para la ITQ-2(15), en reflujo. Las disoluciones acuosas de CTMAOH y TPAOH se obtienen mediante intercambio con una resina a partir de bromuro de hexadeciltrimetilamonio (CTMABr) y bromuro de tetrapropilamonio (TPABr), respectivamente. A continuación, las láminas son separadas colocando la mezcla en un baño de ultrasonidos (50 W, 40 kHz) durante 1 h. Luego, la mezcla se acidifica con HCl concentrado al 37 % hasta que el pH esté entre 3 y 3,5 y el sólido es separado mediante centrifugación. Por último, el sólido se calcina a 540 °C para eliminar el material orgánico y se obtiene la zeolita ITQ-2.

3.2.2.2. Incorporación de Ni

La incorporación de Ni a las zeolitas ZSM-5 e ITQ-2 se ha hecho mediante impregnación a humedad incipiente. El procedimiento seguido es el mismo que en el caso de las alúminas, el cual se encuentra descrito en el apartado 3.2.1.2. En este caso, la carga metálica empleada ha sido del 5 % en peso de Ni.

3.2.3. Catalizadores soportados sobre sepiolita

3.2.3.1. Preparación del soporte

El soporte utilizado para este grupo de catalizadores está disponible comercialmente y no se hizo ningún tratamiento adicional. En concreto, se trata del producto comercial Pangel S9 de Tolsa.

3.2.3.2. Incorporación de Ni

La incorporación de Ni sobre sepiolita se ha llevado a cabo siguiendo dos métodos: impregnación a humedad incipiente y precipitación.

La impregnación a humedad incipiente se realiza de manera análoga al procedimiento seguido para la alúmina, el cual se encuentra descrito en el apartado 3.2.1.2. En este caso, también se preparan catalizadores con un 5 % en peso de Ni.

En cuanto al método de precipitación, en primer lugar, se prepara una suspensión de sepiolita en agua y una disolución acuosa de la cantidad necesaria de nitrato de níquel (II) hexahidratado ($\text{Ni}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$) para conseguir el porcentaje en peso deseado en el catalizador. Por cada gramo de sepiolita empleado, se necesitan 9 g de suspensión de sepiolita y 6,67 g de disolución de $\text{Ni}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$. A continuación, se añade la disolución que contiene el Ni sobre la suspensión de sepiolita, la cual se agita de forma constante. La adición se realiza con una bomba perfusora a una velocidad de 1 mL/min. Una vez que toda la disolución ha sido añadida, se ajusta el pH hasta un valor de 12 añadiendo gota a gota una disolución de NaOH (1 M) y midiendo el pH de forma periódica. Después, se lava el sólido hasta pH 7 y se filtra. Por último, el sólido obtenido se seca en la estufa a 100 °C.

3.2.4. Catalizadores soportados sobre óxidos de manganeso estructurados

Los catalizadores soportados sobre óxidos de manganeso son tres materiales con Ni, uno con estructura todorokita, otro tipo buserita y otro con estructura birnesita y buserita. Además, se ha preparado una muestra de óxido de manganeso sin Ni, con estructura birnesita. En estas síntesis, el procedimiento empleado está disponible en bibliografía [2] y comprende los pasos individuales de formación de una estructura mixta birnesita-buserita, su transformación en buserita mediante intercambio iónico y, finalmente, la formación de la todorokita.

En primer lugar, se prepara una disolución A con 6,37 g de cloruro de manganeso (II) tetrahidratado ($\text{MnCl}_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$) y 1,87 g de nitrato de níquel (II) hexahidratado ($\text{Ni}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$) en 100 mL de H_2O milli-Q y una disolución B de 2,02 g de permanganato potásico (KMnO_4) y 36 g de sosa (NaOH) en 100 mL de H_2O milli-Q. A continuación, se adiciona la disolución A sobre la B en unos 10 min con agitación y se agita durante 30 min más. Después, se deja envejecer esta mezcla durante 24 h. Una vez transcurrido este tiempo, se lava el sólido obtenido hasta obtener un pH de 7 y se mezcla el sólido húmedo con 200 mL de una disolución de $\text{Ni}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ (0,5 M). Esta mezcla se deja en reposo durante 24 h y luego, se filtra el sólido obtenido y se lava con 2 L de agua. A continuación, se mezcla el sólido filtrado y lavado con agua y se introduce en un autoclave. Este autoclave permanece en una estufa a 160 °C durante 48 h. Finalmente, se vuelve a filtrar el material y se seca en una estufa a 60 °C, obteniendo así el material 15Ni-Tod. Para la síntesis de los materiales 7Ni-Bir/Bus y 15Ni-Bus, el procedimiento seguido es idéntico, pero termina antes de las etapas de intercambio y tratamiento en condiciones hidrotermales, respectivamente. En el caso de la síntesis del material Bir, el procedimiento seguido es también el mismo salvo que no se añade $\text{Ni}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ en el primer paso y la síntesis finaliza tras el primer paso de filtrado y lavado.

3.3. Técnicas de caracterización

Para conocer las propiedades fisicoquímicas más relevantes de los catalizadores preparados y poder establecer posibles correlaciones

entre estas y las propiedades catalíticas del material se han utilizado las técnicas de caracterización que se describen a continuación.

3.3.1. Difracción de rayos X (DRX)

La técnica de difracción de rayos X (DRX) proporciona información sobre la naturaleza amorfa o cristalina de un material, así como de las fases cristalinas que se encuentran presentes.

Esta técnica se basa en los fenómenos de dispersión que tienen lugar cuando un haz monocromático de rayos X incide sobre las capas atómicas de la muestra en estado sólido. Cuando el haz monocromático de rayos X llega a la primera capa de átomos de la muestra, parte de la radiación es dispersada y el resto pasa a la segunda capa de átomos. En esta segunda capa, tiene lugar el mismo fenómeno, es decir, parte del haz es dispersado y la parte no dispersada llega a la tercera capa de átomos del material. Así ocurre sucesivamente en el resto de capas (planos cristalográficos) del material. De este modo, la acumulación de estas dispersiones (interferencias constructivas) debidas a la periodicidad cristalina en la muestra da lugar a la difracción. La interferencia será constructiva cuando, tras la reflexión, los haces dispersados sigan estando en fase, tal y como se muestra en la Figura 3.2(a). Sin embargo, si los haces dispersados tras la reflexión no están en fase, no se observará intensidad reflejada (Figura 3.2 (b)).

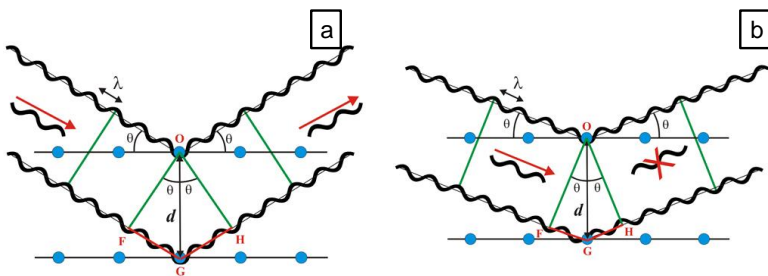


Figura 3.2. Haces dispersados tras la reflexión que están en fase (a) y que no están en fase (b) [3].

La interferencia será constructiva siempre y cuando se cumpla la ley de Bragg [4], que viene dada por la Ecuación 3.1:

$$n \cdot \lambda = 2 \cdot d_{hkl} \cdot \text{sen}(\theta) \quad \text{Ecuación 3.1}$$

donde:

- n es un número entero,
- λ es la longitud de onda del haz de rayos X,
- d_{hkl} es la distancia interplanar de los planos cristalinos con índices de Miller (h k l), y
- θ es el ángulo de incidencia de rayos X.

Además, esta técnica permite la estimación del tamaño medio de cristal ya que la anchura de la señal de difracción de rayos X está relacionada con las imperfecciones de la estructura cristalina de la fase. Este grado de imperfección de la estructura guarda relación, a su vez, principalmente con el tamaño de cristal. De este modo, los cristales de menor tamaño dan lugar a señales de difracción de mayor anchura. Esta idea es el fundamento de la ecuación de Scherrer (Ecuación 3.2) [5, 6], que relaciona la anchura del pico de difracción a la mitad de su intensidad máxima (FWHM, acrónimo del término en inglés *Full Width at Half Maximum*) con el tamaño medio de cristal según la Ecuación 3.2:

$$D = \frac{K \cdot \lambda}{FWHM \cdot \cos(\theta)} \quad \text{Ecuación 3.2}$$

donde:

- D es el tamaño medio de cristal,
- K es un factor geométrico interpretable como la esfericidad supuesta a los cristales,
- λ es la longitud de onda de la radiación incidente,
- $FWHM$ es la anchura a la mitad de la intensidad máxima (corregida por la anchura de pico instrumental), y
- θ es la posición de la señal de difracción analizada.

En el presente trabajo se ha empleado la técnica de difracción de rayos X con objeto de identificar las fases presentes tanto en los soportes como en los materiales con el Ni incorporado. La aplicación de esta técnica en diferentes momentos durante la preparación de los catalizadores como, por ejemplo, antes y después de calcinar, permite conocer los cambios estructurales que están teniendo lugar. Además, en algunos casos, mediante esta técnica se ha estimado cuantitativamente el tamaño de cristal medio de las fases cristalinas de Ni reducido (Ni^0) o de óxido de Ni (NiO) aplicando la ecuación de Scherrer (Ecuación 3.2) [5] ya descrita.

Las medidas se han llevado a cabo en un difractómetro CUBIX de PANalytical equipado con un detector X'CeLerator, usando radiación de rayos X de $\text{Cu K}\alpha$ ($\lambda_1 = 1,5406 \text{ \AA}$, $\lambda_2 = 1,5444 \text{ \AA}$, $I_2/I_1 = 0,5$). Las muestras se preparan en forma de polvo y se coloca en un portamuestras específico, de manera que la muestra quede compacta y la superficie de medida plana. Las condiciones de operación del equipo en cuanto a voltaje e intensidad han sido de 45 kV y 40 mA, respectivamente, y los programas empleados:

- general ($2\theta=2,0^\circ-90,0^\circ$, paso de barrido de $0,040^\circ$ y un tiempo de medida de 35 s por paso),
- fast rietveld ($2\theta=3,0^\circ-90,0^\circ$, paso de barrido de $0,020^\circ$ y un tiempo de medida de 35 s por paso), para evitar la fluorescencia producida por el Ni,
- rietveld ($2\theta=3,5^\circ-100,0^\circ$, paso de barrido de $0,020^\circ$ y un tiempo de medida de 200 s por paso), para mayor precisión y minimizar el ruido.

En determinados casos, se ha combinado la técnica de difracción de rayos X en polvo con tratamientos en atmósfera controlada *in situ*. En estos experimentos, los difractogramas se adquirieron en un difractómetro Empyrean de PANalytical, con un detector Pixcel 1D y una cámara de alta temperatura Anton-Para XRK-900, usando radiación de rayos X de $\text{Cu K}\alpha$ y operando a un voltaje e intensidad de 45 kV y 40 mA, respectivamente. El rango de medida en este caso es $5,0^\circ-70,0^\circ$, con un paso de $0,040^\circ$ y un tiempo de medida de 445 s por paso. La muestra se coloca en el portamuestras y se reduce, con una rampa de $5^\circ\text{C}/\text{min}$

hasta 450 °C en un flujo de 10 % de H₂ en N₂, manteniéndose esta temperatura durante 2 h. En total se registran cuatro difractogramas: la muestra inicial, una vez que se alcanzan los 450 °C, tras 2 h a esta temperatura y al enfriar la muestra a temperatura ambiente.

3.3.2. Adsorción-desorción de N₂

La adsorción física de gases es una técnica empleada para caracterizar las propiedades texturales de una muestra sólida. En definitiva, se determina su superficie, el volumen de poro y la distribución de los poros en función de su tamaño.

Cuando la superficie de un sólido entra en contacto con una molécula de gas esta puede ser retenida por fuerzas atractivas. A medida que la presión del gas aumenta, se incrementa la probabilidad de contacto, de modo que, la cantidad de gas retenido aumentará también. A medida que aumenta la cantidad de gas adsorbido, se produce adsorción en multicapas en la superficie libre y en las paredes de los poros. Finalmente, la superficie se cubre totalmente y los poros se llenan.

La cantidad de moléculas adsorbidas en función de la presión externa de la fase gaseosa o frente a la presión relativa (relación entre la presión y la presión de saturación del gas puro a la temperatura de medida) es conocido como isoterma de adsorción. Según establece la IUPAC, las isotermas de adsorción de la mayoría de materiales pueden ser clasificadas en seis tipos (Figura 3.3) [7].

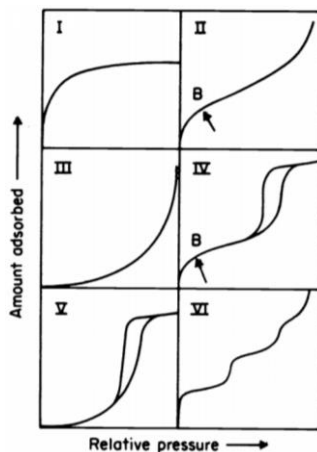


Figura 3.3. Clasificación de isotermas de adsorción según la IUPAC [7].

A partir de la isoterma de adsorción y según el método desarrollado por Brunauer, Emmet y Teller (BET) [8], se puede calcular la superficie específica de la muestra. Primero, se calcula el volumen necesario para formar la monocapa V_m a partir de la Ecuación 3.3:

$$\frac{1}{V \cdot \left(\frac{P_0}{P} - 1\right)} = \frac{1}{V_m \cdot C} + \frac{C - 1}{V_m \cdot C} \cdot \frac{P}{P_0} \quad \text{Ecuación 3.3}$$

donde:

- P es la presión de equilibrio,
- V es el volumen de gas adsorbido a la presión P ,
- V_m es el volumen de gas que se requiere para cubrir la monocapa,
- P_0 es la presión de saturación del gas puro a la temperatura de medida, y
- C es una constante relacionada con la diferencia entre el calor de adsorción de la primera capa y el calor de licuefacción (calor para las siguientes capas).

Así, representando $1/(V \cdot (P_0/P - 1))$ frente a P/P_0 , V_m y C se pueden calcular a partir de los valores de la pendiente y la ordenada al

origen. Una vez calculado V_m , se puede calcular la superficie específica según la Ecuación 3.4:

$$S_{BET} = \frac{V_m}{22414} \cdot N_A \cdot \sigma \quad \text{Ecuación 3.4}$$

donde:

- S_{BET} es la superficie específica,
- V_m es el volumen de gas para conseguir la monocapa en cm^3/g ,
- N_A es el número de Avogadro, y
- σ es la superficie que ocupa una molécula de gas (en el caso del N_2 , $\sigma=16,2 \text{ \AA}^2$).

El volumen de microporo se puede obtener por medio del procedimiento denominado t-plot [9]. Para ello, en primer lugar, se define el parámetro t, como el espesor estadístico de una capa adsorbida en meso y macroporos. Para el cálculo de este parámetro t, se suele utilizar la ecuación de Harkins y Jura (Ecuación 3.5) [10]:

$$t(\text{\AA}) = \left(\frac{13,99}{0,034 - \log\left(\frac{P}{P_0}\right)} \right)^{1/2} \quad \text{Ecuación 3.5}$$

donde:

- P es la presión de equilibrio, y
- P_0 es la presión de saturación del gas puro a la temperatura de medida.

A continuación, representando el volumen adsorbido frente a este parámetro t, se obtiene una recta que corta el eje de ordenadas, dando el valor n. Finalmente, el volumen de microporo se calcula multiplicando este valor n por el factor de densidad del N_2 según la Ecuación 3.6:

$$V_{micro} \left(\frac{\text{cm}^3}{\text{g}} \right) = 0,0015468 \cdot n \quad \text{Ecuación 3.6}$$

donde:

- V_{micro} es el volumen de microporo que presenta el material, y
- n es la ordenada en el origen de la recta que se obtiene al representar el volumen adsorbido frente al parámetro t .

Además, este método también puede emplearse para el cálculo del área externa. El valor de área externa viene dado por la pendiente de la recta obtenida al representar el volumen adsorbido frente al parámetro t según la Ecuación 3.9:

$$S_{ext} \left(\frac{cm^3}{g} \right) = 15,47 \cdot m \quad \text{Ecuación 3.7}$$

donde:

- S_{ext} es la superficie externa, y
- m es la pendiente de la recta que se obtiene al representar el volumen adsorbido frente al parámetro t .

Durante el desarrollo de este trabajo se ha empleado la adsorción de N_2 para la determinación de la superficie específica (S_{BET}) de los diferentes catalizadores, así como de los soportes empleados para su preparación. Además, en el caso de los catalizadores soportados sobre sepiolita y zeolitas, se ha tenido en cuenta los valores de superficie externa y de microporo, así como el volumen de microporo.

Las isothermas de adsorción de N_2 se han registrado en los equipos Micromeritics ASAP 2420 y Micromeritics TriStar 3000 a $-196\text{ }^\circ\text{C}$. En primer lugar, la muestra (alrededor de 200 mg con tamaño de partícula en el rango 0,250-0,425 mm) se somete a un pretratamiento durante toda la noche a vacío a una cierta temperatura con el fin de limpiar la superficie del sólido. La temperatura empleada en general para este pretratamiento ha sido de $350\text{ }^\circ\text{C}$, aunque en algunos casos se ha bajado hasta $80\text{ }^\circ\text{C}$ con el fin de preservar la estructura del material. A continuación, se pesa el sólido, se enfría hasta la temperatura del N_2 líquido ($-196\text{ }^\circ\text{C}$) y se introduce el gas, registrando el volumen de gas adsorbido frente a la variación de la presión. Para que los datos obtenidos tengan validez es necesario que los valores obtenidos en la determinación de la isoterma sean valores en el equilibrio [7].

3.3.3. Análisis químico mediante plasma de acoplamiento inductivo acoplado a espectroscopia de emisión (ICP-OES)

El plasma de acoplamiento inductivo (ICP, acrónimo del término en inglés *Inductively Coupled Plasma*) es una fuente de ionización que, junto a un espectrómetro de emisión óptico (OES, acrónimo del término en inglés *Optical Emission Spectrometry*), constituye el equipo de ICP-OES, el cual se utiliza para conocer la composición elemental de muestras en estado sólido (previa disolución) o líquido.

El fundamento de esta técnica está relacionado con el hecho de que en la materia los átomos se encuentran en su estado fundamental y, tras la excitación de un electrón a orbitales de mayor energía, al regresar al estado fundamental emite radiación con una longitud de onda que es característica de cada elemento. Además, como la intensidad de la luz emitida es proporcional al número de átomos del elemento, se trata de una técnica cuantitativa. Esta técnica es un tipo de espectroscopia de emisión y también es conocida como ICP-AES, acrónimo del término en inglés *Inductively Coupled Plasma Atomic Emission Spectrometry*.

En concreto, esta técnica se ha empleado durante el desarrollo de este trabajo para comprobar si el contenido de Ni del catalizador era cercano al teórico. Además, gracias a esta técnica, es posible determinar la composición elemental de los materiales preparados.

Las medidas se han realizado en un equipo Varian 715-ES. Para el análisis de las muestras, en el caso de muestras sólidas, se disgregan (entre 20 y 30 mg) en un medio ácido ($\text{HNO}_3/\text{HF}/\text{HCl}$ en una proporción volumétrica de 1/1/3) durante 24 h y se diluyen, a continuación, con agua. Por su parte, en el caso de muestras líquidas, pueden ser introducidas directamente. Una vez que la muestra se encuentra en forma líquida, se introduce de forma continua y un sistema de nebulización la convierte en un aerosol que es transportado por Ar a la antorcha del plasma. En el plasma los analitos son excitados, debido a las altas temperaturas generadas, y se producen los espectros de emisión atómicos característicos. En todos los casos, la recta de calibrado se ha adecuado a la concentración aproximada prevista de analito y se ha determinado utilizando disoluciones estándar.

3.3.4. Análisis elemental

La técnica de análisis elemental permite conocer el contenido total de C, H, N y S presente en una muestra. Esta técnica está basada en la cuantificación de los productos de combustión (CO_2 , H_2O , N_2 y SO_x) que se generan a partir de la combustión de la muestra a analizar.

En el presente trabajo se ha utilizado la técnica de análisis elemental para estudiar la posible generación de coque durante la reacción. En concreto, se han estudiado las muestras correspondientes a los ensayos de estabilidad.

Las medidas se han llevado a cabo en un equipo EuroVector EuroEA. Para esta técnica, se necesitan entre 0,5 y 1,5 mg de muestra, que se pesan, en primer lugar, en una cápsula de estaño. A continuación, la muestra se introduce en el equipo y se produce su combustión en O_2 puro en el horno (1020 °C). Los gases generados en esta combustión (CO_2 , H_2O , N_2 y SO_x) son arrastrados por una corriente de He y separados en una columna cromatográfica, permitiendo así la cuantificación de cada gas mediante un detector de conductividad térmica.

3.3.5. Reducción a temperatura programada (TPR)

La técnica de reducción a temperatura programada (TPR, del acrónimo del término en inglés *Temperature Programmed Reduction*) se utiliza para estudiar el comportamiento de muestras sólidas en un flujo de gas reductor acompañado de un aumento de temperatura. En concreto, permite examinar la reducibilidad de las especies susceptibles de ser reducidas que se encuentran presentes en la muestra. La reducción de estas especies produce cambios en la composición del agente reductor. De modo que, la representación de las variaciones en la composición del agente reductor en función de la temperatura permite conocer a qué temperatura tiene lugar la reducción de las diferentes especies.

En el caso de las muestras utilizadas en este trabajo, el TPR ha permitido estudiar la reducibilidad de las especies de Ni presentes en los catalizadores preparados. Además, da una idea de los diferentes tipos de interacción que se pueden dar entre el Ni y los diferentes soportes, dependiendo de la temperatura a la cual tiene lugar la reducción. Por

otra parte, también se realizaron una serie de experimentos con el fin de estimar el grado de reducción que presentan los catalizadores en las condiciones de reacción. Para ello, se ha realizado un ensayo de TPR estándar y otro sobre la muestra reducida y se ha utilizado la Ecuación 3.8:

$$\text{Grado de reducción (\%)} = 100 - \frac{(H_2)_1}{(H_2)_2} \cdot 100 \quad \text{Ecuación 3.8}$$

donde:

- $(H_2)_1$ es la cantidad de H_2 consumida en un ensayo de TPR tras la reducción *in situ* de la muestra, y que, por tanto, está relacionada con la cantidad de Ni que no se reduce durante la reducción, y
- $(H_2)_2$ es la cantidad de H_2 consumida en un ensayo de TPR estándar, y que corresponde a la cantidad de Ni total presente en la muestra.

Las medidas de TPR se realizaron en un equipo Micromeritics Autochem 2910. En primer lugar, se pesan alrededor de 50 mg de muestra con tamaño de partícula en el rango 0,250-0,425 mm y se cargan en un reactor de cuarzo en forma de U. A continuación, se realiza un pretratamiento en flujo de Ar a temperatura ambiente durante 15 min y, posteriormente, se cambia el flujo a una mezcla de H_2 y Ar (50 mL/min, 10 % en volumen de H_2), incrementando la temperatura hasta 900 °C con una rampa de 10 °C/min. Para retener el agua formada, se coloca una trampa a la salida y se registra el consumo de H_2 utilizando un detector de conductividad térmica, que es calibrado previamente utilizando la reducción de óxido de cobre (II).

En los experimentos para estimar el grado de reducción en las condiciones de reacción, el dispositivo empleado fue el mismo que en el TPR. En este caso, tras cargar la cantidad de muestra ya indicada de 50 mg, se realiza la reducción de la muestra en las mismas condiciones en las que se realiza *in situ* antes de reacción, con una rampa de 10 °C/min en flujo de H_2 puro hasta 450 °C y se mantiene esta temperatura durante 2 h. Tras la reducción, se procede como en una medida de TPR estándar: se realiza un pretratamiento en flujo de Ar a

temperatura ambiente durante 15 min y, posteriormente, se cambia el flujo a una mezcla de H₂ y Ar (50 mL/min, 10 % en volumen de H₂), incrementando la temperatura hasta 900 °C con una rampa de 10 °C/min y registrando el consumo de H₂ con un detector de conductividad térmica.

3.3.6. Quimisorción de H₂

La quimisorción de gases como el H₂ o el CO es la técnica de uso más extendido para la determinación de superficies metálicas, tamaños de partícula metálica y el grado de dispersión. El proceso de quimisorción se caracteriza por una mayor interacción entre la molécula adsorbida y la especie que actúa como centro activo que en el proceso de fisisorción. Este hecho guarda relación con que, durante la quimisorción, se produce una reacción química entre la molécula quimisorbida y la especie que constituye el centro activo generando así enlaces de mayor fuerza que en el proceso de fisisorción. Además, al tratarse de una reacción química, implica una cierta estequiometría. En el caso del H₂, este se quimisorbe disociativamente sobre los metales. La estequiometría es Metal/H₂=2 para un gran número de metales del grupo VIII cuando los tamaños de las partículas son mayores de 1 nm. En resumen, esta técnica está basada en la capacidad que tienen las partículas metálicas de quimisorber moléculas de H₂, así como en ciertas aproximaciones estequiométricas del proceso de quimisorción y geométricas de la partícula metálica.

Tal y como ocurre con los cálculos para determinar las propiedades texturales mediante adsorción de N₂, el primer paso es también calcular la cantidad de gas necesaria para formar la monocapa. Los moles de H₂ adsorbidos por gramo de muestra vienen dados por la Ecuación 3.9:

$$N_m = \frac{P \cdot V_m}{R \cdot T} \quad \text{Ecuación 3.9}$$

donde:

- N_m son los moles de H₂ quimisorbidos por gramo de muestra,
- V_m el volumen de H₂ que forma la monocapa medido en condiciones estándar de presión y temperatura,

- R es la constante de los gases ideales igual a $0,082 \text{ atm}\cdot\text{L}/(\text{K}\cdot\text{mol})$, y
- P y T la presión y temperatura que son iguales a 1 atm y 273 K , respectivamente.

El valor de V_m se puede determinar mediante la extrapolación a presión cero de la isoterma de quimisorción. A partir del valor de N_m se puede calcular el área metálica superficial (Ecuación 3.10).

$$\text{Superficie metálica} = N_m \cdot F_s \cdot N_A \cdot A_{Me} \quad \text{Ecuación 3.10}$$

donde:

- N_m son los moles de H_2 quimisorbidos por gramo de muestra,
- F_s es el factor estequiométrico (igual a 2 para el Ni),
- N_A es el número de Avogadro,
- A_{Me} es el área cross-sectional ocupada por cada átomo activo de la superficie (igual a $6,494 \text{ \AA}^2/\text{átomo}$ para el Ni) ocupada por cada átomo,

La técnica de quimisorción de H_2 se ha empleado en este trabajo con el fin de determinar la superficie metálica de Ni de la serie de catalizadores basados en sepiolita. Se ha utilizado H_2 como gas ya que su adsorción presenta menos problemas que el CO. En el caso del H_2 , la estequiometría es de un átomo de H por cada átomo de Ni, mientras que el CO se han podido identificar hasta cuatro maneras diferentes de enlazarse con los átomos de Ni superficiales lo que dificulta establecer la estequiometría del proceso [11].

Las medidas de quimisorción se han tomado en un equipo Quantachrome Autosorb-1C. Para este tipo de medidas, se cargan unos 300 mg de muestra con tamaño de partícula en el rango $0,250\text{-}0,425 \text{ mm}$ en el reactor y se lleva a cabo la reducción en las mismas condiciones en las que se realiza *in situ* antes de reacción, con una rampa de $10 \text{ }^\circ\text{C}/\text{min}$ en flujo de H_2 puro hasta $450 \text{ }^\circ\text{C}$ y se mantiene esta temperatura durante 2 h. Tras la reducción, la muestra es desgasificada ($1333\cdot 10^{-3} \text{ Pa}$) a la temperatura de reducción durante 2 h y, pasado este tiempo, se enfría hasta la temperatura de adsorción, en este caso $30 \text{ }^\circ\text{C}$. A continuación, cantidades preseleccionadas de H_2 se van añadiendo secuencialmente a

la muestra, registrando el volumen adsorbido frente a la presión de equilibrio y generando la isoterma. Esta primera isoterma recogida representa la contribución conjunta de la adsorción química y física. Tras registrar esta primera isoterma, la muestra se evacúa de manera que el H₂ que se encuentre fisisorbido se elimina mientras que el que está quimisorbido está fuertemente unido a la superficie y permanece. Así, si después de esta evacuación, se vuelve a introducir el H₂ en el sistema, solo tendrá lugar la adsorción física y se obtendrá la isoterma de fisisorción. Por último, la isoterma de quimisorción se puede obtener mediante diferencia de las isotermas de fisisorción y combinada obtenidas.

3.3.7. Espectroscopia

La espectroscopia es el estudio de las diferentes interacciones entre una radiación electromagnética y la materia. Es un campo amplio que permite conocer propiedades muy diversas de los materiales ya que la interacción que se produce es tan específica que permite obtener gran información sobre el material. Una radiación electromagnética puede definirse en función de su energía, su longitud de onda o su frecuencia, estando estas tres variables relacionadas mediante ecuaciones. Así, las radiaciones electromagnéticas de alta frecuencia tienen una longitud de onda corta y energía alta, mientras que las radiaciones de frecuencia baja tienen una longitud de onda larga y energía baja. De este modo, el espectro electromagnético puede expresarse en términos de cualquiera de estas tres variables (Figura 3.4).

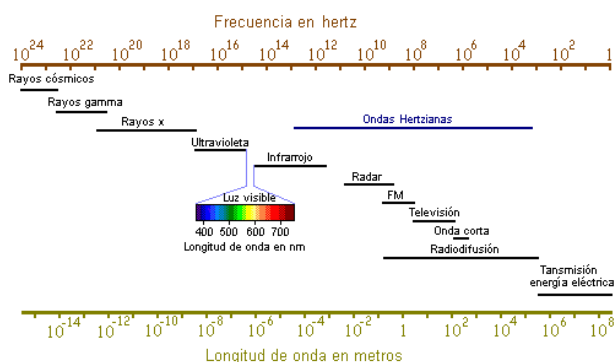


Figura 3.4. Espectro electromagnético [12].

En la actualidad, existen diversos tipos de técnicas espectroscópicas, las cuales se pueden clasificar en función del rango de energía que presente la radiación electromagnética empleada.

3.3.7.1. Espectroscopia fotoelectrónica de rayos X (XPS)

La técnica de espectroscopia fotoelectrónica de rayos X (XPS, acrónimo del término en inglés *X-ray Photoelectron Spectroscopy*) es una técnica analítica de superficie que permite obtener información sobre la composición de la muestra, tanto cualitativa como cuantitativa. De hecho, esta técnica también es conocida como ESCA, acrónimo del término en inglés *Electron Spectroscopy for Chemical Analysis*. Además, el XPS aporta información acerca del entorno del átomo, así como del estado de oxidación en el que se encuentra. Esta técnica se dice que es superficial ya que solo se analizan los primeros 10 nm desde la superficie.

La técnica de XPS consiste fundamentalmente en la excitación de los niveles más internos de los átomos mediante un haz de rayos X, lo que provoca la emisión de fotoelectrones que aportan información sobre la energía de cada nivel y, por tanto, sobre la naturaleza de cada átomo. Para que tenga lugar la emisión del electrón hay que superar una frecuencia umbral ya que si la frecuencia de excitación es demasiado baja el átomo no emite ningún electrón. La energía cinética de los electrones emitidos está relacionada con la energía de enlace del electrón en el átomo o energía de ligadura y la energía de la fuente de rayos X según la Ecuación 3.11:

$$BE = h \cdot \nu - KE - \phi \quad \text{Ecuación 3.11}$$

donde:

- BE (acrónimo del término en inglés *Binding Energy*) es la energía de enlace del electrón al átomo,
- el producto $h \cdot \nu$ es la energía de los fotones de haz de rayos X incidentes,
- KE (acrónimo del término en inglés *Kinetic Energy*) es la energía cinética de los electrones desprendidos de un átomo, y

- ϕ es la función trabajo, la cual es función de, entre otras variables, el equipo empleado y el nivel de vacío en la cámara de análisis.

Por tanto, por medio de la Ecuación 3.11, conociendo la energía del fotón con el que se irradia la muestra y la energía cinética del fotoelectrón emitido, se puede calcular la energía de enlace de dicho electrón en el átomo (energía de ligadura), la cual es característica del átomo y del orbital en el que se encontraba el electrón emitido.

Tras el proceso de fotoemisión electrónica desde las capas más internas del átomo, se genera en estas capas una vacante que produce una serie de fenómenos dirigidos a estabilizar de nuevo el sistema. Estos fenómenos son conocidos como efectos finales o efectos de carga. Entre ellos, se encuentran la aparición de picos satélites, el desdoblamiento espín-orbita y el efecto Auger. Debido a la existencia de todos estos fenómenos, los espectros de XPS suelen ser bastante complejos, pero presentan la ventaja de que suministran gran información y pueden utilizarse para una amplia variedad de muestras.

En este trabajo se ha utilizado la técnica de XPS para analizar la composición superficial de los catalizadores de Ni sobre sepiolita y sobre óxidos de manganeso, así como estimar la cantidad de Ni reducido.

Los espectros de XPS se han tomado en un espectrómetro SPECS equipado con un analizador Phoibos 9MCD multicanal y una fuente dual de radiación de rayos X de Al K α (1483,6 eV) y de Mg K α (1253,6 eV). La energía de enlace del electrón en el átomo (energía de ligadura) se ha determinado con una precisión de $\pm 0,1$ eV. Para ello, se utiliza como referencia para la corrección de carga la señal del C1s (284,6 eV) [13] del carbono para las muestras sobre óxidos de manganeso y la del Si2p (103,4 eV) [14] para las muestras de sepiolita. En cuanto a los análisis cuantitativos, se realizan mediante el análisis de las áreas que quedan encerradas bajo las señales correspondientes a los diferentes elementos, aplicando los factores de corrección apropiados y utilizando el software CasaXPS.

Durante las medidas, se mantiene una presión residual en la cámara de ionización por debajo de 10^{-9} mbar. Las muestras sólidas se prensan en forma de pastilla o se depositan sobre un celo de doble cara y se introducen en la cámara de ultra-alto vacío (10^{-9} mbar) para la

desgasificación antes de la medida. Las medidas de muestra reducida corresponden a la medida de la muestra tras un pretratamiento en H₂ puro (15 mL/min) a 450 °C durante 2 h con una rampa hasta dicha temperatura de 10 °C/min.

3.3.7.2. Espectroscopia infrarroja

La espectroscopia infrarroja permite obtener información sobre la estructura de un material sólido. Además, la adsorción de moléculas sonda y su seguimiento mediante espectroscopia infrarroja permite caracterizar la superficie del material, así como sus propiedades ácido-base. La espectroscopia infrarroja utiliza como fundamento el hecho de que los átomos que forman las moléculas no se encuentran estáticos, sino que están en movimiento constante unos respecto a otros. Estos movimientos tienen frecuencias características, de manera que una molécula absorberá la energía de un haz infrarrojo cuando la energía incidente sea igual a la necesaria para que se dé una transición vibracional. Para que un modo vibracional en una molécula sea activa a la radiación infrarroja, debe estar asociada con cambios en el dipolo permanente. Cada tipo de enlace absorbe radiación infrarroja a una frecuencia característica (Figura 3.5), lo que permite determinar qué tipo de grupos funcionales posee el material. En general, cuanto más fuerte sea un enlace, más energía será necesaria para excitar la vibración del enlace. De este modo, la frecuencia de vibración será más alta para enlaces triples que para enlaces dobles y, a su vez, la correspondiente a enlaces dobles mayor que para enlaces simples.

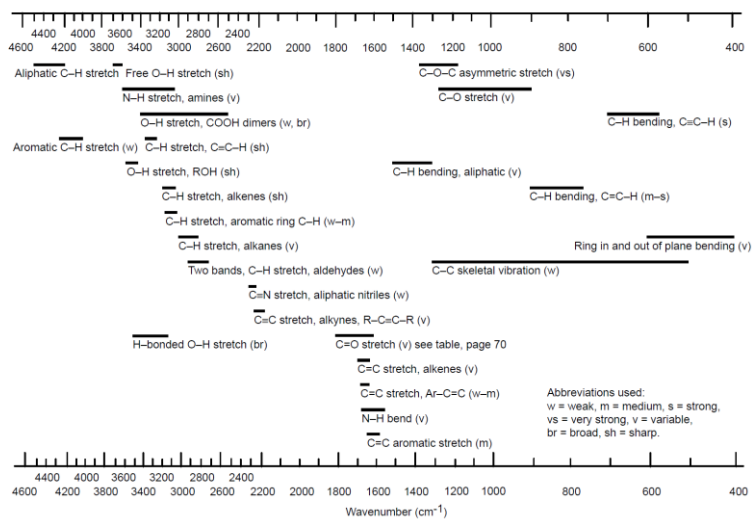


Figura 3.5. Bandas de absorción de enlaces en moléculas orgánicas [15].

La región del espectro electromagnético correspondiente al infrarrojo se divide en tres regiones en función de su relación con el espectro visible: el infrarrojo cercano, medio y lejano. De este modo, el infrarrojo lejano abarca las frecuencias entre 400 y 10 cm^{-1} y se encuentra adyacente a la región de microondas, por lo que posee una baja energía. El infrarrojo medio (entre 4000 y 400 cm^{-1}) puede ser usado para estudiar las vibraciones fundamentales (Figura 3.5) y es donde tiene lugar la gran mayoría de aplicaciones analíticas. Por último, el infrarrojo cercano se extiende en el intervalo entre 12500 y 4000 cm^{-1} .

Piridina

La adsorción de piridina sobre la muestra y su seguimiento mediante espectroscopia infrarroja permite caracterizar la acidez de la superficie del material. La acidez puede ser de tipo Brønsted, cuando el proceso implica la transferencia de un protón, o de tipo Lewis, si involucra la cesión de un par electrónico. Así, según la teoría de Brønsted y Lowry, un ácido es una sustancia que actúa como dadora de protones; mientras que, atendiendo a teoría de Lewis, un ácido es el compuesto que acepta un par electrónico.

La piridina es una base débil de tal manera que reacciona con ácidos Brønsted y Lewis, adsorbiéndose de forma diferente según el tipo de centro. Esta diferente forma de adsorción puede ser identificada y cuantificada mediante espectroscopia infrarroja. En concreto, la piridina adsorbida sobre un centro Lewis corresponde a la banda del infrarrojo obtenido en torno a 1460 cm^{-1} , mientras que la piridina asociada a un centro Brønsted, formando el ion piridinio, aparece en torno a 1545 cm^{-1} [16].

La utilización de piridina como molécula sonda se ha utilizado en el presente trabajo para determinar la densidad de centros ácidos Brønsted y Lewis de los catalizadores soportados sobre zeolita. La densidad de estos dos tipos de centros se ha determinado a partir de la intensidad de sus correspondientes bandas (H) según la Ecuación 3.12 y la Ecuación 3.13, empleando los coeficientes molares de extinción determinados por Emeis [17]:

$$B(\text{mmol piridina/g}) = 1,88 \cdot H_B \cdot \frac{0,65^2}{10} \quad \text{Ecuación 3.12}$$

$$L(\text{mmol piridina/g}) = 1,42 \cdot H_L \cdot \frac{0,65^2}{10} \quad \text{Ecuación 3.13}$$

donde:

- B y L son la acidez tipo Brønsted y Lewis, respectivamente, expresada como mmol de piridina por g de catalizador, y
- H_B y H_L es el área de las bandas características de la acidez tipo Brønsted y Lewis, respectivamente, en el espectro normalizado.

Las medidas han sido registradas en un espectrómetro Nicolet 710 FTIR. Para este análisis, se utilizan pastillas autoconsistentes del material (en torno a los 10-15 mg), las cuales son, en primer lugar, pretratadas durante toda la noche a vacío a 400 °C . A continuación, se satura la muestra con vapor de piridina (650 Pa) a temperatura ambiente y se elimina el exceso mediante vacío. Posteriormente, se lleva a cabo la desorción, incrementando la temperatura hasta 150, 250 y 400 °C y tomando el espectro correspondiente a temperatura ambiente. Así, la desorción a distintas temperaturas permite obtener información sobre la fortaleza de los centros ácidos de la muestra.

Monóxido de carbono (CO)

La utilización de monóxido de carbono (CO) como molécula sonda y su seguimiento mediante espectroscopia infrarroja permite caracterizar tanto centros ácidos como superficies metálicas en cuanto a características como es el estado de oxidación o la dispersión [18]. El CO es una base débil que tiene un momento dipolar permanente, lo que hace que el modo de tensión C-O sea activo en el infrarrojo. En la molécula libre, el número de onda de la tensión fundamental es 2143 cm^{-1} [19], y este cambia cuando la molécula interacciona con la superficie del material.

En cuanto a la unión del CO con la superficie metálica, esta involucra una donación tipo σ de densidad electrónica desde el CO hacia el metal y una retrodonación tipo π del metal al CO, según se describe en el modelo desarrollado por Blyholder [20]. La donación desde el CO tiene lugar desde su orbital 5σ y fortalece el enlace C-O, mientras que la retrodonación recae sobre el orbital antienlazante 2π de la molécula y debilita el enlace. Por tanto, cuanto mayor retrodonación exista, más débil será el enlace C-O y su longitud aumentará. Este hecho puede seguirse mediante espectroscopia infrarroja como un desplazamiento de la frecuencia de vibración del CO hacia valores menores. Por el contrario, la coordinación tipo σ desde el CO al metal provoca que la frecuencia de vibración del CO sea desplazada a valores más altos [19].

La importancia de la retrodonación depende del tipo de enlace del CO a la superficie del metal, así como de la densidad de carga electrónica de los orbitales del átomo metálico, la cual, a su vez, depende, entre otras variables, de su estado de oxidación [18]. Dependiendo de si el enlace es lineal, puente o múltiple, según esté enlazado a uno, dos o varios átomos metálicos, respectivamente, la frecuencia de vibración del CO se desplazará a una región de frecuencias de vibración característica. La variación de la frecuencia en función de la multiplicidad de enlace entre el CO y la superficie metálica es una consecuencia directa de la retrodonación de densidad electrónica. De manera que, a medida que aumenta el número de enlaces entre el CO y la superficie metálica se favorece la retrodonación y se debilita el enlace C-O. En la Figura 3.6 se esquematizan diferentes casos de adsorción del CO sobre el Ni soportado sobre Al_2O_3 y la frecuencia aproximada a la que aparece:

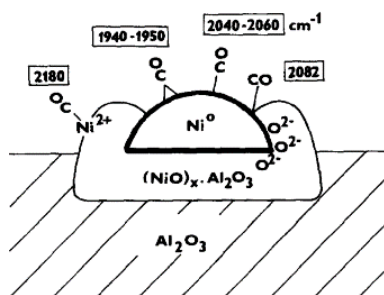


Figura 3.6. Adsorción de CO relativo a Ni soportado sobre Al_2O_3 y las correspondientes frecuencias a las que aparece en cm^{-1} [21].

En el presente trabajo, la adsorción de CO y su seguimiento mediante espectroscopia infrarroja se ha empleado para caracterizar la superficie de Ni presente en los catalizadores basados en sepiolita.

Los ensayos se han realizado en un equipo Nicolet 6700 FTIR. El procedimiento seguido consiste en preparar una pastilla autoconsistente del material con un diámetro de 20 mm y un peso de 50 mg y someterla a un pretratamiento en aire sintético a $400\text{ }^\circ\text{C}$ durante 1 h. Luego, la pastilla se transfiere en una celda de baja temperatura. En esta celda, antes de la adsorción de CO, se hace de nuevo un pretratamiento en aire sintético a $200\text{ }^\circ\text{C}$ durante 30 min. Transcurrido este tiempo, se enfría hasta $-160\text{ }^\circ\text{C}$ y se comienza a suministrar una mezcla de CO al 5 % en volumen en He hasta saturación. Antes de la medida, se elimina el CO fisorbido mediante la aplicación de vacío. A continuación, la desorción de CO es seguida en función de la temperatura a vacío.

3.3.8. Microscopia electrónica

La microscopia electrónica es una técnica que permite obtener imágenes de alta resolución de un material, las cuales suministran información única sobre la estructura del material, su morfología, su topología, su composición química o la caracterización de defectos. Estas imágenes son producidas a partir de la interacción de un haz de electrones con la muestra. La utilización de electrones es lo que hace posible la obtención de imágenes de tan alta resolución y es la principal diferencia que presenta la microscopia electrónica frente a la óptica. Un

microscopio óptico utiliza fotones o luz visible para formar imágenes, por lo que su aplicación está limitada a la longitud de onda de la luz visible. Sin embargo, un microscopio electrónico emplea electrones, que tienen una longitud de onda menor que los fotones del espectro visible y, por tanto, poseen mayor energía. Esto permite alcanzar ampliificaciones mayores, pudiendo llegar hasta resoluciones atómicas.

Los microscopios electrónicos cuentan con una serie de elementos básicos como son: el cañón de electrones, el cual emite electrones que colisionan con la muestra, una serie de lentes magnéticas para poder dirigir y enfocar el haz de electrones, un sistema de vacío, para minimizar que los electrones sean desviados por las moléculas de aire, y un sistema de detectores que genere la imagen a partir de la señal recibida.

La interacción del haz de electrones con la muestra produce diversos procesos (Figura 3.7) y la medida de estas diferentes interacciones da lugar a las diferentes técnicas de microscopía electrónica. Estas interacciones pueden ser clasificadas en dos grupos principales: interacciones elásticas, cuando no se transmite energía del electrón a la muestra, e interacciones inelásticas, cuando parte de la energía es transferida a la muestra (rayos X, electrones Auger, electrones secundarios, etc.).

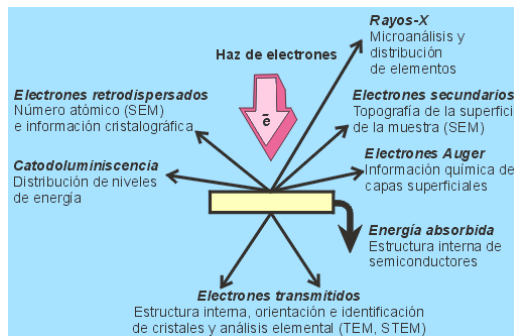


Figura 3.7. Interacción del haz de electrones con la muestra [22].

3.3.8.1. Microscopia electrónica de transmisión (TEM)

La microscopia electrónica de transmisión (TEM, acrónimo del término en inglés *Transmission Electron Microscopy*) utiliza electrones que son acelerados al aplicar un potencial negativo y focalizados mediante lentes hacia la muestra. Tras pasar a través de la muestra, gracias a una lente objetivo, los haces transmitidos y dispersados se concentran y permiten obtener la imagen. La información que proporciona es una imagen con distintas intensidades de gris, que guardan relación con el grado de dispersión de los electrones incidentes.

Las imágenes pueden obtenerse en dos modos diferentes: campo claro (si la imagen se forma a partir del haz transmitido, entonces la imagen del objeto es oscura sobre un fondo claro) o campo oscuro (si se utilizan los electrones que han sido dispersados, la imagen del objeto será brillante y el fondo oscuro), siendo la primera la más empleada.

Además, si la muestra es cristalina, mediante esta técnica, se pueden obtener diagramas de difracción. Estos difractogramas suministran información sobre la orientación y estructura de las fases cristalinas presentes. También es posible obtener información acerca de la composición del material. Si se combina esta técnica con un analizador de dispersión de energía de rayos X (EDX, acrónimo del término en inglés *Energy Dispersive X-ray*) es posible obtener información sobre la composición química del material a partir de los rayos X que produce el material al ser bombardeado con electrones, ya que estos son característicos de cada elemento.

Una variación de la técnica TEM consiste en detectar los electrones transmitidos a través de la muestra mientras esta es escaneada. Este tipo de microscopia es conocida como STEM, acrónimo del término en inglés *Scanning Transmission Electron Microscopy*. Esta última técnica tiene la ventaja sobre la técnica de TEM de reducir el daño por radiación, ya que el haz no estacionario, sino que se mueve barriendo la muestra.

La microscopia electrónica de transmisión ha sido aplicada en este trabajo en los catalizadores basados en sepiolita (modo STEM) y en todorokita.

El microscopio utilizado ha sido el modelo JEM 2100F de JEOL, un microscopio electrónico de transmisión de alta resolución de 200 kV.

Para la preparación de las muestras, es importante tener en cuenta que la muestra tiene que permitir que los electrones puedan atravesarla. Para ello, se dispersa una pequeña cantidad del catalizador en isopropanol y a continuación, se coloca una o dos gotas dependiendo de la concentración de la mezcla sobre una rejilla de Cu filmada con carbono. Esta rejilla una vez seca puede ser observada directamente en el microscopio. La muestra también puede prepararse directamente en estado sólido sin mezclarla con ningún disolvente con el fin de preservar al máximo las características del material. En este caso, basta con introducir la rejilla de Cu filmada con carbono en el sólido y parte de este quedará adherido.

3.3.8.2. Microscopia electrónica de barrido (SEM)

La microscopia electrónica de barrido (SEM, acrónimo del término en inglés *Scanning Electron Microscopy*) explora la superficie de la muestra recorriéndola con un haz muy concentrado de electrones. Cuando el haz concentrado interactúa con la muestra, se generan diferentes radiaciones que son recogidas por los detectores y transformadas en imágenes.

Entre estos tipos de radiación resultantes tras la interacción del haz con la muestra hay que destacar los electrones secundarios y los electrones retrodispersados. Los electrones secundarios son electrones de baja energía que resultan de la emisión correspondiente a los átomos más cercanos a la superficie, mientras que los electrones retrodispersados han interactuado con los núcleos de los átomos de la muestra y son reflejados en sentido contrario. La intensidad de emisión de los electrones retrodispersados depende del número atómico de los átomos de la muestra, produciendo los átomos más pesados mayor cantidad de electrones retrodispersados. De este modo, una imagen generada a partir de este tipo de electrones es capaz de suministrar información sobre la composición química de la muestra por diferencia de contraste.

Una variante de este tipo de microscopia es la microscopia electrónica de barrido de emisión de campo (FESEM, acrónimo del término en inglés *Field Emission Scanning Electron Microscope*). Como el SEM, el FESEM permite obtener gran información sobre la superficie de

la muestra, pero con mayor resolución y con un rango de energía mucho mayor gracias a un sistema de generación de electrones diferente.

En el presente trabajo se ha empleado el FESEM con el fin de conocer la morfología superficial de los catalizadores sobre todorokita en distintas fases de su síntesis, para identificar los cambios que tienen lugar con procesos como la calcinación o la reducción. Además, se han analizado los catalizadores soportados sobre sepiolita y todorokita antes y después del ensayo de estabilidad.

Para ello, se ha empleado un microscopio modelo Ultra 55 de Zeiss, un microscopio electrónico de barrido de emisión de campo que cuenta con varios detectores (de electrones secundarios y retrodispersados) permitiendo obtener diferente información de la muestra. La preparación de las muestras consiste en la deposición de una pequeña cantidad de sólido sobre una cinta adhesiva de doble cara, la cual se fija previamente a un portamuestras. A continuación, se elimina mediante soplado el sólido restante que no ha quedado bien adherido a la muestra y se introduce el portamuestras en el microscopio.

3.4. Ensayos catalíticos

El comportamiento de los catalizadores en la reacción de metanación de CO₂ se ha evaluado mediante ensayos catalíticos. En los siguientes apartados se describe el sistema de reacción empleado, así como el procedimiento seguido para la realización de un ensayo estándar y los cálculos involucrados en la determinación de la actividad y selectividad. Además, se detallan las condiciones experimentales empleadas para otros ensayos catalíticos realizados.

3.4.1. Descripción del equipo

El equipo utilizado para los ensayos catalíticos se esquematiza en la Figura 3.8 y puede ser dividido en tres partes: sistema de alimentación, sistema de reacción y análisis de los productos obtenidos.

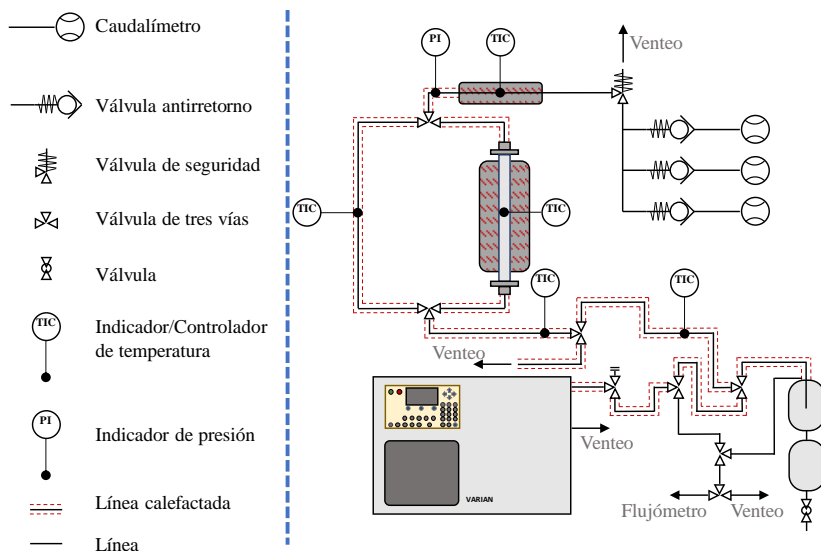


Figura 3.8. Esquema del sistema de reacción.

El sistema de alimentación está formado por tres caudalímetros másicos suministrados por Bronkhorst High-Tech B.V., los cuales permiten suministrar las cantidades deseadas de CO_2 , H_2 y N_2 , previa calibración con un flujómetro de bureta convencional. Aguas abajo de estos caudalímetros, en la línea de cada gas, se dispone de una válvula antirretorno para evitar el posible retorno de compuestos del equipo a las líneas de alimentación. Además, se dispone de una válvula de alivio de presión, para evitar posibles problemas de sobrepresión en el sistema, y un precalentador, cuya finalidad es acondicionar los gases de entrada al reactor a la temperatura deseada.

En cuanto al sistema de reacción, este cuenta con una serie de líneas y válvulas calefactadas para dirigir los gases alimentados a través del resto del equipo. Es importante que el sistema esté adecuadamente calefactado para evitar posibles condensaciones de los productos de reacción formados. Para ello, el sistema cuenta con diferentes termopares y controladores que lo mantienen a la temperatura deseada. Las primeras válvulas que se encuentran tras el sistema de alimentación, permiten dirigir el flujo de gases hacia la zona de reacción o de *bypass*. La zona de reacción está formada por un reactor tubular de lecho fijo

(Figura 3.9) en el que se localiza el lecho catalítico y que está calefactado por medio de un horno. Por su parte, la zona de *bypass*, permite analizar la composición de los gases que se alimentan al reactor, sin pasar por el reactor.

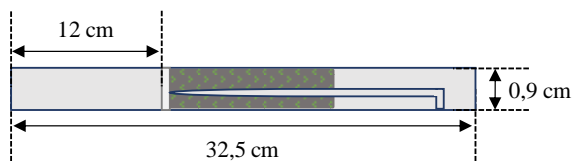


Figura 3.9. Reactor tubular de lecho fijo.

El lecho catalítico dispuesto en el reactor está formado por partículas de catalizador (tamaño en el rango 0,250-0,425 mm) mezclado con partículas de carburo de silicio (tamaño mayor de 0,600 mm), un material inerte que permite mantener el volumen del lecho catalítico constante a 5 mL. El reactor que contiene el lecho catalítico es un reactor de cuarzo con una vaina interna en la que se introduce un termopar que, situado a mitad del lecho catalítico, permite controlar la temperatura del mismo. Teniendo en cuenta las medidas del reactor especificadas en la Figura 3.9, se tiene que el lecho catalítico tiene una altura de 7,9 cm y, por tanto, se cumplen las condiciones entre la longitud (L), diámetro del reactor (d) y el diámetro de partícula (d_{cat}) de: $L/d_{cat} > 100$ y $d/d_{cat} > 10$, las cuales permiten confirmar la idealidad del flujo pistón [23].

La última parte del sistema de reacción, cuenta con un depósito refrigerado en el cual los productos líquidos de la reacción son condensados y separados de los productos en forma de gas.

Esta última parte del sistema de reacción está conectado directamente con el sistema de análisis de productos formado por un cromatógrafo de gases (Varian 3800 GC) que utiliza Ar como gas portador. Concretamente, este cromatógrafo de gases está equipado con:

- dos tipos de detectores: un detector de conductividad térmica (TCD, acrónimo del término en inglés *Thermal Conductivity Detector*) y un detector de ionización de llama (FID, acrónimo del término en inglés *Flame Ionization Detector*),

- dos columnas: HayeSep Q (1/8", 2 m) y MolSieve 13X (1/8", 1,5 m), mediante las cuales se separan los gases a analizar, y,
- un metanizador, que consiste en una línea que contiene un catalizador y que permite transformar pequeñas cantidades de CO y CO₂ en CH₄ para su análisis en el FID.

3.4.2. Descripción de un experimento estándar

Los ensayos catalíticos han sido realizados a presión atmosférica y en un rango de temperaturas comprendido entre 250 y 450 °C. En los ensayos estándar, la velocidad espacial empleada es de 9000 mL/(g_{cat}·h), definida en función del flujo de los reactivos, CO₂ e H₂, y el flujo total de gases es de 125 mL/min con composición molar CO₂:H₂:N₂=18:72:10. Por tanto, la relación molar H₂:CO₂ en la corriente de entrada es de 4:1, que es la relación estequiométrica entre ambos reactivos de la reacción de metanación de CO₂. La realización de un ensayo catalítico estándar comprende los siguientes pasos:

1. Carga del reactor. Se pesa la cantidad necesaria de catalizador según las condiciones de velocidad espacial del experimento (0,750 g para un ensayo estándar) y se mide su volumen. A continuación, se añade el volumen necesario de carburo de silicio para alcanzar un volumen total de lecho de 5 mL. El catalizador se encuentra en forma de partículas de tamaño dentro del rango 0,250-0,425 mm, mientras que el carburo de silicio son partículas de tamaño mayor que 0,600 mm. Luego, se mezclan adecuadamente las cantidades de catalizador y carburo de silicio para que la mezcla sea lo más homogénea posible y se introduce en el reactor.
2. Comprobación de estanqueidad. Se coloca el reactor cargado en el sistema de reacción y se comprueba que el sistema es estanco, es decir, que todos los gases introducidos en el sistema circulan a través de este y ninguna porción de estos gases sale del sistema cerrado.
3. Activación del catalizador. Se fija el flujo de H₂ a 150 mL/min y se encienden los controladores de temperatura del sistema, que se fijan a 150 °C en todas las líneas salvo en el horno que

contiene el reactor, donde será de 450 °C. La rampa de temperatura empleada en todos los controladores es de 10 °C/min. Una vez que se alcanza la temperatura indicada en el reactor (450 °C), se mantiene en estas condiciones durante 2 h más. Transcurrido este tiempo, se introduce N₂ (50 mL/min) en el sistema y se baja la temperatura hasta 150 °C.

4. Ensayo catalítico. La temperatura del reactor se sube hasta la primera temperatura de reacción, generalmente 250 °C, y se conecta el sistema de refrigeración del depósito donde condensan los productos de reacción líquidos. Una vez que se alcanza la temperatura fijada, se dirige el flujo hacia la línea de *bypass* y se fijan los flujos de CO₂, H₂ y N₂ (22,5, 90 y 12,5 mL/min, respectivamente, en un ensayo estándar). Tras realizar dos análisis de esta mezcla de alimentación, se dirige el flujo al reactor con el lecho catalítico y se va incrementando la temperatura, generalmente en intervalos de 50 °C. A cada temperatura, se realizan tres análisis de los productos de reacción a la salida del reactor. En la Figura 3.10 y Figura 3.11 se encuentran dos ejemplos de cromatogramas típicos para un análisis de *bypass* y reacción, respectivamente. En los cromatogramas de *bypass* (Figura 3.10), se observan los picos correspondientes al H₂, N₂ y CO₂ en el TCD, mientras que en el FID estos compuestos no son detectables. Por su parte, en los cromatogramas de reacción (Figura 3.11), se distinguen los picos correspondientes a H₂, N₂, CO, CH₄ y CO₂ en el TCD y, en el FID, el CH₄ procedente de la transformación del CO mediante el metanizador y el CH₄ de reacción.
5. Finalización del ensayo. Una vez tomadas todas las medidas necesarias, se cortan los flujos de CO₂ e H₂ y se aumenta el flujo de N₂ hasta 100 mL/min. Además, se apagan los controladores de temperatura para que el sistema se enfríe y el sistema de refrigeración del depósito de condensación de líquidos. Los líquidos recogidos en el depósito de condensación pueden ser recogidos al terminar los análisis de cada temperatura o al final del experimento.

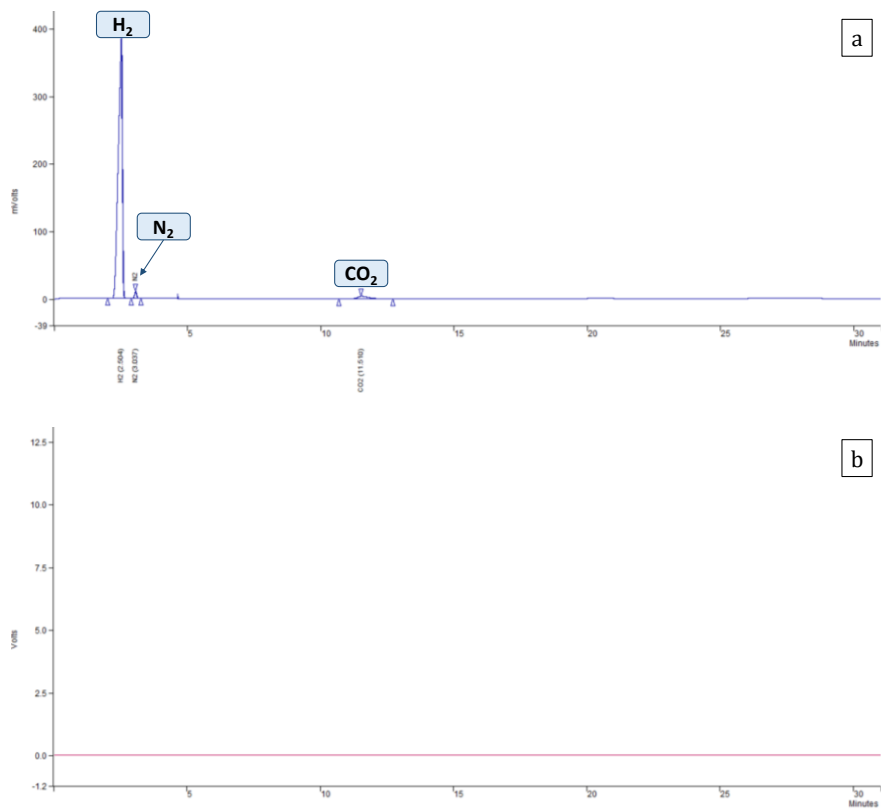


Figura 3.10. Cromatogramas correspondientes a un análisis de bypass de los detectores TCD (a) y FID (b).

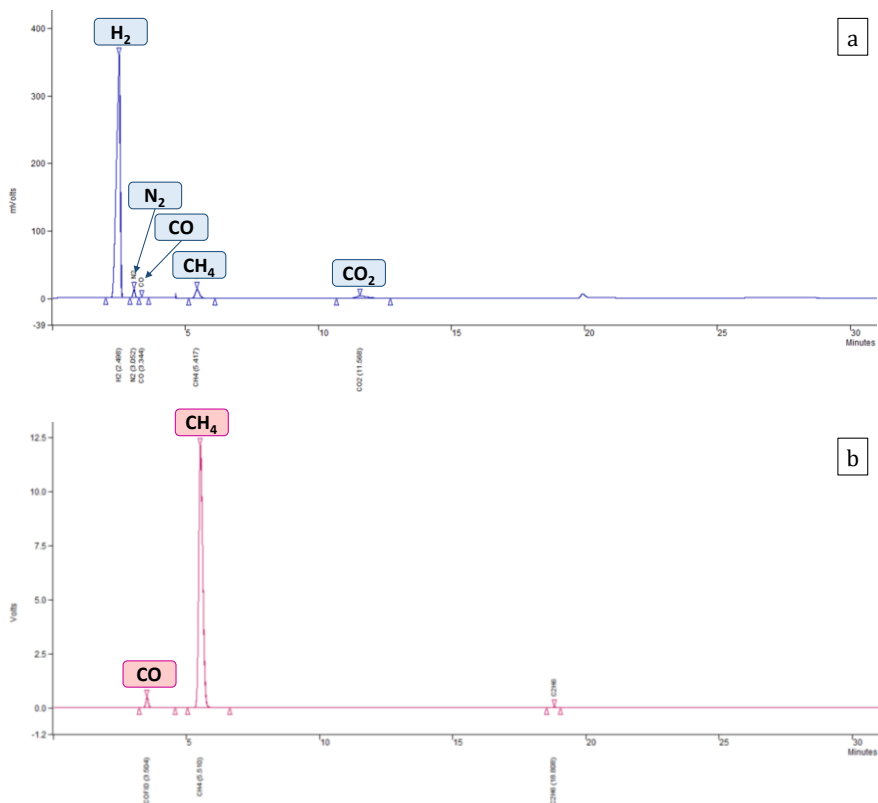


Figura 3.11. Cromatogramas correspondientes a un análisis de reacción de los detectores TCD (a) y FID (b).

3.4.3. Otros experimentos

Además del experimento estándar descrito en el apartado 3.4.2, durante el presente trabajo se han realizado otro tipo de ensayos catalíticos, los cuales se describen a continuación y cuyas condiciones están resumidas en la Tabla 3.5.

Tabla 3.5. Resumen de condiciones de reacción de los ensayos catalíticos.

Experimento	T (°C)	m _{cat} (g)	Flujo (mL/min)	GHSV (mL/(g _{cat} ·h))
Estándar	250-450	0,7500	125,00	9000
36000 mL/(g _{cat} ·h)	250-450	0,3750	250,00	36000
Estabilidad	300	0,3750	250,00	36000
Variación GSHV	300	0,1875 0,3750	125,00 - 875,00	18000 - 252000
Biogás	280	0,1875	158,75	36000
Estabilidad biogás	280	0,1875	158,75	36000

3.4.3.1. Experimento a 36000 mL/(g_{cat}·h)

Las condiciones empleadas para los ensayos estándar a 36000 mL/(g_{cat}·h) son muy similares a las de un experimento estándar. Las diferencias respecto a un ensayo estándar son que el flujo total empleado es de 250 mL/min y la cantidad de catalizador es de 0,375 g. De este modo, duplicando el flujo y con la mitad de catalizador, se consigue multiplicar la velocidad espacial del ensayo estándar por cuatro, dando el valor de 36000 mL/(g_{cat}·h).

3.4.3.2. Experimento de estabilidad

Las pruebas de estabilidad se han llevado a cabo a una velocidad espacial de 36000 mL/(g_{cat}·h). En el caso de los catalizadores sobre sepiolita, el experimento se ha realizado con un flujo total de 250 mL/min y 0,375 g de catalizador, siendo la temperatura de 300 °C. Este experimento también se ha ejecutado utilizando un catalizador soportado sobre óxido de manganeso.

Además, empleando este último catalizador, se ha realizado una prueba de estabilidad con una mezcla simulada de biogás. En este caso, el flujo de CO₂, H₂ y N₂ es de 125 mL/min en total y se han utilizado 0,1875 g de catalizador. Además, se ha añadido CH₄ en una proporción CO₂:CH₄=40:60, dando lugar a un flujo total de 158,75 mL/min. La velocidad espacial utilizada en este experimento ha sido de 36000 mL/(g_{cat}·h) y la temperatura de reacción, 280 °C.

Se han escogido estas condiciones de operación para los experimentos de selectividad por ser con las que se obtiene una elevada conversión de CO₂ sin llegar a alcanzar valores de equilibrio. De este modo, si el catalizador presenta cierta desactivación esta puede ser detectada.

3.4.3.3. Experimento de variación de velocidad espacial

Con objeto de variar el tiempo de contacto, se han realizado experimentos con dos cantidades de catalizador: 0,1875 g y 0,375 g. Con estas cantidades de catalizador y variando el caudal total entre 125 y 875 mL/min, se consigue operar en un rango de velocidad espacial entre 18000 y 252000 mL/(g_{cat}·h). Todos los ensayos se han realizado a 300 °C.

3.4.3.4. Experimento con mezcla simulada de biogás

La mezcla simulada de biogás empleada contiene una proporción CO₂:CH₄=40:60. Este experimento se ha llevado a cabo con un flujo total de 158,75 mL/min, de los cuales 125 mL/min son de CO₂, H₂ y N₂. La temperatura de reacción de estos ensayos ha sido de 280 °C y la velocidad espacial, al estar expresada en función de los flujos de CO₂ e H₂, sigue siendo 36000 mL/(g_{cat}·h).

3.4.4. Tratamiento de datos

Los análisis realizados mediante cromatografía de gases permiten calcular las cantidades de cada gas que contiene la mezcla que llega al cromatógrafo y, a partir de estas, determinar parámetros como la conversión de CO₂ o la selectividad a los productos de reacción. Esta cuantificación es posible ya que existe una relación entre el área de cada pico, asignado a un determinado compuesto, y la cantidad de dicho compuesto en la mezcla.

La cuantificación de cada gas mediante cromatografía se realiza utilizando como patrón el N₂ y haciendo uso de los factores de respuesta. En primer lugar, se calculan los factores de respuesta del TCD y del FID a

partir de los análisis de una mezcla de gases de composición conocida: CO₂ (15 %), H₂ (48 %), N₂ (20 %), CH₄ (15 %), CO (2 %), por medio de la Ecuación 3.14 y la Ecuación 3.15. Una vez calculados los factores de respuesta, se determinan las cantidades de cada compuesto detectado por el TCD a partir del área del pico asignado a dicho compuesto. Este cálculo se realiza despejando de la Ecuación 3.14 los moles de analito y suponiendo que el N₂ introducido no sufre reacción, ya que se trata de un gas inerte, y, por tanto, el caudal molar introducido a la entrada del reactor es igual que el caudal molar a la salida del reactor. A continuación, utilizando el CH₄ determinado por el TCD como referencia, se calculan las cantidades de cada compuesto detectado por el FID a partir del área del pico correspondiente. Para ello, se utiliza la Ecuación 3.15 despejando, de nuevo, los moles de analito.

$$FR_{TCD} = \frac{\left(\frac{A}{mol}\right)_{analito}}{\left(\frac{A}{mol}\right)_{N_2}} \quad \text{Ecuación 3.14}$$

$$FR_{FID} = \frac{\left(\frac{A}{mol \cdot PM}\right)_{analito}}{\left(\frac{A}{mol \cdot PM}\right)_{CH_4}} \quad \text{Ecuación 3.15}$$

donde:

- FR_x es el factor de respuesta de cada compuesto o analito en el TCD o en el FID,
- A es el área del pico correspondiente al analito o a la referencia (N₂ o CH₄),
- mol son los moles del analito o a la referencia (N₂ o CH₄), y
- PM es su peso molecular.

Una vez calculadas las cantidades correspondientes a cada compuesto, el parámetro de conversión de CO₂ se define según la siguiente Ecuación 3.16:

$$X_{CO_2}(\%) = \frac{\left(\frac{mol}{h}\right)_{CO_2,E} - \left(\frac{mol}{h}\right)_{CO_2,S}}{\left(\frac{mol}{h}\right)_{CO_2,E}} \cdot 100 \quad \text{Ecuación 3.16}$$

donde:

- X_{CO_2} es la conversión de CO_2 .
- $\left(\frac{mol}{h}\right)_{CO_2,E}$ es el flujo molar de CO_2 a la entrada del reactor, la cual se determina a partir de los análisis realizados del *bypass*, y
- $\left(\frac{mol}{h}\right)_{CO_2,S}$ es el flujo molar de CO_2 a la salida del reactor.

También se calcula la selectividad a los productos generados referida a la fracción de gases (Ecuación 3.17).

$$S_i(\%) = \frac{\left(\frac{mol}{h}\right)_{i,S} - \left(\frac{mol}{h}\right)_{i,E}}{\sum_{\text{productos}} \left(\left(\frac{mol}{h}\right)_{i,S} - \left(\frac{mol}{h}\right)_{i,E}\right)} \cdot 100 \quad \text{Ecuación 3.17}$$

donde:

- S_i es la selectividad del producto i , referida a la fracción gaseosa de los productos de reacción,
- $\left(\frac{mol}{h}\right)_{i,S}$ es el flujo molar del producto i a la salida del reactor, y
- $\left(\frac{mol}{h}\right)_{i,E}$ es el flujo molar del producto i a la entrada del reactor que, generalmente, será igual a cero.

Por último, para confirmar la validez de los resultados obtenidos, se calcula, para cada análisis, el balance de C. Este balance consiste en calcular el número de moles de C a la entrada y a la salida del reactor. El balance de C es correcto cuando el número de moles de C introducidos al reactor es igual al número de moles de C a la salida del reactor. Para este cálculo, se tienen en cuenta todos los compuestos que contienen C, así como el número de C que presentan. La fórmula empleada para este cálculo se recoge en la siguiente Ecuación 3.18:

$$\text{Balance C (\%)} = \frac{\sum \left(n_i \cdot \left(\frac{\text{mol}}{h} \right)_i \right)_S}{\sum \left(n_i \cdot \left(\frac{\text{mol}}{h} \right)_i \right)_E} \cdot 100 \quad \text{Ecuación 3.18}$$

donde:

- n_i es el número de átomos de C que presenta el compuesto i,
- $\left(\frac{\text{mol}}{h} \right)_i$ es el flujo molar del compuesto i, y
- E y S designan los valores a la entrada y salida del reactor, respectivamente.

En todos los análisis realizados el balance de C fue del 100±5 %.

3.5. Estudios de mecanismo de reacción

Los estudios de mecanismo de reacción se han llevado a cabo mediante espectroscopia infrarroja *in situ*. Como ya se ha visto en el apartado 3.3.7.2, la espectroscopia infrarroja permite determinar los tipos de enlace que existen en la muestra. Si se realiza un análisis, por medio de esta técnica, *in situ*, es decir, con los gases de reacción utilizados en condiciones de operación reales, se pueden determinar los diferentes tipos de enlaces que se forman por la interacción entre reactivos y productos con el catalizador. De este modo, es posible identificar los intermedios de reacción formados y su interacción con el catalizador para, finalmente, establecer el mecanismo por el cual tiene lugar la reacción.

Esta técnica se ha utilizado en este trabajo para estudiar y proponer un posible mecanismo de reacción en la metanación de CO₂ utilizando las formulaciones con mayor actividad catalítica.

Concretamente, la técnica empleada para estos experimentos es denominada DRIFTS, acrónimo del término en inglés *Diffuse Reflectance Infrared Fourier Transform Spectroscopy*. En este modo de medida de espectroscopia infrarroja, se llena una pequeña cavidad con cierta profundidad con partículas del material sólido. En esta configuración, cuando la radiación incide sobre la muestra, pueden darse dos

situaciones: (i) que el haz sea reflejado directamente por la superficie formando el mismo ángulo que el haz incidente, o (ii) que el haz interactúe con la muestra, traspasando las primeras capas de material, y que sea reflejado tras esta interacción. El primer tipo de radiación recibe el nombre de reflectancia especular, mientras que en el segundo se trata de reflectancia difusa (Figura 3.12). Dentro de la reflectancia difusa, puede, a su vez, diferenciarse entre reflectancia difusa especular, si no llega a atravesar ninguna partícula, o reflectancia difusa verdadera, si penetra en una partícula del material. Este último tipo de interacción, la reflectancia difusa verdadera, es la que proporciona información sobre las propiedades del material. Estas interacciones y reflexiones tienen lugar repetidamente en toda la muestra y, finalmente, la reflectancia difusa es dirigida al detector. Es importante tener en cuenta que los dos tipos de reflectancia difusa no pueden ser separados y, por tanto, ambos son recogidos por el detector. De este modo, en muchos casos, la resolución del espectro obtenido mediante esta técnica resulta bastante compleja.

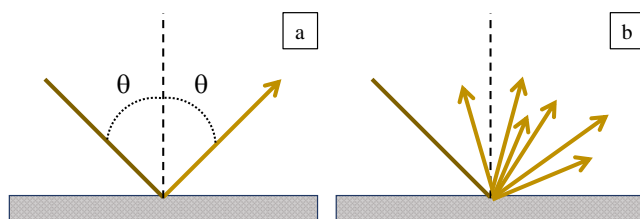


Figura 3.12. Reflectancia especular (a) y difusa (b).

3.5.1. Descripción del equipo

El equipo utilizado para realizar el seguimiento de la reacción mediante espectroscopia infrarroja se muestra en la Figura 3.13. En la Figura 3.13(a), las letras A y B designan la entrada y salida de gases de la celda, respectivamente; la letra C indica donde se encuentra la muestra; las letras D representan el sistema refrigerante; y, por último, las letras E_x designan los diferentes espejos que presenta el equipo. Por su parte, en la Figura 3.13(b), se muestra el recorrido seguido por el haz de infrarrojo a través de los diferentes espejos y la muestra.

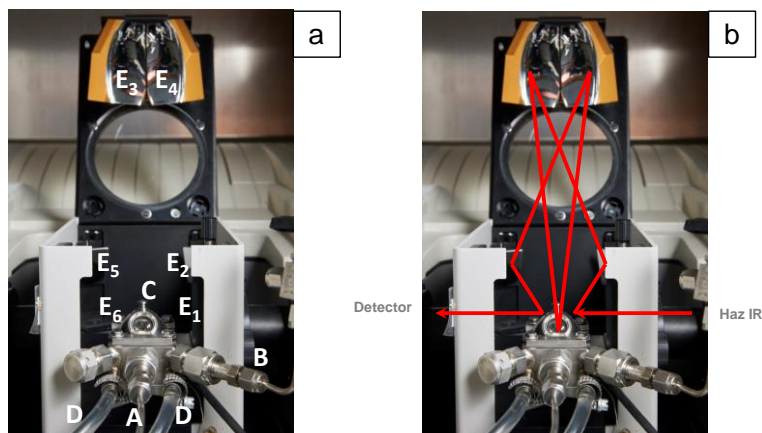


Figura 3.13. Identificación de los componentes del equipo DRIFTS (a) y recorrido del haz de infrarrojo (b).

El equipo consta de una celda comercial Harrick con ventanas de CaF₂ acoplada a un espectrómetro Nicolet 6700 FTIR con un detector de telururo de cadmio-mercurio (MCT). Además, la salida de gases de reacción de la celda está conectada a un espectrómetro de masas.

3.5.2. Descripción de un experimento

Los ensayos de DRIFTS han sido realizados utilizando condiciones similares a los ensayos catalíticos. El caudal volumétrico total, en este caso, no podía superar los 30 mL/min ya que un caudal mayor producía la pérdida de la muestra. En cuanto a la composición de este alimento, se mantuvieron las concentraciones utilizadas para los ensayos catalíticos, es decir, relación molar H₂:CO₂ de 4:1 y un 10 % del volumen total del flujo lo constituye un gas inerte. En este caso, el inerte es He en lugar de N₂ con una pequeña proporción de Ne, utilizada como referencia para el espectrómetro de masas. De modo que, la composición de la corriente gaseosa es CO₂:H₂:He:Ne=18:72:5:5.

En aquellos casos en los que se utiliza CO₂ o H₂ únicamente, el flujo de He se aumenta para mantener los 30 mL/min, de manera que la concentración en la fase gaseosa de CO₂ e H₂, se mantiene en todo momento en 18 % y 72 %, respectivamente. Los experimentos han sido

realizados a presión atmosférica y a diferentes temperaturas, entre 250 °C (170 °C) y 350 °C (240 °C), donde 170 °C y 240 °C son la temperatura de la superficie, mientras que 250 °C y 350 °C son el set point o consigna.

Concretamente, se han llevado a cabo dos tipos de experimentos: (i) la adsorción de CO₂ y arrastre con H₂, (ii) la alimentación de la mezcla de reacción. Los pasos para la realización de un ensayo estándar son los siguientes:

1. Carga de muestra. Se coloca una rejilla en la cavidad del equipo y se carga la muestra de catalizador con tamaño de partícula entre 0,250-0,315 mm. La muestra debe colocarse de manera que la superficie quede lo más plana posible. A continuación, se coloca la cúpula y se cierra el sistema.
2. Activación del catalizador. Se fijan los flujos de H₂ y Ne a 28,5 mL/min y 1,5 mL/min, respectivamente. El flujo de Ne se mantendrá a lo largo de todo el experimento. En cuanto a la temperatura, se utiliza como consigna la temperatura máxima que permite el equipo 600 °C (407 °C) con una rampa de 8 °C/min. Una vez se alcanza esta consigna, se mantienen las mismas condiciones durante 2 h más.
3. Registro de espectros de referencia. A continuación, se cambia el flujo a He (28,5 mL/min) y se enfría la muestra hasta la primera temperatura del experimento, generalmente 250 °C (170 °C). Conforme se enfría la muestra, se toma un espectro de la muestra a cada temperatura a la que va a tener lugar el experimento que se utilizará como referencia.
4. Registro de espectros. Dependiendo de si se trata de un ensayo de (i) adsorción de CO₂ o (ii) alimentación de los gases de reacción se procede de manera diferente. En todos los casos, los espectros son recogidos a diferentes tiempos, cada 2,5 min a tiempos cortos desde el cambio en la alimentación o cada 5 min. El procedimiento seguido para cada tipo de ensayo se describe a continuación:
 - (i) En los experimentos de adsorción de CO₂, se introduce, en primer lugar, un flujo de CO₂ (18 % en He) durante

45 min. A continuación, se alimenta H₂ (78 % en He) durante otros 45 min y luego, He durante 20 min.

(ii) En los ensayos con mezcla de reacción, se introduce el flujo de la mezcla (CO₂:H₂:He:Ne=18:72:5:5) durante 30 min y a continuación, se alimenta durante 20 min He. Luego, en flujo de He, se sube la temperatura hasta la siguiente temperatura de reacción y se procede de igual manera, 30 min con la mezcla de reacción y 20 min con He.

5. Finalización del ensayo. En flujo de He, se enfría la muestra hasta temperatura ambiente. Una vez a temperatura ambiente, se vuelve a recoger un espectro.

3.5.3. Tratamiento de datos

El tratamiento de datos en estos experimentos se realiza, en primer lugar, haciendo la sustracción entre el espectro medido y el espectro de referencia (en flujo de He). De este modo, se eliminan las contribuciones de los enlaces de la muestra y se obtienen las contribuciones resultantes de la interacción de la muestra con la mezcla gaseosa. Esta operación se realiza utilizando el software OMNIC 9.4.251.

Una vez obtenidos estos espectros diferencia, se interpretan, asignando las diferentes bandas que aparecen a determinados compuestos, según la información disponible en bibliografía.

3.6. Referencias

[1] S. Nicolopoulos, J.M. González-Calbet, M. Vallet-Regi, M.A. Cambor, C. Corell, A. Corma, M.J. Diaz-Cabañas, Use of Electron Microscopy and Microdiffraction for Zeolite Framework Comparison, *Journal of the American Chemical Society*, 119 (1997) 11000-11005.

[2] A. Onda, S. Hara, K. Kajiyoshi, K. Yanagisawa, Synthesis of manganese oxide octahedral molecular sieves containing cobalt, nickel, or magnesium, and the catalytic properties for hydration of acrylonitrile, *Applied Catalysis A: General*, 321 (2007) 71-78.

[3] Departamento de Cristalografía y Biología Estructural. Consejo Superior de Investigaciones Científicas (CSIC). http://www.xtal.iqfr.csic.es/Cristalografia/parte_05_5.html (24/01/2019).

[4] H. Bragg William, L. Bragg William, The reflection of X-rays by crystals, Proceedings of the Royal Society of London. Series A, Containing Papers of a Mathematical and Physical Character, 88 (1913) 428-438.

[5] P. Scherrer, Bestimmung der Größe und der inneren Struktur von Kolloidteilchen mittels Röntgenstrahlen, Nachrichten von der Gesellschaft der Wissenschaften zu Göttingen, Mathematisch-Physikalische Klasse, 1918 (1918) 98-100.

[6] A.L. Patterson, The Scherrer Formula for X-Ray Particle Size Determination, Physical Review, 56 (1939) 978-982.

[7] K.S.W. Sing, D.H. Everett, R.A.W. Haul, L. Moscou, R.A. Pierotti, J. Rouquérol, T. Siemieniewska, Reporting Physisorption Data for Gas/Solid Systems With Special Reference to the Determination of Surface Area and Porosity, Pure and Applied Chemistry, 57 (1985) 603-619.

[8] S. Brunauer, P.H. Emmett, E. Teller, Adsorption of Gases in Multimolecular Layers, Journal of the American Chemical Society, 60 (1938) 309-319.

[9] B.C. Lippens, J.H. de Boer, Studies on pore systems in catalysts: V. The t method, Journal of Catalysis, 4 (1965) 319-323.

[10] W.D. Harkins, G. Jura, Surfaces of Solids. XIII. A Vapor Adsorption Method for the Determination of the Area of a Solid without the Assumption of a Molecular Area, and the Areas Occupied by Nitrogen and Other Molecules on the Surface of a Solid, Journal of the American Chemical Society, 66 (1944) 1366-1373.

[11] C.H. Bartholomew, R.B. Pannell, The stoichiometry of hydrogen and carbon monoxide chemisorption on alumina- and silica-supported nickel, Journal of Catalysis, 65 (1980) 390-401.

[12] J.L. Ordóñez, Espectro electromagnético y espectro radioeléctrico, Manual formativo de ACTA, (2012) 17-31.

[13] J.A. Taylor, G.M. Lancaster, J.W. Rabalais, Surface alteration of graphite, graphite monofluoride and teflon by interaction with Ar⁺ and Xe⁺ beams, *Applications of Surface Science*, 1 (1978) 503-514.

[14] S. Chao, Y. Takagi, G. Lucovsky, P. Pai, R. Custer, J. Tyler, J. Keem, Chemical states study of Si in SiO_x films grown by PECVD, *Applied Surface Science*, 26 (1986) 575-583.

[15] RSC Modern chemical techniques: infrared spectroscopy. <http://www.rsc.org/learn-chemistry/resource/res00001299/infrared-spectroscopy> (24/01/2019).

[16] J.M.A. Martín, *Introducción a la ciencia de materiales: técnicas de preparación y caracterización*, Consejo Superior de Investigaciones Científicas 1993.

[17] C.A. Emeis, Determination of Integrated Molar Extinction Coefficients for Infrared Absorption Bands of Pyridine Adsorbed on Solid Acid Catalysts, *Journal of Catalysis*, 141 (1993) 347-354.

[18] K.I. Hadjiivanov, G.N. Vayssilov, Characterization of oxide surfaces and zeolites by carbon monoxide as an IR probe molecule, *Advances in Catalysis*, Academic Press 2002, pp. 307-511.

[19] G. Bistoni, S. Rampino, N. Scafuri, G. Ciancaleoni, D. Zuccaccia, L. Belpassi, F. Tarantelli, How π back-donation quantitatively controls the CO stretching response in classical and non-classical metal carbonyl complexes, *Chemical Science*, 7 (2016) 1174-1184.

[20] G. Blyholder, Molecular Orbital View of Chemisorbed Carbon Monoxide, *The Journal of Physical Chemistry*, 68 (1964) 2772-2777.

[21] L. Kubelkova', J. Nova'kova', N.I. Jaeger, G. Schulz-Ekloff, Characterization of nickel species at Ni/ γ -Al₂O₃ and Ni/faujasite catalysts by carbon monoxide adsorption, *Applied Catalysis A: General*, 95 (1993) 87-101.

[22] Universidad Nacional de Educación a Distancia. https://www2.uned.es/cristamine/mineral/metodos/micr_electr.htm (25/01/2019).

[23] H.F. Rase, *Chemical reactor design for process plants*, Wiley New York 1977.

Capítulo 4

Catalizadores basados en alúmina

4.1. Preámbulo

La alúmina es un compuesto formado por Al y O con fórmula química Al_2O_3 . Este compuesto puede encontrarse en diferentes formas (fases), las cuales se obtienen mediante procesos de calcinación a partir de oxihidróxidos/hidróxidos de Al. Estas fases presentan diferentes propiedades en cuanto a área ($0,5\text{-}600\text{ m}^2/\text{g}$), distribución de tamaño de poro, acidez, etc. [1]. Dependiendo del precursor utilizado, así como de otras variables como el método empleado para su síntesis, el grado de cristalinidad de la estructura, la presencia de impurezas o el historial térmico del material, las temperaturas de calcinación a las que se produce la transición de una fase a otra pueden variar [1-3]. En la Figura 4.1, se muestran las relaciones entre las fases más importantes de Al_2O_3 , así como la temperatura de calcinación aproximada a la que se produce la transición y el precursor de Al del que se obtienen. Por ejemplo, a partir de boehmita y conforme aumenta la temperatura de calcinación se obtienen las fases γ , δ , θ y α .

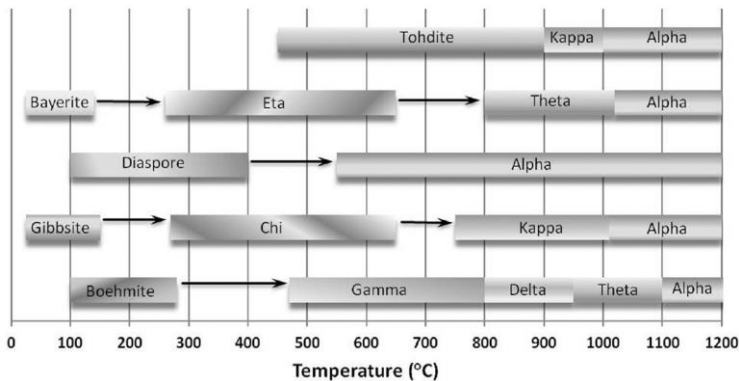


Figura 4.1. Rutas de transformación entre precusores y la fase estable $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ a través de las diferentes alúminas de transición [3].

En general, alúminas hidratadas ácidas y de elevada área se obtienen a bajas temperaturas y son transformadas en alúminas de transición mediante deshidratación a temperaturas más altas [1]. La forma más estable termodinámicamente se conoce como corindón ($\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$), la cual

se obtiene mediante calcinación a temperaturas elevadas y suele presentar baja área y acidez.

Estas fases de transición pueden dividirse en dos categorías, según los átomos de oxígeno se dispongan según una estructura cúbica centrada en las caras (fcc, acrónimo del término en inglés *face-centered cubic*) o hexagonal compacta (hcp, acrónimo del término en inglés *hexagonal close-packed*) [2]. Las fases con un empaquetamiento tipo fcc son γ , η , θ y δ , mientras que las fases α , κ y χ tiene estructura tipo hcp [2].

En cuanto a sus aplicaciones, las Al_2O_3 han sido empleadas, gracias a su capacidad de adsorción, para la eliminación de diferentes contaminantes en medio acuoso como, por ejemplo, tintes procedentes de la industria textil [4, 5] o metales pesados [6]. Por otro lado, este material se ha utilizado en la producción de sensores de humedad [7, 8] o gases como el H_2 [9] o CH_4 [10] y en el campo médico en la fabricación de prótesis de rodilla, cadera, oído, entre otros [11-13], o como adyuvante para vacunas [14, 15].

Sin embargo, donde las Al_2O_3 encuentran su mayor aplicación es en el área de la catálisis, ya que este material suele presentar buena estabilidad térmica y mecánica, además de un área específica considerable y cierto grado de acidez. Por ejemplo, la Al_2O_3 , además de la titania, se ha utilizado de forma tradicional en la recuperación de azufre mediante la transformación de H_2S en S (reacción de Claus) durante el procesado de combustibles de origen fósil [16, 17].

Otra reacción característica de este material es la deshidratación de alcoholes. Dentro de este grupo, se encuentra la deshidratación de metanol para producir dimetiléter [18-20], una fuente de energía alternativa o materia prima para la producción de otros compuestos orgánicos. Akarmazyan *et al.* [18] utilizaron varias Al_2O_3 para esta reacción y concluyeron que la actividad catalítica de la alúmina se veía favorecida por su elevada área específica (cantidad de centros ácidos superficiales), alta cristalinidad y elevada porosidad. Otros estudios han determinado que la acidez de la Al_2O_3 tiene un papel determinante en la actividad catalítica [19, 20]. Además, Seo *et al.* [20], utilizando dos Al_2O_3 con diferente fase ($\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ y $\eta\text{-Al}_2\text{O}_3$), encontraron que la estructura cristalina de la Al_2O_3 empleada también ejerce una influencia

significativa sobre la actividad catalítica, ya que para los mismos niveles de acidez se obtenían actividades superiores con la fase η - Al_2O_3 .

Por otro lado, el uso más extendido de la Al_2O_3 en catálisis es como soporte de catalizadores. De este modo, es posible incorporar o depositar metales sobre la Al_2O_3 mediante diferentes métodos y utilizar los catalizadores obtenidos en una amplia variedad de reacciones, entre las que se podrían destacar el reformado de diferentes alcoholes, CH_4 , etc. para la producción de H_2 [21-24] o la reducción de NO_x [25, 26].

En la mayoría de los casos, la Al_2O_3 , además de actuar como soporte, presenta un papel casi determinante en las características y actividad catalítica del catalizador final. Por ejemplo, las propiedades de la Al_2O_3 han demostrado tener influencia sobre la actividad de catalizadores de Co en la síntesis de Fischer-Tropsch. Se ha determinado que un mayor diámetro de poro de la Al_2O_3 favorece la formación de cristales Co_3O_4 de mayor tamaño y que, este hecho, tiene influencia sobre la reducibilidad del cobalto y su actividad catalítica [27, 28].

Por otro lado, la fase de Al_2O_3 empleada también presenta influencia sobre la actividad catalítica y las características del catalizador final. En concreto, existen estudios sobre la incorporación de Ag [29, 30], Co [31], Ni [32-34], Pd [30, 35], Pt [36], Ru [37] y V [38] sobre diferentes fases o mezclas de ellas. Las diferentes fases son obtenidas, bien con modificaciones en la proporción de los reactivos durante la síntesis [31, 36], o bien mediante calcinación a partir de productos comerciales o sintetizados en el laboratorio [29, 30, 32-35, 37, 38]. En estos estudios, las diferentes fases de Al_2O_3 empleadas suelen tener diferentes valores de superficie específica, esto se hace aún más evidente cuando las diferentes fases se obtienen tras la calcinación de la misma Al_2O_3 [30, 33, 38], produciéndose una disminución del área con el aumento de la temperatura calcinación.

En cuanto al empleo de la Al_2O_3 como soporte para la reacción de metanación de CO_2 , existen numerosos estudios disponibles en bibliografía. En el análisis de esta bibliografía, se encuentra que el Ni [39-45] es el metal más utilizado, aunque también hay estudios que consideran el uso de Ru [41, 46-49], Rh [50, 51] o Pd [52].

Rahmani *et al.* [44] estudian el efecto que tiene el contenido de Ni y la temperatura de calcinación sobre las propiedades y actividad del

catalizador de Ni soportado en alúmina. Considerando porcentajes de Ni entre 10 y 25 % en peso de Ni, concluyen que el aumento del contenido metálico produce una disminución del área específica del material, un aumento del tamaño de cristal del Ni y una mayor reducibilidad [44]. En este estudio, encuentran que el contenido de Ni y la temperatura de calcinación óptimos para este tipo de catalizadores son 20 % en peso y 450 °C, respectivamente. Con el aumento de la temperatura de calcinación observaron que disminuía el área del material, la dispersión del Ni y aumentaba la formación de la fase NiAl_2O_4 , inactiva para la metanación, ya que dificultaba la reducibilidad del Ni [44]. Además de las variables anteriormente mencionadas, el método de incorporación de Ni también juega un papel fundamental en la obtención de catalizadores de metanación de alta actividad, selectividad y estabilidad [40, 45].

En cuanto a la influencia de las fases de Al_2O_3 presentes, Le *et al.* [34] estudiaron las fases α , θ , δ , η , γ y κ en la preparación de catalizadores de Ni soportado y su influencia sobre las reacciones de metanación de CO y CO_2 . Los resultados muestran que el catalizador soportado sobre $\theta\text{-Al}_2\text{O}_3$ presenta la mayor superficie activa, siendo el más activo en ambas reacciones. En este estudio, obtienen una relación inversamente proporcional entre el tamaño de partícula del Ni metálico en los catalizadores reducidos y el área específica del soporte, de modo que obtienen partículas metálicas de Ni mayores conforme disminuye el área del soporte. Esta tendencia ha sido observada también en el estudio realizado por Gao *et al.* [33] y, además, hacen referencia a una disminución de la interacción del Ni con la Al_2O_3 conforme aumenta la temperatura de calcinación del soporte. En este caso, estudian la actividad de los catalizadores de Ni soportado sobre diferentes fases de alúmina en la reacción de metanación de CO y obtienen que el catalizador más activo es aquel que utiliza como soporte la $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$, la de menor área específica.

No obstante, los resultados que presentan los estudios anteriores se obtienen con alúminas que, además de presentar diferente fase, también suelen tener diferente área y, por tanto, resulta difícil discernir la contribución debida a la fase de la alúmina de la contribución debida a su área. Estudios relacionados con el efecto de la fase cristalina propiamente dicha, de forma aislada, sin otros parámetros que puedan

afectar a la incorporación del Ni, como es el área, no han sido realizados hasta la fecha.

En resumen, la Al_2O_3 ha sido ampliamente estudiada como soporte de catalizadores y, dada la gran cantidad de información disponible, su utilización en el presente trabajo resulta interesante para analizar la influencia de determinadas propiedades del soporte que hasta el momento no han sido consideradas de forma separada. En concreto, se ha estudiado de forma aislada la influencia del área y del tipo de fase cristalina en la preparación de catalizadores de Ni para la metanación de CO_2 . Para el estudio de la influencia del área, se ha considerado la fase γ como fase única y se han preparado cuatro muestras con diferente área. Para el estudio de la influencia de la fase cristalina, se han utilizado diferentes fases de Al_2O_3 (γ , δ , θ) que presentan un área específica similar obtenidas mediante calcinación a partir de productos comerciales. En todos los casos, los catalizadores han sido preparados utilizando estas Al_2O_3 como soporte y con un 5 % en peso de Ni, el cual ha sido incorporado por impregnación a humedad incipiente.

Los catalizadores preparados y estudiados en este capítulo, así como la descripción de cada uno de ellos se recogen en la Tabla 4.1:

Tabla 4.1. Nomenclatura de los catalizadores basados en alúmina con diferente área y fase, preparados por impregnación a humedad incipiente y con un 5 % en peso de Ni.

$5\text{Ni}/\gamma_1\text{-Al}_2\text{O}_3$	Catalizador con un porcentaje en peso de Ni teórico de 5 % soportado sobre $\gamma_1\text{-Al}_2\text{O}_3$
$5\text{Ni}/\gamma_2\text{-Al}_2\text{O}_3$	Catalizador con un porcentaje en peso de Ni teórico de 5 % soportado sobre $\gamma_2\text{-Al}_2\text{O}_3$
$5\text{Ni}/\gamma_3\text{-Al}_2\text{O}_3$	Catalizador con un porcentaje en peso de Ni teórico de 5 % soportado sobre $\gamma_3\text{-Al}_2\text{O}_3$
$5\text{Ni}/\delta_1\text{-Al}_2\text{O}_3$	Catalizador con un porcentaje en peso de Ni teórico de 5 % soportado sobre $\delta_1\text{-Al}_2\text{O}_3$
$5\text{Ni}/\theta\text{-Al}_2\text{O}_3$	Catalizador con un porcentaje en peso de Ni teórico de 5 % soportado sobre $\theta\text{-Al}_2\text{O}_3$

La referencia del catalizador puede aparecer con las letras C o R, indicando que el catalizador ha sido calcinado a 450 °C o reducido a la misma temperatura, respectivamente.

Las alúminas empleadas para la preparación de los anteriores catalizadores, así como su procedencia, se muestran en la Tabla 4.2:

Tabla 4.2. Nomenclatura de las alúminas empleadas como soporte para la preparación de catalizadores basados en alúmina con diferente área y fase.

$\gamma_1\text{-Al}_2\text{O}_3$	$\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ suministrada por Sasol (CATALOX [®])
$\gamma_2\text{-Al}_2\text{O}_3$	$\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ obtenida tras calcinación a 700 °C de boehmita comercial suministrada por Sasol (CATAPAL [®] B)
$\gamma_3\text{-Al}_2\text{O}_3$	$\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ suministrada por Strem Chemicals
$\delta\text{-Al}_2\text{O}_3$	$\delta\text{-Al}_2\text{O}_3$ obtenida tras calcinación a 900 °C de $\gamma_1\text{-Al}_2\text{O}_3$
$\theta\text{-Al}_2\text{O}_3$	$\theta\text{-Al}_2\text{O}_3$ obtenida tras calcinación a 900 °C de bayerita comercial suministrada por Sasol (PURAL [®] BT)

4.2. Influencia de la superficie específica

Los soportes empleados para la síntesis de los catalizadores considerados en este apartado son tres $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$. Estas tres $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ poseen la misma fase y presentan valores de área diferentes, por lo que su estudio permite identificar la influencia de la variable área de forma aislada. El subíndice empleado junto al símbolo γ , está relacionado con la S_{BET} de las diferentes muestras, siendo $\gamma_1\text{-Al}_2\text{O}_3$ la que menor área presenta. Dos de ellas, son productos comerciales de dos proveedores diferentes, $\gamma_1\text{-Al}_2\text{O}_3$ de Sasol y $\gamma_3\text{-Al}_2\text{O}_3$ de Strem Chemicals. Por su parte, la restante, $\gamma_2\text{-Al}_2\text{O}_3$, ha sido obtenida mediante calcinación a 700 °C de una boehmita comercial suministrada por Sasol (Tabla 4.2). Estas alúminas han sido empleadas para la síntesis de catalizadores, los cuales han sido caracterizados y testados en la metanación de CO_2 .

4.2.1. Caracterización fisicoquímica

Los catalizadores han sido estudiados en primer lugar mediante DRX. En la Figura 4.2 y la Figura 4.3, se muestran los difractogramas de las tres γ - Al_2O_3 y de los catalizadores finales con Ni, respectivamente. Atendiendo a la Figura 4.2 y comparando esta con los difractogramas de referencia mostrados en la Figura 4.8, se observa como todas las γ - Al_2O_3 presentan los picos de difracción correspondientes a la fase γ .

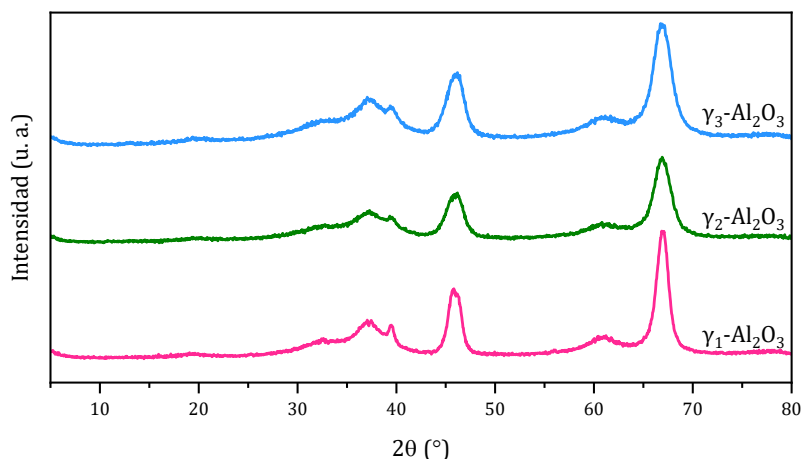


Figura 4.2. Difractogramas de rayos X de las γ - Al_2O_3 con diferente área (γ_x - Al_2O_3) empleadas como soporte en la preparación de catalizadores basados en Al_2O_3 .

La incorporación de Ni y la consiguiente calcinación no parece alterar la fase cristalina original de la alúmina utilizada como soporte (Figura 4.3). Además, en los difractogramas no se observan picos de difracción correspondientes a la fase NiO ($2\theta=37,2^\circ$, $43,3^\circ$ y $62,8^\circ$) o NiAl_2O_4 ($2\theta=37,0^\circ$, $45,0^\circ$ y $65,5^\circ$), indicando que estas fases, si están presentes, se encuentran altamente dispersas.

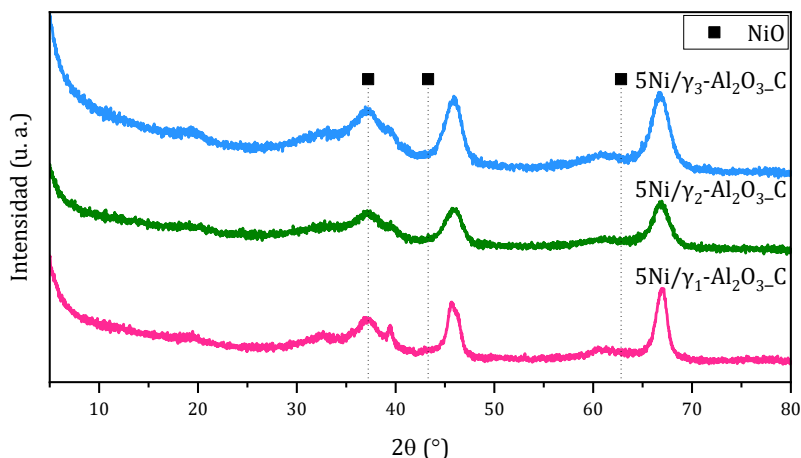


Figura 4.3. Difractogramas de rayos X de los catalizadores basados en γ - Al_2O_3 con diferente área (γ_x - Al_2O_3) calcinados ($5\text{Ni}/\gamma_x\text{-Al}_2\text{O}_3\text{-C}$).

El estudio mediante adsorción-desorción de N_2 permite determinar la superficie específica (S_{BET}) de estos materiales. Los resultados se muestran en la Tabla 4.3. Como se observa, las diferentes γ - Al_2O_3 presentan S_{BET} con valores comprendidos entre 96 y 208 m^2/g .

Tabla 4.3. S_{BET} determinada por adsorción-desorción de N_2 de los catalizadores basados en γ - Al_2O_3 con diferente área calcinados ($5\text{Ni}/\gamma_x\text{-Al}_2\text{O}_3\text{-C}$) y de las γ - Al_2O_3 con diferente área (γ_x - Al_2O_3) empleadas como soporte.

Catalizador	S_{BET} (m^2/g)
γ_1 - Al_2O_3	96
$5\text{Ni}/\gamma_1\text{-Al}_2\text{O}_3\text{-C}$	75
γ_2 - Al_2O_3	186
$5\text{Ni}/\gamma_2\text{-Al}_2\text{O}_3\text{-C}$	179
γ_3 - Al_2O_3	208
$5\text{Ni}/\gamma_3\text{-Al}_2\text{O}_3\text{-C}$	196

Además, la incorporación de Ni se puede ver que produce una pérdida de S_{BET} . Esta tendencia está relacionada con el efecto de dilución que conlleva la introducción de Ni en el material [53, 54]. Este efecto de

dilución se produce porque el Ni contribuye al aumento de la unidad másica del material y, sin embargo, como cuenta con un área baja, no aporta una contribución significativa a la superficie de este. De este modo, la superficie específica (m^2/g) del catalizador disminuye respecto al soporte utilizado.

Por otro lado, mediante ICP-OES, se comprueba que los catalizadores finales presentan un contenido de Ni próximo al esperado, 5 % en peso (Tabla 4.4).

Tabla 4.4. Composición química determinada por ICP-OES de los catalizadores basados en $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ con diferente área ($\gamma_x\text{-Al}_2\text{O}_3$) calcinados (5Ni/ $\gamma_x\text{-Al}_2\text{O}_3\text{-C}$).

Catalizador	Ni (% peso)
5Ni/ $\gamma_1\text{-Al}_2\text{O}_3\text{-C}$	5,4
5Ni/ $\gamma_2\text{-Al}_2\text{O}_3\text{-C}$	5,4
5Ni/ $\gamma_3\text{-Al}_2\text{O}_3\text{-C}$	5,2

La reducibilidad del Ni soportado ha sido estudiada mediante TPR (Figura 4.4). Los resultados obtenidos muestran un perfil de reducción desplazado a menores temperaturas para el catalizador 5Ni/ $\gamma_1\text{-Al}_2\text{O}_3\text{-C}$. Estos resultados pondrían de manifiesto la existencia una menor interacción del Ni con esta alúmina. En cuanto a las otras dos muestras, se puede ver que presentan un perfil de reducción similar, apareciendo desplazado hacia temperaturas mayores el perfil del catalizador soportado sobre la alúmina de mayor área específica.

En los perfiles de TPR obtenidos, se puede distinguir la presencia de cuatro componentes cuyos máximos se encuentran en los siguientes intervalos: 200-400 °C, 300-500 °C, 450-700 °C, 700-900 °C. Otros autores también diferencian cuatro componentes principales en los perfiles de TPR de muestras similares [55, 56], aunque suelen existir diferencias en cuanto a las temperaturas a las que aparecen. Estas diferencias estarían relacionadas, entre otras variables, con la temperatura de calcinación y el contenido metálico empleados en estos estudios, que estarían afectando a la interacción del Ni con la alúmina utilizada como soporte [55].

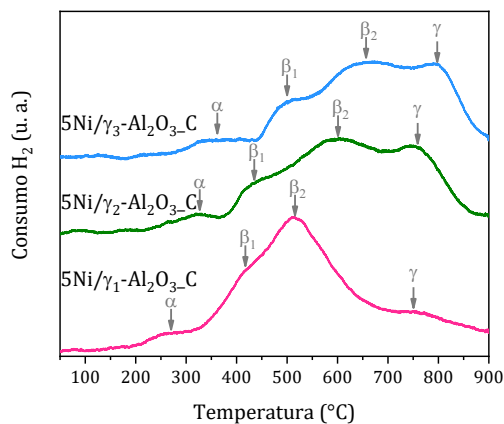


Figura 4.4. Perfiles de TPR de los catalizadores basados en γ -Al₂O₃ con diferente área (γ_x -Al₂O₃) calcinados (5Ni/ γ_x -Al₂O₃-C).

Zhang *et al.* [56] denominan estos cuatro tipos de especies de Ni como: α , β_1 , β_2 y γ . Esta división ha sido tomada como referencia en otros estudios [33, 57]. El Ni tipo α es la especie que reduce a la temperatura más baja y se relaciona con NiO interaccionando débilmente o sin interacción con la Al₂O₃, mientras que el Ni tipo γ es el que aparece a la temperatura de reducción más alta y corresponde a la espinela de aluminato de Ni en la que la interacción Ni-Al es mucho más fuerte. Por su parte, las componentes que aparecen a temperaturas intermedias, β_1 y β_2 , se relacionan con el Ni que presenta una interacción intermedia con la Al₂O₃. El Ni tipo β_1 , se relaciona con la reducción de óxidos ricos en Ni y el β_2 con la reducción de un óxido cuyo componente mayoritario es el Al. De este modo, los intervalos señalados antes de 200-400 °C, 300-500 °C, 450-700 °C, 700-900 °C corresponderían a Ni tipo α , β_1 , β_2 y γ , respectivamente (Figura 4.4).

Según esta clasificación, la especie mayoritaria en el catalizador de menor área específica, 5Ni/ γ_1 -Al₂O₃-C, sería la β_2 relacionada con Ni presente en un óxido cuyo componente mayoritario es el Al. Por su parte, las otras dos muestras presentan una contribución similar de Ni tipo β_2 y γ . También destaca que, en todos los casos, la contribución del Ni tipo α cuenta con una contribución baja, la cual puede ser debida a que el bajo contenido de Ni incorporado no favorece la formación de grandes partículas de NiO, con baja interacción con el soporte.

Para determinar el grado de reducción alcanzado en estas muestras, se ha llevado a cabo, además del TPR estándar ya comentado, un ensayo de TPR sobre la muestra previamente reducida *in situ*, utilizando las mismas condiciones que en la reducción antes de reacción. De este modo, mediante diferencia entre el H₂ consumido en el ensayo estándar y tras la reducción *in situ*, es posible determinar el porcentaje de Ni metálico en las muestras tras la reducción. Los resultados se muestran en la Tabla 4.5, obteniéndose que la reducibilidad de estas muestras sigue el orden: 5Ni/ γ_1 -Al₂O₃ > 5Ni/ γ_2 -Al₂O₃ > 5Ni/ γ_3 -Al₂O₃.

Tabla 4.5. Porcentaje de Ni reducido determinado por TPR de los catalizadores basados en γ -Al₂O₃ con diferente área (γ_x -Al₂O₃) calcinados y reducidos (5Ni/ γ_x -Al₂O₃_CR).

Catalizador	% Ni reducido a 450 °C
5Ni/ γ_1 -Al ₂ O ₃ _CR	73
5Ni/ γ_2 -Al ₂ O ₃ _CR	57
5Ni/ γ_3 -Al ₂ O ₃ _CR	47

Teniendo en cuenta estos datos y los resultados de S_{BET} (Tabla 4.3), se podría concluir que, en general, la reducibilidad del Ni se incrementa conforme disminuye la superficie específica de la γ -Al₂O₃ empleada como soporte. Esta tendencia es también destacada por otros autores [33]. La reducibilidad del Ni suele estar relacionada, generalmente, con diferentes grados de interacción con el soporte y estos, a su vez, pueden ser indicativos de diferentes tamaños de partícula de la fase de Ni presente [55]. Generalmente, una buena reducibilidad se relaciona con una baja interacción entre el Ni y el soporte, la cual suele estar favorecida por un tamaño de partícula de NiO grande.

4.2.2. Actividad catalítica

En la Figura 4.5, se muestran los resultados catalíticos de los materiales anteriormente caracterizados. La conversión de CO₂ aumenta con la temperatura de reacción hasta llegar a valores de equilibrio (Figura 4.5(a)). Estos valores se alcanzan a menor temperatura

utilizando el catalizador $5\text{Ni}/\gamma_1\text{-Al}_2\text{O}_3$. Además, con este catalizador se obtienen mayores valores de conversión de CO_2 en todo el rango de temperaturas estudiado. Los valores de conversión de CO_2 medidos disminuyen en el orden: $5\text{Ni}/\gamma_1\text{-Al}_2\text{O}_3 > 5\text{Ni}/\gamma_2\text{-Al}_2\text{O}_3 > 5\text{Ni}/\gamma_3\text{-Al}_2\text{O}_3$. De este modo, se obtiene que la conversión de CO_2 disminuye con el área de la alúmina empleada como soporte.

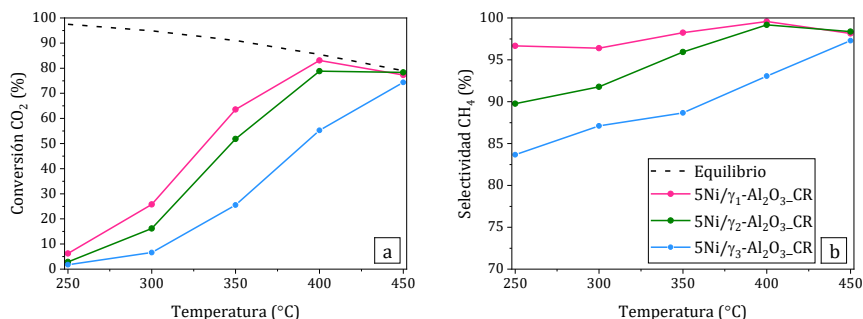


Figura 4.5. Conversión de CO_2 (a) y selectividad a CH_4 (b) en función de la temperatura de reacción de los catalizadores basados en $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ con diferente área ($\gamma_x\text{-Al}_2\text{O}_3$) calcinados y reducidos ($5\text{Ni}/\gamma_x\text{-Al}_2\text{O}_3\text{-CR}$). Condiciones de reacción: 250-450 °C, presión atmosférica y 9000 mL/(g_{cat}·h). Datos equilibrio: [58].

En cuanto a la selectividad a CH_4 (Figura 4.5(b)), se obtiene valores elevados, superiores al 80 %, siendo el único subproducto detectado CO . Atendiendo a los valores de selectividad a CH_4 a 250 °C, cuando los tres catalizadores presentan un nivel de conversión de CO_2 aproximadamente similar, se ha visto que el catalizador $5\text{Ni}/\gamma_1\text{-Al}_2\text{O}_3$ es el que presenta mayores valores de selectividad a CH_4 . En concreto, la diferencia de selectividad de este catalizador con el material $5\text{Ni}/\gamma_3\text{-Al}_2\text{O}_3$ es de 13 puntos.

Relacionando los resultados catalíticos con la S_{BET} de estos catalizadores, se puede ver en la Figura 4.6 que la conversión de CO_2 y la selectividad a CH_4 disminuyen con la superficie específica del material (línea azul). En esta misma gráfica, se muestra la actividad catalítica en función de los moles de Ni presentes por unidad de superficie (línea rosa). Este parámetro se ha calculado a partir de los resultados de ICP-OES (Tabla 4.4) y de S_{BET} de las alúminas de partida (Tabla 4.3). Sería

otro modo de ver como la variable superficie puede afectar al Ni introducido y, por ende, a la actividad catalítica. Como se puede ver, se produce un aumento de la conversión y la selectividad con el incremento de la cantidad de Ni por unidad de superficie.

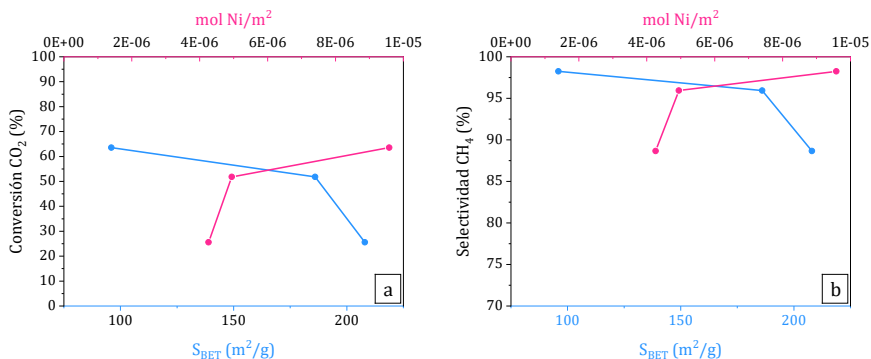


Figura 4.6. Conversión de CO_2 (a) y selectividad a CH_4 (b) en función de la S_{BET} de la $\gamma-Al_2O_3$ utilizada como soporte y los moles de Ni por unidad de superficie de los catalizadores basados en $\gamma-Al_2O_3$ con diferente área calcinados y reducidos. Condiciones de reacción: 350 °C, presión atmosférica y 9000 mL/(g_{cat}·h).

Por otro lado, los resultados catalíticos obtenidos también podrían relacionarse con la cantidad de Ni reducido presente en los catalizadores. La conversión de CO_2 y la selectividad a CH_4 siguen la misma tendencia que la observada para la reducibilidad de los catalizadores (Tabla 4.5), la cual es mayor conforme disminuye la S_{BET} . De este modo, se podría extraer como conclusión que la utilización de $\gamma-Al_2O_3$ con baja superficie específica favorece la formación de especies de Ni con una interacción débil con la alúmina y, por tanto, más fácilmente reducibles. De este modo, se obtienen catalizadores con mayor actividad en la reacción de metanación de CO_2 .

Los resultados obtenidos en este trabajo se podrían relacionar con los obtenidos por Gao *et al.* [33] para la metanación de CO ya que estos autores obtienen que el catalizador más activo es aquel soportado sobre la Al_2O_3 de menor área específica ($\alpha-Al_2O_3$). Estos autores atribuyen la mayor actividad de este catalizador a la estabilidad y ausencia de acidez del soporte, así como a la presencia de especies de Ni fácilmente

reducibles. Es importante destacar que en el trabajo de Gao *et al.* [33] no consideran la influencia del área de la alúmina de forma aislada, sino que comparan catalizadores soportados sobre alúminas con diferente área y fase. Por el contrario, en el presente trabajo, al comparar alúminas con la misma fase (γ) pero diferente área, es posible atribuir las diferencias observadas únicamente a la variable área. De este modo, los resultados obtenidos demuestran que el área de la alúmina empleada como soporte influye notablemente sobre la reducibilidad del catalizador obtenido y, por consiguiente, sobre su actividad en metanación.

4.3. Influencia de la fase

Los soportes empleados para la síntesis de los catalizadores considerados en este apartado son tres Al_2O_3 : $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$, $\delta\text{-Al}_2\text{O}_3$ y $\theta\text{-Al}_2\text{O}_3$. Estas tres alúminas presentan valores de área similares y diferente fase, por lo que su estudio permitiría identificar la influencia de la variable fase de la alúmina de forma aislada. La clasificación de estos materiales se realiza atendiendo al diagrama mostrado en la Figura 4.1 y según la temperatura de calcinación y el material de partida empleados. La $\gamma_1\text{-Al}_2\text{O}_3$ ha sido suministrada por Sasol y es la que ya ha sido utilizadas en el apartado 4.2. Esta $\gamma_1\text{-Al}_2\text{O}_3$ es la que da lugar, mediante calcinación a $900\text{ }^\circ\text{C}$, a la $\delta_1\text{-Al}_2\text{O}_3$. Por último, la $\theta\text{-Al}_2\text{O}_3$ ha sido obtenida mediante calcinación a $900\text{ }^\circ\text{C}$ de una bayerita comercial de Sasol (Tabla 4.2). Estas alúminas con diferentes fases han sido utilizadas en la preparación de catalizadores, los cuales han sido caracterizados y testados en la metanación de CO_2 .

4.3.1. Caracterización fisicoquímica

Los difractogramas de rayos X de las diferentes fases de Al_2O_3 , así como de los catalizadores finales obtenidos tras la incorporación de Ni y su correspondiente calcinación a $450\text{ }^\circ\text{C}$ se presentan en la Figura 4.7 y la Figura 4.9, respectivamente. En primer lugar, atendiendo a los resultados mostrados en la Figura 4.7, se observa como las diferentes Al_2O_3 presentan difractogramas distintos. Como se observa en los difractogramas de la Figura 4.8, utilizados como referencia, los picos de difracción correspondientes a las diferentes fases aparecen a 2θ similares [3]. Comparando la Figura 4.7 y la Figura 4.8, se observa que

las alúminas empleadas presentan difractogramas característicos de la fase esperable según la temperatura de calcinación y el material precursor empleados.

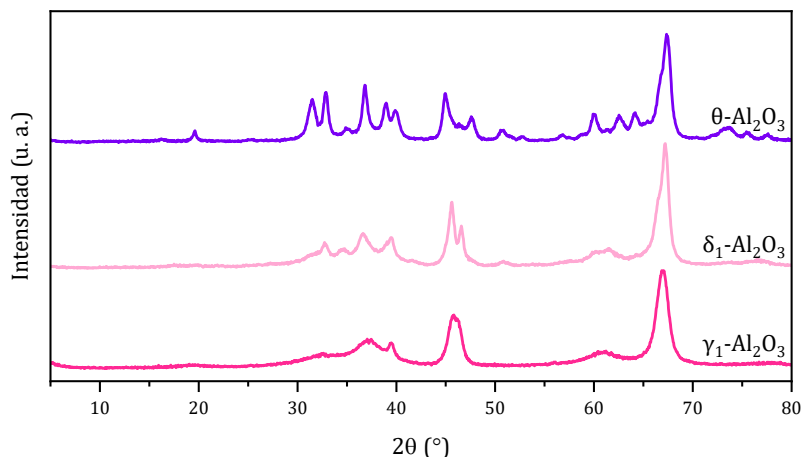


Figura 4.7. Difractogramas de rayos X de las Al₂O₃ con diferente fase (x-Al₂O₃) empleadas como soporte en la preparación de catalizadores basados en Al₂O₃.

La calcinación de la γ₁-Al₂O₃ a 900 °C da lugar a la fase δ₁-Al₂O₃, que puede reconocerse por la aparición de un nuevo pico de difracción en torno a 2θ=32,9°. En cuanto a la alúmina θ-Al₂O₃, esta presenta un difractograma característico de esta fase, con la aparición de picos de difracción de baja intensidad en torno a 2θ=19,5° y en el rango entre 2θ=55,0° y 2θ=65,0° (2θ=56,9°, 60,1°, 62,6° y 64,3°), así como el desdoblamiento de los picos de difracción en torno a 2θ=30,0° y 2θ=40,0° (2θ=31,5°/33,0° y 38,8°/40,0°).

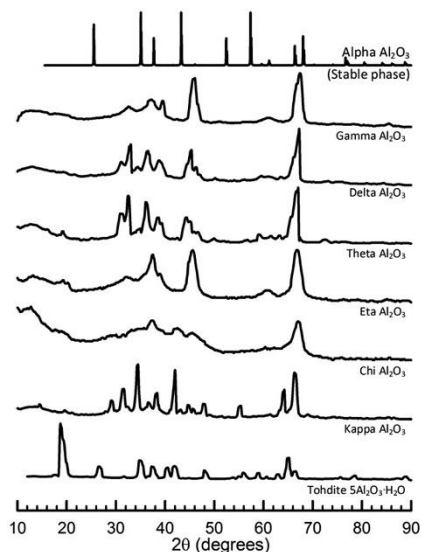


Figura 4.8. Difractogramas de rayos X utilizados como referencia [3].

En cuanto a los difractogramas de rayos X obtenidos para los materiales finales tras la incorporación de Ni y la calcinación (Figura 4.9), se puede ver que son prácticamente idénticos a los difractogramas de las Al₂O₃ empleadas como soporte, por lo que se puede concluir que la estructura de partida se mantiene. Al igual que pasaba en apartado 4.2.1, tampoco se han detectado picos de difracción correspondientes a la fase NiO ($2\theta=37,2^\circ$, $43,3^\circ$ y $62,8^\circ$) o NiAl₂O₄ ($2\theta=37,0^\circ$, $45,0^\circ$ y $65,5^\circ$).

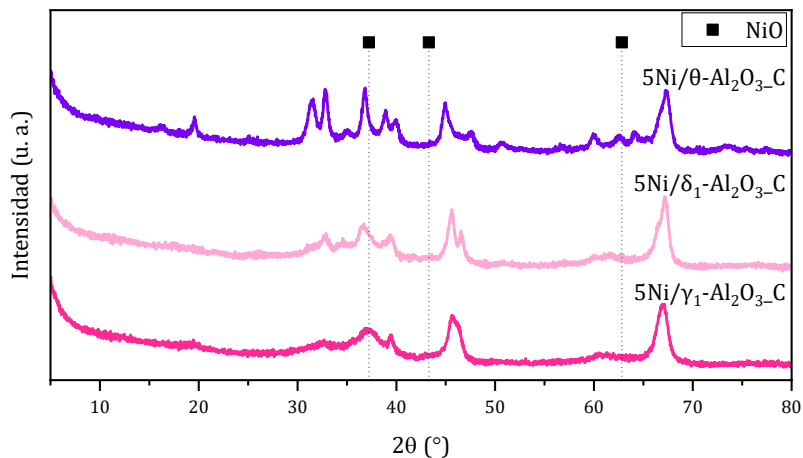


Figura 4.9. Difractogramas de rayos X de los catalizadores basados en Al_2O_3 con diferente fase ($x\text{-Al}_2\text{O}_3$) calcinados ($5\text{Ni}/x\text{-Al}_2\text{O}_3\text{-C}$).

Por otro lado, mediante adsorción-desorción de N_2 se ha determinado que las alúminas $\gamma_1\text{-Al}_2\text{O}_3$, $\delta_1\text{-Al}_2\text{O}_3$, $\theta\text{-Al}_2\text{O}_3$ y sus catalizadores correspondientes presentan un área similar, por debajo de los $100 \text{ m}^2/\text{g}$ (Tabla 4.6).

Tabla 4.6. S_{BET} determinada por adsorción-desorción de N_2 de los catalizadores basados en Al_2O_3 con diferente fase ($x\text{-Al}_2\text{O}_3$) calcinados ($5\text{Ni}/x\text{-Al}_2\text{O}_3\text{-C}$) y de las Al_2O_3 con diferente fase ($x\text{-Al}_2\text{O}_3$) empleadas como soporte ($x\text{-Al}_2\text{O}_3$).

Catalizador	S_{BET} (m^2/g)
$\gamma_1\text{-Al}_2\text{O}_3$	96
$5\text{Ni}/\gamma_1\text{-Al}_2\text{O}_3\text{-C}$	75
$\delta_1\text{-Al}_2\text{O}_3$	67
$5\text{Ni}/\delta_1\text{-Al}_2\text{O}_3\text{-C}$	67
$\theta\text{-Al}_2\text{O}_3$	83
$5\text{Ni}/\theta\text{-Al}_2\text{O}_3\text{-C}$	78

El análisis de estas muestras mediante ICP-OES permite comprobar que el contenido de Ni se encuentra muy próximo al valor esperado de 5 % en peso (Tabla 4.7).

Tabla 4.7. Composición química determinada por ICP-OES de los catalizadores basados en Al_2O_3 con diferente fase ($x\text{-Al}_2\text{O}_3$) calcinados ($5\text{Ni}/x\text{-Al}_2\text{O}_3\text{-C}$).

Catalizador	Ni (% peso)
$5\text{Ni}/\gamma_1\text{-Al}_2\text{O}_3\text{-C}$	5,4
$5\text{Ni}/\delta_1\text{-Al}_2\text{O}_3\text{-C}$	5,6
$5\text{Ni}/\theta\text{-Al}_2\text{O}_3\text{-C}$	5,4

La reducibilidad del Ni soportado en las diferentes alúminas ha sido estudiada mediante TPR (Figura 4.10). En primer lugar, destaca que la reducción del Ni soportado en la fase $\delta_1\text{-Al}_2\text{O}_3$ tiene lugar a una temperatura ligeramente menor respecto al Ni soportado sobre la fase $\gamma_1\text{-Al}_2\text{O}_3$.

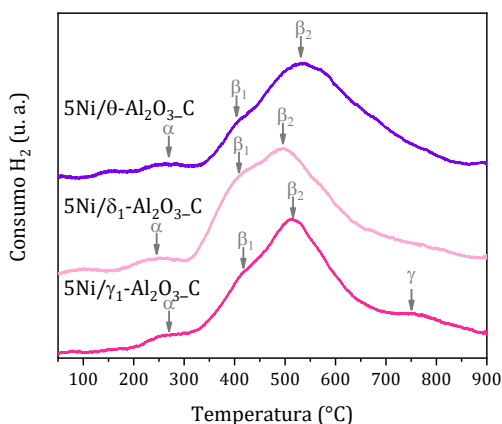


Figura 4.10. Perfiles de TPR de los catalizadores basados en Al_2O_3 con diferente fase ($x\text{-Al}_2\text{O}_3$) calcinados ($5\text{Ni}/x\text{-Al}_2\text{O}_3\text{-C}$).

Como se ha comentado en el apartado 4.2.1, Zhang *et al.* [56] distinguen cuatro tipos de especies de NiO en este tipo de muestras: α , β_1 , β_2 y γ . Atendiendo a esta clasificación, el Ni tipo α tendría en todas las muestras de este trabajo una contribución baja debido a que el bajo contenido de Ni incorporado no favorece la formación de grandes partículas de NiO, tal y como se ha comprobado mediante DRX. La especie con mayor contribución sería el Ni tipo β_2 (Figura 4.10).

Además del ensayo estándar de TPR, se ha llevado a cabo un ensayo TPR sobre la muestra previamente reducida en las mismas condiciones en las que se realiza antes de reacción. De este modo, la diferencia en el consumo de H₂ entre ambos experimentos permite determinar el Ni que ha sido reducido con el tratamiento de reducción que se hace siempre previamente a la reacción. Los resultados se presentan en la Tabla 4.8 y muestran el siguiente orden de reducibilidad: 5Ni/ δ_1 -Al₂O₃ \approx 5Ni/ γ_1 -Al₂O₃ > 5Ni/ θ -Al₂O₃.

Tabla 4.8. Porcentaje de Ni reducido determinado por TPR de los catalizadores basados en Al₂O₃ con diferente fase (x-Al₂O₃) calcinados y reducidos (5Ni/x-Al₂O₃_CR).

Catalizador	% Ni reducido a 450 °C
5Ni/ γ_1 -Al ₂ O ₃ _CR	73
5Ni/ δ_1 -Al ₂ O ₃ _CR	75
5Ni/ θ -Al ₂ O ₃ _CR	54

De estos resultados se puede concluir que la fase de la alúmina parece tener cierta influencia sobre la reducibilidad del Ni. La comparación de estos catalizadores, con área específica similar (Tabla 4.6), así lo demuestra. Como puede comprobarse, las fases γ y δ son las que permiten una mayor reducibilidad del Ni incorporado. La manera específica en como la fase afecta a esta reducibilidad no se puede aclarar con los resultados que aquí disponemos, pero lo que sí parece claro es que tiene un efecto significativo sobre la reducibilidad del Ni soportado.

4.3.2. Actividad catalítica

En la Figura 4.11, se muestran los resultados catalíticos obtenidos con este grupo de catalizadores. En todos los casos, se observa un incremento de la conversión de CO₂ con la temperatura de reacción hasta alcanzar valores de equilibrio en torno a los 450 °C (Figura 4.11(a)). No obstante, con las muestras 5Ni/ γ_1 -Al₂O₃ y 5Ni/ δ_1 -Al₂O₃ se consiguen estos niveles de equilibrio a temperaturas inferiores, 400 °C, indicando que se trata de catalizadores más activos. En general, la

actividad catalítica de los materiales estudiados varía según el orden:
 $5\text{Ni}/\delta_1\text{-Al}_2\text{O}_3 \approx 5\text{Ni}/\gamma_1\text{-Al}_2\text{O}_3 > 5\text{Ni}/\theta\text{-Al}_2\text{O}_3$.

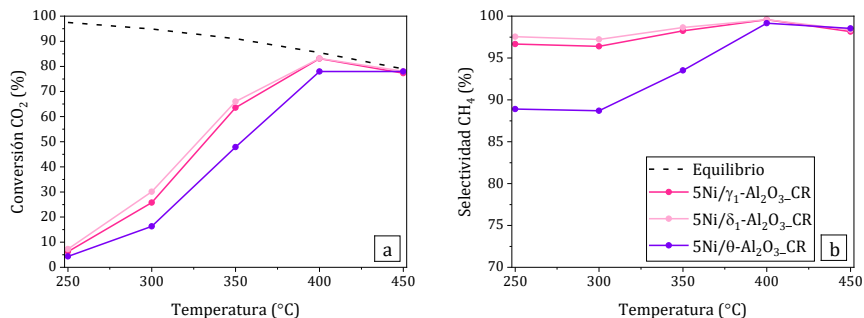


Figura 4.11. Conversión de CO₂ (a) y selectividad a CH₄ (b) en función de la temperatura de reacción de los catalizadores basados en Al₂O₃ con diferente fase (x-Al₂O₃) calcinados y reducidos (5Ni/x-Al₂O₃-CR). Condiciones de reacción: 250-450 °C, presión atmosférica y 9000 mL/(g_{cat}·h). Datos equilibrio: [58].

En cuanto a los valores de selectividad a CH₄, se obtienen valores elevados, superiores al 80 %, siendo el único subproducto detectado el CO (Figura 4.11(b)). Aunque, las diferencias de selectividad entre los catalizadores empleados son pequeñas, destaca que los catalizadores con los que se obtienen mayores valores de selectividad a CH₄ son las muestras: 5Ni/ γ_1 -Al₂O₃ y 5Ni/ δ_1 -Al₂O₃, y que estas muestras son, a su vez, las que presentan mayor conversión de CO₂. La selectividad a CH₄ disminuye siguiendo un orden similar al que sigue la conversión de CO₂: 5Ni/ δ_1 -Al₂O₃ \approx 5Ni/ γ_1 -Al₂O₃ > 5Ni/ θ -Al₂O₃.

Los resultados catalíticos obtenidos se podrían relacionar de forma directa con el grado de reducibilidad que presenta el Ni tras la reducción (Tabla 4.8). De este modo, se cumple que aquellos catalizadores que presentan mayor porcentaje de Ni reducido cuentan también con mayor actividad catalítica. Por tanto, en cuanto a la influencia de la fase, se podría concluir que la utilización de las fases γ_1 -Al₂O₃ y δ_1 -Al₂O₃ resultan favorables para la preparación de catalizadores de metanación de CO₂, ya que el Ni incorporado a estas fases presenta una elevada reducibilidad.

4.4. Contribución de la superficie específica y fase a la actividad catalítica

Con el fin de identificar qué variable, área o fase, posee mayor influencia sobre la actividad catalítica, se ha utilizado como referencia el material $5\text{Ni}/\gamma_1\text{-Al}_2\text{O}_3$, ya que es el único cuya actividad ha sido estudiada considerando ambas variables (apartados 4.2 y 4.3). En la Figura 4.12, se muestra la desviación de conversión de CO_2 a $350\text{ }^\circ\text{C}$ de las diferentes muestras respecto a este material de referencia. Esta desviación ha sido calculada como la diferencia de conversión entre el catalizador y la referencia dividida entre el valor de la referencia. Como se observa, los catalizadores que poseen diferente área presentan una mayor variación. Este resultado parece indicar que la variable área tendría una mayor influencia sobre la actividad final del catalizador.

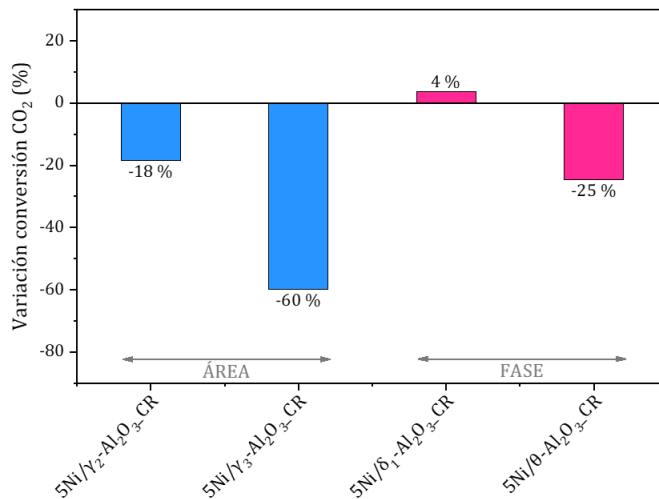


Figura 4.12. Variación de la conversión de CO_2 de los diferentes catalizadores basados en alúmina utilizados en los estudios sobre la influencia de área y fase con respecto a la muestra $5\text{Ni}/\gamma_1\text{-Al}_2\text{O}_3$ tomada como referencia. Condiciones de reacción: $350\text{ }^\circ\text{C}$, presión atmosférica y $9000\text{ mL}/(\text{g}_{\text{cat}}\cdot\text{h})$.

4.5. Conclusiones

Se ha estudiado el efecto de propiedades intrínsecas de la alúmina, como la superficie específica y la fase cristalina, en las propiedades

fisicoquímicas y catalíticas de diferentes catalizadores de Ni soportado sobre alúmina. Las principales conclusiones que se han alcanzado se enumeran a continuación:

- Del empleo de alúminas con fase γ y distinta superficie específica se concluye que, para esta fase, la variable área influye significativamente en la reducibilidad del Ni soportado. La incorporación de Ni sobre $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ de baja área específica, favorece la formación de especies de Ni con menor interacción con la alúmina, y por ende, más fácilmente reducibles. Por tanto, tras la reducción, el catalizador con menor área específica es el que presenta mayor porcentaje de Ni reducido.
- El catalizador soportado sobre la $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ de menor área es el catalizador con mayor actividad catalítica. Tanto la conversión de CO_2 como la selectividad a CH_4 disminuyen con el aumento del área de la $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ utilizada como soporte.
- La utilización de alúminas con diferente fase y área similar permite identificar la influencia aislada de la variable fase. El empleo de las fases γ y δ como soporte da lugar a catalizadores en los que el Ni presenta una elevada reducibilidad. Por otro lado, los catalizadores basados en la fase θ presentan una menor reducibilidad que los anteriores y, por consiguiente, presentan un menor porcentaje de Ni reducido.
- Con los catalizadores soportados sobre las fases γ y δ se obtienen valores de conversión de CO_2 y selectividad a CH_4 similares, mientras que el catalizador sobre la fase θ muestran una actividad catalítica inferior.
- Entre todos los materiales considerados a lo largo de este capítulo, con el catalizador soportado sobre la alúmina $\delta_1\text{-Al}_2\text{O}_3$ se obtienen la conversión de CO_2 y la selectividad a CH_4 más altas. Este catalizador es el que presenta la menor superficie específica y el mayor porcentaje de Ni reducido en condiciones de reacción.

4.6. Referencias

- [1] C.H. Bartholomew, R.J. Farrauto, *Fundamentals of industrial catalytic processes*, John Wiley & Sons 2011.
- [2] I. Levin, D. Brandon, *Metastable alumina polymorphs: crystal structures and transition sequences*, *Journal of the American Ceramic Society*, 81 (1998) 1995-2012.
- [3] S.J. Smith, S. Amin, B.F. Woodfield, J. Boerio-Goates, B.J. Campbell, *Phase Progression of γ -Al₂O₃ Nanoparticles Synthesized in a Solvent-Deficient Environment*, *Inorganic Chemistry*, 52 (2013) 4411-4423.
- [4] C. Peng, J. Zhang, Z. Xiong, B. Zhao, P. Liu, *Fabrication of porous hollow γ -Al₂O₃ nanofibers by facile electrospinning and its application for water remediation*, *Microporous and Mesoporous Materials*, 215 (2015) 133-142.
- [5] J. Tian, P. Tian, H. Pang, G. Ning, R.F. Bogale, H. Cheng, S. Shen, *Fabrication synthesis of porous Al₂O₃ hollow microspheres and its superior adsorption performance for organic dye*, *Microporous and Mesoporous Materials*, 223 (2016) 27-34.
- [6] T.K. Sen, M.V. Sarzali, *Removal of cadmium metal ion (Cd²⁺) from its aqueous solution by aluminium oxide (Al₂O₃): A kinetic and equilibrium study*, *Chemical Engineering Journal*, 142 (2008) 256-262.
- [7] B. Cheng, B. Tian, C. Xie, Y. Xiao, S. Lei, *Highly sensitive humidity sensor based on amorphous Al₂O₃ nanotubes*, *Journal of Materials Chemistry*, 21 (2011) 1907-1912.
- [8] K.K. Mistry, D. Saha, K. Sengupta, *Sol-gel processed Al₂O₃ thick film template as sensitive capacitive trace moisture sensor*, *Sensors and Actuators B: Chemical*, 106 (2005) 258-262.
- [9] H. Huang, W. Luan, J.-S. Zhang, Y.-S. Qi, S.-T. Tu, *Thermoelectric hydrogen sensor working at room temperature prepared by bismuth-telluride P-N couples and Pt/ γ -Al₂O₃*, *Sensors and Actuators B: Chemical*, 128 (2008) 581-585.
- [10] D. Nagai, M. Nishibori, T. Itoh, T. Kawabe, K. Sato, W. Shin, *Ppm level methane detection using micro-thermoelectric gas sensors with*

Pd/Al₂O₃ combustion catalyst films, *Sensors and Actuators B: Chemical*, 206 (2015) 488-494.

[11] M.H. Bocanegra-Bernal, C. Domínguez-Rios, A. Garcia-Reyes, A. Aguilar-Elguezabal, J. Echeberria, A. Nevarez-Rascon, Fracture toughness of an α -Al₂O₃ ceramic for joint prostheses under sinter and sinter-HIP conditions, *International Journal of Refractory Metals and Hard Materials*, 27 (2009) 722-728.

[12] K. Jahnke, D. Plester, G. Heimke, Experiences with Al₂O₃-ceramic middle ear implants, *Biomaterials*, 4 (1983) 137-138.

[13] M.N. Rahaman, A. Yao, B.S. Bal, J.P. Garino, M.D. Ries, Ceramics for prosthetic hip and knee joint replacement, *Journal of the American Ceramic Society*, 90 (2007) 1965-1988.

[14] R. Bilyy, S. Paryzhak, K. Turcheniuk, T. Dumych, A. Barras, R. Boukherroub, F. Wang, G. Yushin, S. Szunerits, Aluminum oxide nanowires as safe and effective adjuvants for next-generation vaccines, *Materials Today*, 22 (2019) 58-66.

[15] R. Schlegl, M. Möhlen, J. Wruss, M. Weber, Aluminum compounds for use in therapeutics and vaccines, *Google Patents*, 2018.

[16] P.D. Clark, N.I. Dowling, M. Huang, Conversion of CS₂ and COS over alumina and titania under Claus process conditions: reaction with H₂O and SO₂, *Applied Catalysis B: Environmental*, 31 (2001) 107-112.

[17] R. Larraz, Influence of fractal pore structure in Claus catalyst performance, *Chemical Engineering Journal*, 86 (2002) 309-317.

[18] S.S. Akarmazyan, P. Panagiotopoulou, A. Kambolis, C. Papadopoulou, D.I. Kondarides, Methanol dehydration to dimethylether over Al₂O₃ catalysts, *Applied Catalysis B: Environmental*, 145 (2014) 136-148.

[19] J. Khom-in, P. Praserttham, J. Panpranot, O. Mekasuwandumrong, Dehydration of methanol to dimethyl ether over nanocrystalline Al₂O₃ with mixed γ - and χ -crystalline phases, *Catalysis Communications*, 9 (2008) 1955-1958.

[20] C.W. Seo, K.D. Jung, K.Y. Lee, K.S. Yoo, Influence of Structure Type of Al₂O₃ on Dehydration of Methanol for Dimethyl Ether Synthesis, *Industrial & Engineering Chemistry Research*, 47 (2008) 6573-6578.

[21] A.J. Byrd, K.K. Pant, R.B. Gupta, Hydrogen production from glycerol by reforming in supercritical water over Ru/Al₂O₃ catalyst, *Fuel*, 87 (2008) 2956-2960.

[22] J. Comas, F. Mariño, M. Laborde, N. Amadeo, Bio-ethanol steam reforming on Ni/Al₂O₃ catalyst, *Chemical Engineering Journal*, 98 (2004) 61-68.

[23] M.A. Goula, S.K. Kontou, P.E. Tsiakaras, Hydrogen production by ethanol steam reforming over a commercial Pd/ γ -Al₂O₃ catalyst, *Applied Catalysis B: Environmental*, 49 (2004) 135-144.

[24] Z. Hou, O. Yokota, T. Tanaka, T. Yashima, Characterization of Ca-promoted Ni/ α -Al₂O₃ catalyst for CH₄ reforming with CO₂, *Applied Catalysis A: General*, 253 (2003) 381-387.

[25] K.-i. Shimizu, A. Satsuma, T. Hattori, Catalytic performance of Ag-Al₂O₃ catalyst for the selective catalytic reduction of NO by higher hydrocarbons, *Applied Catalysis B: Environmental*, 25 (2000) 239-247.

[26] T. Szailer, J.H. Kwak, D.H. Kim, J.C. Hanson, C.H.F. Peden, J. Szanyi, Reduction of stored NO_x on Pt/Al₂O₃ and Pt/BaO/Al₂O₃ catalysts with H₂ and CO, *Journal of Catalysis*, 239 (2006) 51-64.

[27] Ø. Borg, S. Eri, E.A. Blekkan, S. Storsæter, H. Wigum, E. Rytter, A. Holmen, Fischer-Tropsch synthesis over γ -alumina-supported cobalt catalysts: Effect of support variables, *Journal of Catalysis*, 248 (2007) 89-100.

[28] H. Xiong, Y. Zhang, S. Wang, J. Li, Fischer-Tropsch synthesis: the effect of Al₂O₃ porosity on the performance of Co/Al₂O₃ catalyst, *Catalysis Communications*, 6 (2005) 512-516.

[29] A. Esteban-Cubillo, C. Díaz, A. Fernández, L.A. Díaz, C. Pecharrmán, R. Torrecillas, J.S. Moya, Silver nanoparticles supported on α -, η - and δ -alumina, *Journal of the European Ceramic Society*, 26 (2006) 1-7.

[30] S. Komeili, M.T. Ravanchi, A. Taeb, The influence of alumina phases on the performance of the Pd-Ag/Al₂O₃ catalyst in tail-end selective hydrogenation of acetylene, *Applied Catalysis A: General*, 502 (2015) 287-296.

[31] K. Pansanga, J. Panpranot, O. Mekasuwandumrong, C. Satayaprasert, J.G. Goodwin, P. Praserthdam, Effect of mixed γ - and χ -crystalline phases in nanocrystalline Al₂O₃ on the dispersion of cobalt on Al₂O₃, *Catalysis Communications*, 9 (2008) 207-212.

[32] F. Bentaleb, E. Marceau, Influence of the textural properties of porous aluminas on the reducibility of Ni/Al₂O₃ catalysts, *Microporous and Mesoporous Materials*, 156 (2012) 40-44.

[33] J. Gao, C. Jia, J. Li, M. Zhang, F. Gu, G. Xu, Z. Zhong, F. Su, Ni/Al₂O₃ catalysts for CO methanation: Effect of Al₂O₃ supports calcined at different temperatures, *Journal of Energy Chemistry*, 22 (2013) 919-927.

[34] T.A. Le, T.W. Kim, S.H. Lee, E.D. Park, CO and CO₂ methanation over Ni catalysts supported on alumina with different crystalline phases, *Korean Journal of Chemical Engineering*, 34 (2017) 3085-3091.

[35] S. Komhom, O. Mekasuwandumrong, P. Praserthdam, J. Panpranot, Improvement of Pd/Al₂O₃ catalyst performance in selective acetylene hydrogenation using mixed phases Al₂O₃ support, *Catalysis Communications*, 10 (2008) 86-91.

[36] C. Meephoka, C. Chaisuk, P. Samparnpiboon, P. Praserthdam, Effect of phase composition between nano γ - and χ -Al₂O₃ on Pt/Al₂O₃ catalyst in CO oxidation, *Catalysis Communications*, 9 (2008) 546-550.

[37] Y.H. Kim, E.D. Park, The effect of the crystalline phase of alumina on the selective CO oxidation in a hydrogen-rich stream over Ru/Al₂O₃, *Applied Catalysis B: Environmental*, 96 (2010) 41-50.

[38] K.V.R. Chary, G. Kishan, C.P. Kumar, G.V. Sagar, Structure and catalytic properties of vanadium oxide supported on alumina, *Applied Catalysis A: General*, 246 (2003) 335-350.

[39] M. Cai, J. Wen, W. Chu, X. Cheng, Z. Li, Methanation of carbon dioxide on Ni/ZrO₂-Al₂O₃ catalysts: Effects of ZrO₂ promoter and

preparation method of novel ZrO₂-Al₂O₃ carrier, *Journal of Natural Gas Chemistry*, 20 (2011) 318-324.

[40] A. Erhan Aksoylu, Z. İlsenÖnsan, Hydrogenation of carbon oxides using coprecipitated and impregnated Ni/Al₂O₃ catalysts, *Applied Catalysis A: General*, 164 (1997) 1-11.

[41] G. Garbarino, D. Bellotti, P. Riani, L. Magistri, G. Busca, Methanation of carbon dioxide on Ru/Al₂O₃ and Ni/Al₂O₃ catalysts at atmospheric pressure: Catalysts activation, behaviour and stability, *International Journal of Hydrogen Energy*, 40 (2015) 9171-9182.

[42] G. Garbarino, P. Riani, L. Magistri, G. Busca, A study of the methanation of carbon dioxide on Ni/Al₂O₃ catalysts at atmospheric pressure, *International Journal of Hydrogen Energy*, 39 (2014) 11557-11565.

[43] H. Liu, X. Zou, X. Wang, X. Lu, W. Ding, Effect of CeO₂ addition on Ni/Al₂O₃ catalysts for methanation of carbon dioxide with hydrogen, *Journal of Natural Gas Chemistry*, 21 (2012) 703-707.

[44] S. Rahmani, M. Rezaei, F. Meshkani, 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.

[45] F. Song, Q. Zhong, Y. Yu, M. Shi, Y. Wu, J. Hu, Y. Song, Obtaining well-dispersed Ni/Al₂O₃ catalyst for CO₂ methanation with a microwave-assisted method, *International Journal of Hydrogen Energy*, 42 (2017) 4174-4183.

[46] G. Garbarino, D. Bellotti, E. Finocchio, L. Magistri, G. Busca, Methanation of carbon dioxide on Ru/Al₂O₃: Catalytic activity and infrared study, *Catalysis Today*, 277 (2016) 21-28.

[47] J.H. Kwak, L. Kovarik, J. Szanyi, CO₂ Reduction on Supported Ru/Al₂O₃ Catalysts: Cluster Size Dependence of Product Selectivity, *ACS Catalysis*, 3 (2013) 2449-2455.

[48] X. Wang, Y. Hong, H. Shi, J. Szanyi, Kinetic modeling and transient DRIFTS-MS studies of CO₂ methanation over Ru/Al₂O₃ catalysts, *Journal of Catalysis*, 343 (2016) 185-195.

[49] S. Tada, O.J. Ochieng, R. Kikuchi, T. Haneda, H. Kameyama, Promotion of CO₂ methanation activity and CH₄ selectivity at low temperatures over Ru/CeO₂/Al₂O₃ catalysts, *International Journal of Hydrogen Energy*, 39 (2014) 10090-10100.

[50] A. Beuls, C. Swalus, M. Jacquemin, G. Heyen, A. Karelavic, P. Ruiz, Methanation of CO₂: Further insight into the mechanism over Rh/ γ -Al₂O₃ catalyst, *Applied Catalysis B: Environmental*, 113-114 (2012) 2-10.

[51] D. Heyl, U. Rodemerck, U. Bentrup, Mechanistic Study of Low-Temperature CO₂ Hydrogenation over Modified Rh/Al₂O₃ Catalysts, *ACS Catalysis*, 6 (2016) 6275-6284.

[52] X. Wang, H. Shi, J.H. Kwak, J. Szanyi, Mechanism of CO₂ Hydrogenation on Pd/Al₂O₃ Catalysts: Kinetics and Transient DRIFTS-MS Studies, *ACS Catalysis*, 5 (2015) 6337-6349.

[53] P. Concepción, C. López, A. Martínez, V.F. Puentes, Characterization and catalytic properties of cobalt supported on delaminated ITQ-6 and ITQ-2 zeolites for the Fischer-Tropsch synthesis reaction, *Journal of Catalysis*, 228 (2004) 321-332.

[54] H. Zhang, B. Dai, X. Wang, W. Li, Y. Han, J. Gu, J. Zhang, Non-mercury catalytic acetylene hydrochlorination over bimetallic Au-Co (III)/SAC catalysts for vinyl chloride monomer production, *Green Chemistry*, 15 (2013) 829-836.

[55] R. Yang, X. Li, J. Wu, X. Zhang, Z. Zhang, Y. Cheng, J. Guo, Hydrotreating of crude 2-ethylhexanol over Ni/Al₂O₃ catalysts: Surface Ni species-catalytic activity correlation, *Applied Catalysis A: General*, 368 (2009) 105-112.

[56] J. Zhang, H. Xu, X. Jin, Q. Ge, W. Li, 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.

[57] A. Zhao, W. Ying, H. Zhang, H. Ma, D. Fang, Ni-Al₂O₃ catalysts prepared by solution combustion method for syngas methanation, *Catalysis Communications*, 17 (2012) 34-38.

[58] S. Sahebdehfar, M. Takht Ravanchi, Carbon dioxide utilization for methane production: A thermodynamic analysis, *Journal of Petroleum Science and Engineering*, 134 (2015) 14-22.

Capítulo 5

Catalizadores basados en zeolitas

5.1. Preámbulo

Las zeolitas son materiales microporosos cristalinos con un sistema de canales y cavidades definido de dimensiones moleculares (3-12 Å). El término zeolita proviene de las palabras griegas *zeo* (hervir) y *lithos* (piedra) y fue utilizado por primera vez por Axel Cronstedt en 1756, que comprobó que al calentar el mineral estilbita, este perdía agua y la desprendía en forma de vapor de agua [1]. Estructuralmente, este tipo de materiales está formado por tetraedros interconectados a través de los átomos de oxígeno situados en sus vértices [2-4]. En cuanto a su composición, se trata de silicoaluminatos, en los que la presencia de Al genera una carga negativa que es compensada por cationes (Na^+ , K^+ , Mg^{2+} , Ca^{2+} , NH_4^+ o H^+) [2]. Sin embargo, otros heteroátomos como B, P, Sn, Ti, Fe, Ge, Ta y V, entre otros, pueden ser introducidos en la estructura [5].

Actualmente, la IZA (acrónimo del término en inglés *International Zeolite Association*) reconoce más de 239 estructuras diferentes, las cuales son identificadas por un código de tres letras [6]. Las zeolitas pueden ser clasificadas atendiendo al tamaño de sus poros y canales o en función del número de dimensiones a través de las que una molécula puede difundir por los cristales [3, 5]. Según la primera clasificación, atendiendo al número de tetraedros que determinan la apertura del canal, denominado MR (acrónimo del término en inglés *Membered Ring*), las zeolitas se clasifican en: zeolitas de poro pequeño, con poros delimitados por 8 MR, medio (10 MR), grande (12 MR) y extra-grande (más de 12 MR). Por su parte, el segundo criterio, distingue entre zeolitas unidimensionales, bidimensionales y tridimensionales.

La zeolita ZSM-5 [7-10], es un tipo de zeolita clasificada por la IZA como MFI cuya unidad estructural, denominada pentasil, está formada por ocho anillos de cinco miembros. Estas unidades pentasil se disponen formando cadenas que, a su vez, se unen formando láminas. La unión de estas láminas da lugar a la estructura ZSM-5 (Figura 5.1). Las uniones mencionadas dan lugar a canales de 10 miembros, por lo que esta zeolita ZSM-5 se clasifica como una zeolita de poro medio. En concreto, la red formada está compuesta por dos sistemas de canales interconectados y perpendiculares entre sí, uno sinusoidal y otro recto.

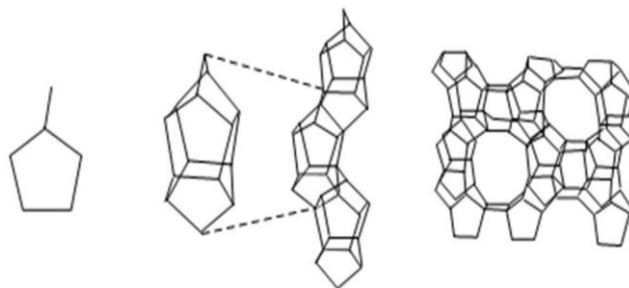


Figura 5.1. Representación esquemática de la estructura de la zeolita ZSM-5 [10].

La estructura característica de las zeolitas, formada por canales y cavidades, hace que estas presenten ciertas limitaciones para el uso de compuestos voluminosos. La accesibilidad de estos compuestos a la superficie interna está delimitada por la apertura de los canales, de modo que, las moléculas con un tamaño superior a esta apertura, no tendrían acceso. Para aumentar la accesibilidad de estos materiales, una de las estrategias propuestas es la deslaminación [11]. Mediante esta estrategia, es posible separar las láminas que conforman ciertos materiales zeolíticos resultando un sólido en el que las láminas individuales están separadas y se encuentran desordenadas al azar. Aunque las láminas se encuentren desordenadas, no se trata de un sólido amorfo ya que estas conservan su estructura. De este modo, el resultado son materiales que presentan una elevada superficie externa y, por tanto, favorecen la accesibilidad a reactantes de elevado peso molecular o la incorporación de centros activos [11].

Entre este tipo de materiales, la primera referencia disponible en bibliografía, es la zeolita ITQ-2 [11, 12]. Este material procede de la deslaminación de la zeolita MCM-22, clasificada por la IZA como MWW [7]. Su estructura está compuesta por láminas individuales de MWW (Figura 5.2). Estas láminas, de 2,5 nm de espesor, contienen un sistema sinusoidal de canales de 10 miembros en su interior y, a ambos lados de la lámina, cavidades que reciben el nombre de “copas”. Estas “copas” están delimitadas por anillos de 12 miembros, y están unidas, dentro de la misma lámina, a las “copas” del otro lado de la lámina a través de un doble anillo de 6 miembros.

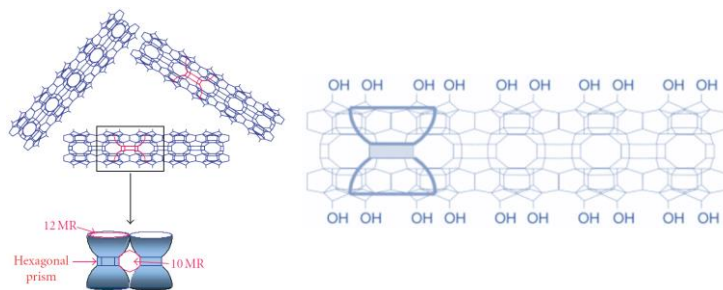


Figura 5.2. Representación esquemática de la estructura de la zeolita ITQ-2 [11, 12].

Generalmente, las zeolitas se caracterizan por sus capacidades de adsorción, intercambio iónico y tamiz molecular. Además, en cuanto a su origen, hay que tener en cuenta que pueden encontrarse de forma natural en depósitos, generalmente en zonas volcánicas, o pueden ser sintetizadas con unas características predeterminadas en el laboratorio. De este modo, las zeolitas constituyen un grupo de materiales con gran versatilidad, tanto en su composición química como en su estructura, que hace que estas pueden ser utilizadas en multitud de aplicaciones.

Las zeolitas han sido empleadas para la descontaminación de suelos y aguas en la eliminación de metales pesados [13-18] u otros contaminantes inorgánicos, orgánicos o radiactivos [16-20]. La capacidad de adsorción de estos compuestos depende de ciertas propiedades de la zeolita como la relación Si/Al o el tipo de catión que contiene, su número y localización. Estas propiedades pueden ser modificadas para aumentar la eficiencia del material mediante diferentes tratamientos (ácidos/básicos, de intercambio iónico, con surfactantes, etc.) [15-17, 21]. Además, las zeolitas han sido utilizadas en otros campos: como materiales para la inmovilización de microorganismos [22, 23], como suplemento para alimentación animal [24], para la mejora de suelos en agricultura [25], y en otras aplicaciones más novedosas, como materiales antimicrobianos, celdas fotovoltaicas o en aplicaciones médicas [26-28].

A gran escala, las zeolitas son empleadas para la producción de detergentes y en la industria petroquímica. Aunque a la primera aplicación se destina un mayor volumen de material, es la industria petroquímica la que posee mayor valor comercial [1, 29]. En la industria

petroquímica, la introducción de zeolitas sintéticas tipo faujasita (zeolitas X e Y) en una unidad FCC (del término en inglés *Fluid Catalytic Cracking*) a escala industrial en el año 1962 constituye un hito en el desarrollo y aplicación de este tipo de materiales [30]. Las zeolitas empleadas no solo eran más activas en comparación con los catalizadores de sílice-alúmina empleados con anterioridad, sino que además mejoraron el rendimiento hacia la fracción de gasolina, el producto más valioso de estas unidades FCC [30].

Desde entonces, las zeolitas han sido empleadas en la industria petroquímica como catalizadores altamente eficientes y selectivos en reacciones de craqueo, isomerización, alquilación, reformado, desparafinado, desulfuración, etc. [1, 29, 31, 32]. El éxito de este tipo de materiales está relacionado con sus propiedades ácidas, pudiendo variar en cuanto al tipo de acidez (Brønsted o Lewis), la densidad de centros, su fortaleza y su localización [30]. Además, presentan la propiedad de tener selectividad de forma, en cuanto a reactivos, productos o estados de transición [30].

Las refinerías son industrias con un entramado muy complejo cuyo objetivo es satisfacer la demanda de productos (combustibles, lubricantes, disolventes, parafinas...) a partir del crudo extraído [32]. Este crudo presenta tendencia a ser más pesado y más difícil de convertir. Además, suele contener metales y compuestos que contienen azufre y nitrógeno. En cuanto al producto, los requerimientos son cada vez más exigentes y, además, las refinerías deben cumplir una serie de limitaciones medioambientales cada vez más rigurosas [32]. Todas estas circunstancias hacen indispensable un constante desarrollo e investigación en catalizadores aplicables en estos procesos [29, 33, 34].

Además de en la industria petroquímica, las zeolitas tienen aplicación como catalizadores en otras reacciones, como las implicadas en la conversión de biomasa para obtener productos químicos y combustibles [35], la reducción de NO_x [36-38] o la síntesis de Fischer-Tropsch [39-41].

Por otro lado, las zeolitas también han sido empleadas para llevar a cabo la reacción de metanación CO_2 . Recientemente, Bacariza *et al.* [42] han publicado una revisión sobre el uso de estos materiales para esta reacción. Existen trabajos en los que se compara la actividad de

catalizadores soportados sobre zeolitas con la de otros materiales similares (SBA-15, MCM-41, SiO₂, Al₂O₃) [43-46]. Bando *et al.* [46] y Aziz *et al.* [43] obtienen que el catalizador soportado sobre una zeolita tipo Y presenta mejor actividad que los catalizadores de referencia soportados sobre SiO₂ y Al₂O₃. En estos trabajos utilizan Rh y Ni como centro activo, respectivamente. Por su parte, Guo *et al.* [45] concluyen que el catalizador Ni/ZSM-5 es el que presenta mayor actividad en la reacción de metanación de CO₂ entre los materiales considerados (ZSM-5, SBA-15, MCM-41, Al₂O₃, SiO₂) y atribuyen la mayor actividad de este catalizador a sus propiedades básicas, debidas principalmente a la presencia de Ni, el tamaño de partícula metálica y un efecto sinérgico del Ni y el soporte [45].

Atendiendo al empleo de zeolitas para la reacción de metanación, existen estudios sobre la influencia del tipo de zeolita empleada [47, 48], así como sobre el efecto de otras propiedades de estos materiales como la relación Si/Al del material [47, 49] o la naturaleza del catión de compensación de carga [50]. Las zeolitas tipo USY y beta con Ni presentan mayor actividad cuando estas zeolitas contienen relaciones Si/Al elevadas [47, 49]. Una relación Si/Al elevada está relacionada con un mayor carácter hidrofóbico y una menor basicidad. De este modo, la mayor hidrofobicidad de las zeolitas con relación Si/Al alta reduce el efecto inhibitorio del agua sobre la reacción [47, 49]. En cuanto a la influencia del elemento que actúa como catión de compensación de carga, Bacariza *et al.* [50] han considerado en su estudio una zeolita USY intercambiada con una serie de cationes monovalentes y divalentes. Los resultados muestran que, dependiendo del catión, se observan diferencias en la actividad catalítica según el orden: Cs⁺ > Na⁺ > Li⁺ > K⁺ > H⁺, para los cationes monovalentes y: Mg²⁺ > Ca²⁺ > Ba²⁺, para los divalentes. Estas diferencias se relacionan con la mejora de la capacidad de adsorción del CO₂ y el incremento de la basicidad en el material [50].

La capacidad de adsorción de H₂O de las zeolitas ha sido aprovechada para aumentar la eficiencia catalítica de estos materiales. La zeolita es capaz de adsorber el agua producida durante la reacción, dando lugar a lo que se denomina “*sorption enhanced CO₂ methanation*” [51, 52]. Borgschulte *et al.* [51] observan que, cuando la zeolita alcanza su límite de adsorción de H₂O, el agua aparece como producto en la corriente de

salida y, simultáneamente, se registra un descenso en el rendimiento hacia CH₄. Este modo de operación, requiere ciclos de regeneración, cuando la zeolita alcanza su máxima capacidad de adsorción. En este sentido, Delmelle *et al.* [52] reportan que el material 5Ni/13X presenta mayor tiempo de operación que el catalizador 5Ni/5A en condiciones de operación con adsorción de agua, debido a la mayor capacidad de adsorción de agua por parte del primer material. En condiciones convencionales de metanación, ambos catalizadores muestran valores de conversión similares.

Además de las propiedades de las zeolitas ya comentadas, el método empleado para introducir el metal, así como la carga metálica empleada [53] y las condiciones de preparación del catalizador [54], también tienen influencia sobre la actividad catalítica del material resultante. Graça *et al.* [53], concluyen en su estudio que la incorporación de Ni mediante impregnación da lugar a catalizadores con mayor actividad y selectividad en comparación con el preparado mediante intercambio iónico. Esta diferencia se explica por la mejor reducibilidad de las especies NiO presentes en el primer material. Además, el aumento del Ni en este tipo de catalizadores produce una mejora en la actividad, debido al mayor contenido de especies Ni⁰ tras la reducción [53].

Por otra parte, además de para la reacción de metanación de CO₂, las zeolitas han sido empleadas en otras aplicaciones relacionadas con el CO₂. Por ejemplo, existen numerosos estudios centrados en el estudio de este tipo de materiales para la adsorción de CO₂ [55-59]. Diferentes autores reportan la mayor capacidad de adsorción de CO₂ por parte de zeolitas con baja relación Si/Al frente a las de relación más alta [55-57]. Esta tendencia puede explicarse teniendo en cuenta que el CO₂ es una molécula con un momento cuadrupolar elevado [55] y que la sustitución del Si por Al produce una deficiencia de carga. De este modo, un material con relación Si/Al baja, presentará mayor deficiencia de carga y, por tanto, mayor interacción con la molécula de CO₂ [55, 56]. Palomino *et al.* [56] determinan que existe una relación Si/Al óptima para la que la adsorción de CO₂ es máxima para zeolitas tipo LTA. Conforme aumenta el contenido de Al, y baja la relación Si/Al, la capacidad de adsorción aumenta alcanzando un máximo para relación Si/Al=2. Para contenidos de Al superiores, es decir, relaciones Si/Al inferiores a 2, la capacidad de adsorción disminuye [56].

Teniendo en cuenta la capacidad de adsorción de CO₂ y la elevada área que presentan las zeolitas, además de la gran versatilidad que presentan su estructura y composición química, se puede concluir que este tipo de materiales presentan un alto potencial para la reacción de metanación de CO₂. En el presente trabajo, se ha realizado un estudio sobre la influencia que tiene la relación Si/Al de la zeolita de partida sobre la actividad catalítica para esta reacción de interés. Para ello, se han considerado dos tipos de zeolitas: la ZSM-5, dados los buenos resultados de este material presentados por Guo *et al.* [45], y la ITQ-2, ya que no se han encontrado en bibliografía estudios para metanación de CO₂ utilizando zeolitas deslaminadas. Zeolitas de estos dos tipos con diferente relación Si/Al han sido impregnadas con Ni al 5 % en peso y se han estudiado las propiedades fisicoquímicas del catalizador obtenido, así como su actividad en la reacción de metanación de CO₂.

Los catalizadores preparados y estudiados en este capítulo, así como la descripción de cada uno de ellos se recogen en la Tabla 5.1:

Tabla 5.1. Nomenclatura de los catalizadores basados en zeolita ZSM-5 e ITQ-2 de diferente relación Si/Al, preparados por impregnación a humedad incipiente y con un 5 % en peso de Ni.

5Ni/ZSM-5(15)H	Catalizador con un porcentaje en peso de Ni teórico de 5 % soportado sobre ZSM-5 de relación Si/Al de 15 en forma ácida
5Ni/ZSM-5(40)H	Catalizador con un porcentaje en peso de Ni teórico de 5 % soportado sobre ZSM-5 de relación Si/Al de 40 en forma ácida
5Ni/ZSM-5(140)H	Catalizador con un porcentaje en peso de Ni teórico de 5 % soportado sobre ZSM-5 de relación Si/Al de 140 en forma ácida
5Ni/ITQ-2(15)	Catalizador con un porcentaje en peso de Ni teórico de 5 % soportado sobre ITQ-2 de relación Si/Al de 15
5Ni/ITQ-2(∞)	Catalizador con un porcentaje en peso de Ni teórico de 5 % soportado sobre ITQ-2 sin Al

La referencia del catalizador puede aparecer con las letras C o R, indicando que el catalizador ha sido calcinado a 450 °C o reducido a la misma temperatura, respectivamente.

5.2. Influencia de la relación Si/Al

Para estudiar la influencia de la relación Si/Al se han considerado la zeolita ZSM-5 y la zeolita deslaminada ITQ-2, a las que se le ha incorporado Ni mediante impregnación a humedad incipiente al 5 % en peso. Los catalizadores han sido estudiados atendiendo a sus propiedades fisicoquímicas y su actividad catalítica en la metanación de CO₂.

5.2.1. Zeolita ZSM-5

5.2.1.1. Caracterización fisicoquímica

Las zeolitas comerciales utilizadas para la preparación de esta serie de catalizadores se encuentran inicialmente en forma amónica. La calcinación del catalizador una vez incorporado el Ni es imprescindible para poder eliminar el precursor metálico. Para asegurar la estabilidad del soporte tras este tratamiento, la zeolita se calcina antes de la incorporación de Ni.

Los difractogramas de rayos X de las zeolitas ZSM-5 comerciales y de los materiales resultantes tras la calcinación se muestran en la Figura 5.3. Como se observa, los picos de difracción característicos de la zeolita ZSM-5 se mantienen tras el proceso de calcinación, indicando la conservación de la estructura. Mediante la calcinación, tiene lugar la descomposición de los iones NH₄⁺ que se encuentran como iones de compensación de carga del Al contenido en la red. Este proceso se confirma mediante análisis elemental de la muestra antes y después de la calcinación. Los resultados muestran que antes de la calcinación la zeolita ZSM-5 comercial contiene un 0,8 % en peso de N y que, tras la calcinación, este porcentaje baja a 0 %. De este modo, mediante el proceso de calcinación la zeolita ZSM-5 pasa de su forma amónica a su forma ácida.

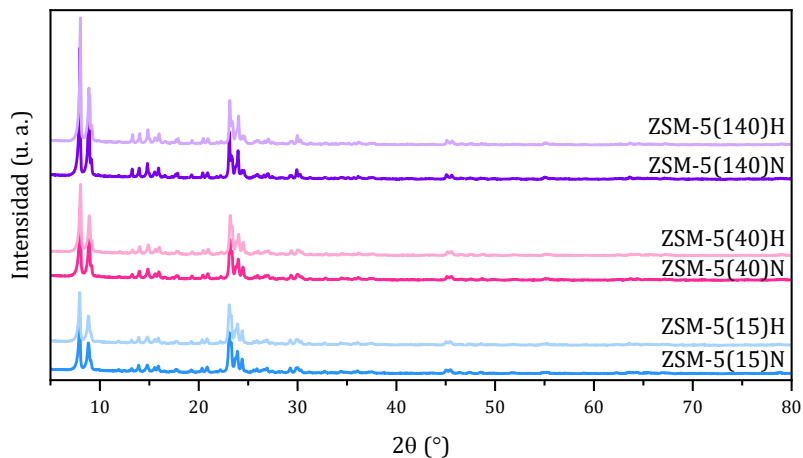


Figura 5.3. Difractogramas de rayos X de las zeolitas ZSM-5 de diferente relación Si/Al (x) comerciales (ZSM-5(x)N) y calcinadas (ZSM-5(x)H).

Estas zeolitas en forma ácida obtenidas tras la calcinación constituyen el soporte del catalizador. En la Figura 5.4, se muestran los difractogramas de rayos X de los materiales tras la incorporación de Ni y su correspondiente calcinación, así como de las zeolitas en forma ácida utilizadas como soporte. Atendiendo a estos difractogramas, se observa como la estructura de la zeolita se mantiene tras la incorporación de Ni y la calcinación, ya que en los difractogramas de los catalizadores finales se conservan los picos de difracción característicos de la estructura ZSM-5. Además de los picos de difracción de la zeolita, se observan también picos de baja intensidad correspondientes a la fase NiO ($2\theta=37,2^\circ$, $43,3^\circ$ y $62,8^\circ$) que permiten el cálculo del tamaño de cristal de esta fase mediante la ecuación de Scherrer [60]. Los resultados que se presentan en la Tabla 5.2 muestran un menor tamaño de cristal para el catalizador soportado sobre la ZSM-5 de relación Si/Al más baja, mientras que el tamaño es similar en las zeolitas de mayor relación Si/Al.

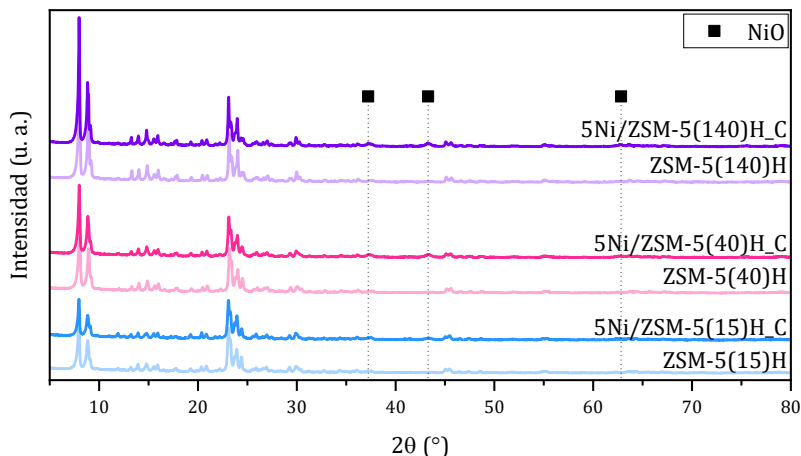


Figura 5.4. Difractogramas de rayos X de los catalizadores basados en zeolitas ZSM-5 de diferente relación Si/Al (x) calcinados (5Ni/ZSM-5(x)H_C) y las zeolitas empleadas como soporte (ZSM-5(x)H).

Tabla 5.2. Tamaño de cristal de la fase NiO calculada mediante la ecuación de Scherrer [60] de los catalizadores basados en zeolitas ZSM-5 de diferente relación Si/Al (x) calcinados (5Ni/ZSM-5(x)H_C).

Catalizador	Tamaño de cristal NiO (nm)
5Ni/ZSM-5(15)H_C	12,0
5Ni/ZSM-5(40)H_C	15,4
5Ni/ZSM-5(140)H_C	16,5

Las propiedades texturales de los catalizadores finales y de las zeolitas comerciales de partida han sido analizados mediante adsorción-desorción de N₂. Los resultados de esta técnica se muestran en la Tabla 5.3. En primer lugar, atendiendo al área de las zeolitas originales, todas muestran valores similares. Además, se observa como la mayor parte de S_{BET} se debe a la existencia de microporos, mientras que la contribución del área externa es baja.

En cuanto a los catalizadores tras la incorporación de Ni y la calcinación, se puede ver que todos los materiales experimentan una disminución de la S_{BET}. Para esclarecer la causa de esta disminución, se han calculado los porcentajes de variación del área externa y de

microporo respecto al material de partida y los resultados se presentan entre paréntesis en la Tabla 5.3. Como se puede ver todos los materiales sufren una disminución de la superficie de microporo probablemente debida al bloqueo de los poros por la incorporación de Ni. Este bloqueo también se corrobora por el descenso observado para el volumen de microporo (Tabla 5.3).

Por otro lado, atendiendo a la variación de la superficie externa y de microporo en función de la relación Si/Al, se obtiene que la muestra con relación Si/Al más baja es la que experimenta una mayor disminución de la superficie de microporo y una menor variación de la superficie externa. Estos resultados parecen indicar que cuanto más Al contiene la ZSM-5, mayor bloqueo de microporos se produce y, por tanto, más Ni se introduciría en los canales del material.

Tabla 5.3. Propiedades texturales determinadas por adsorción-desorción de N₂ de los catalizadores basados en zeolitas ZSM-5 de diferente relación Si/Al (x) calcinados (5Ni/ZSM-5(x)H_C) y las zeolitas comerciales (ZSM-5(x)N).

Catalizador	S _{BET} (m ² /g)	S _{ext} (m ² /g)	S _{micro} (m ² /g)	V _{micro} (cm ³ /g)
ZSM-5(15)N	429	40 (0 %)	389 (14 %)	0,162
5Ni/ZSM-5(15)H_C	373	40	333	0,137
ZSM-5(40)N	435	46 (9 %)	389 (10 %)	0,168
5Ni/ZSM-5(40)H_C	391	42	349	0,152
ZSM-5(140)N	394	43 (14 %)	351 (6 %)	0,161
5Ni/ZSM-5(140)H_C	368	37	331	0,152

Por otro lado, los resultados de composición química de estos materiales, obtenidos mediante ICP-OES, confirman que contienen un porcentaje en peso de Ni y una relación Si/Al próximos a los valores esperados (Tabla 5.4).

Tabla 5.4. Composición química determinada por ICP-OES de los catalizadores basados en zeolitas ZSM-5 de diferente relación Si/Al (x) calcinados (5Ni/ZSM-5(x)H_C) y las zeolitas empleadas como soporte (ZSM-5(x)H).

Catalizador	Ni (% peso)	Si (% peso)	Al (% peso)	Ratio molar Si/Al
ZSM-5(15)H	-	39,0	2,7	14
5Ni/ZSM-5(15)H_C	5,3	38,3	2,5	15
ZSM-5(40)H	-	42,4	1,3	32
5Ni/ZSM-5(40)H_C	5,6	41,4	1,2	32
ZSM-5(140)H	-	45,3	0,4	117
5Ni/ZSM-5(140)H_C	5,7	43,1	0,4	117

La reducibilidad del Ni incorporado ha sido estudiada mediante TPR. Los resultados obtenidos se muestran en la Figura 5.5, donde se puede ver que la reducción del Ni tiene lugar en un rango de temperaturas entre 250 y 500 °C. En estos perfiles se pueden distinguir dos zonas: una de baja temperatura, con máximo en torno a 320 °C y otra a más alta temperatura, con máximo sobre los 450 °C. El primero se atribuye a la existencia de NiO tipo *bulk* interaccionando débilmente con la ZSM-5, mientras que el segundo se asocia a NiO de tamaño más pequeño o NiO localizado en los canales de la zeolita [61, 62]. Estos resultados parecen indicar que el Ni no se incorpora como catión de compensación de carga de la estructura zeolítica, ya que la reducción de estas especies tendría lugar a mayor temperatura [61, 63], a partir de 630 °C [61, 62].

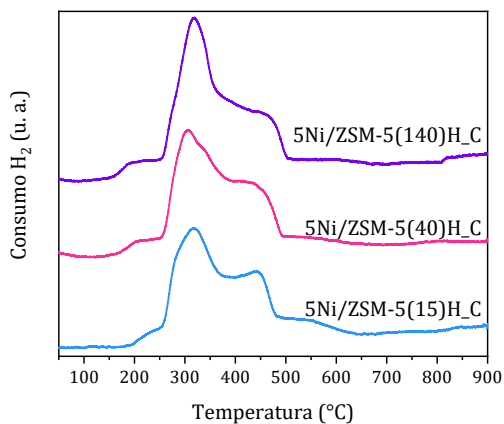


Figura 5.5. Perfiles de TPR de los catalizadores basados en zeolitas ZSM-5 de diferente relación Si/Al (x) calcinados (5Ni/ZSM-5(x)H_C).

Atendiendo a la relevancia de estas dos zonas en cada perfil, se observa como la importancia de la región a mayor temperatura aumenta conforme disminuye la relación Si/Al. De este modo, el catalizador 5Ni/ZSM-5(15)H presenta una mayor contribución de NiO de tamaño más pequeño o localizado en los canales. Este hecho podría tener relación con la menor hidrofobicidad de la ZSM-(15)H [64-66], que permitiría la introducción del Ni en zonas más internas de la zeolita con una mayor dispersión. Esta hipótesis es coherente con los resultados de tamaño de cristal de NiO (Tabla 5.2) y los de variación de superficie de microporo (Tabla 5.3), que muestran para este material el menor tamaño de NiO y la mayor disminución de superficie de microporo.

En cuanto a las propiedades ácidas de estos materiales han sido estudiadas mediante adsorción de la molécula sonda piridina y su seguimiento mediante FTIR. Los espectros registrados a las diferentes temperaturas de desorción (150, 250 y 350 °C), así como la cantidad de piridina adsorbida se muestran en la Figura 5.6 y la Tabla 5.5, respectivamente.

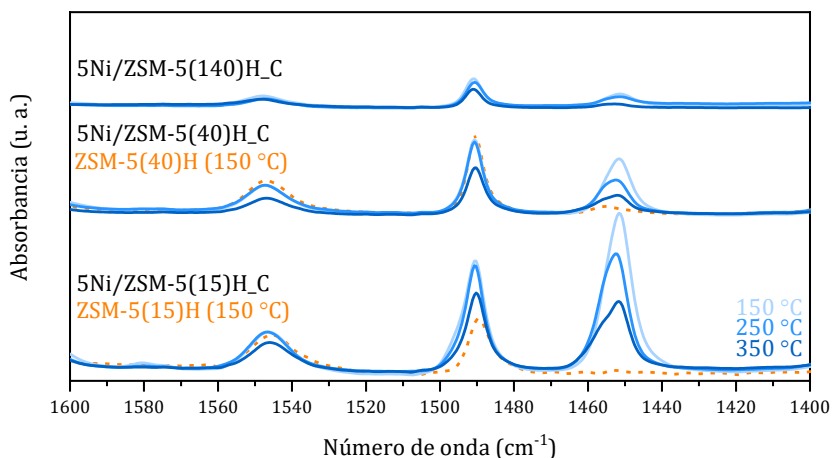


Figura 5.6. Región entre 1400-1600 cm^{-1} a diferentes temperaturas de desorción de los catalizadores basados en zeolitas ZSM-5 de diferente relación Si/Al (x) calcinados (5Ni/ZSM-5(x)H_C) y las zeolitas empleadas como soporte (ZSM-5(x)H).

Tabla 5.5. Cantidad de piridina adsorbida a diferentes temperaturas de desorción de los catalizadores basados en zeolitas ZSM-5 de diferente relación Si/Al (x) calcinados (5Ni/ZSM-5(x)H_C) y las zeolitas empleadas como soporte (ZSM-5(x)H).

Catalizador	Acidez Brønsted (mmol piridina/g)			Acidez Lewis (mmol piridina/g)		
	150 °C	250 °C	350 °C	150 °C	250 °C	350 °C
ZSM-5(15)H	0,242	0,270	0,217	0,000	0,000	0,000
5Ni/ZSM-5(15)H_C	0,260	0,240	0,177	0,537	0,397	0,250
ZSM-5(40)H	0,209	0,196	0,161	0,024	0,014	0,016
5Ni/ZSM-5(40)H_C	0,176	0,165	0,096	0,183	0,116	0,070
5Ni/ZSM-5(140)H_C	0,059	0,047	0,037	0,044	0,030	0,014

En primer lugar, en la Figura 5.6, se observan bandas relacionadas con la presencia de centros ácidos Brønsted (1545 y 1490 cm^{-1}) [62, 67, 68] y Lewis (1490 y 1460 cm^{-1}) [62, 67, 68]. La cuantificación de la piridina adsorbida (Tabla 5.5) se ha realizado empleando los coeficientes molares de extinción propuestos por Emeis *et al.* [69] y el área de las bandas en torno a 1545 cm^{-1} , para la acidez Brønsted, y a 1460 cm^{-1} , para la Lewis [70]. Los resultados muestran que todos los catalizadores presentan acidez Brønsted y Lewis. Además, ambos tipos

de acidez disminuyen conforme aumenta la relación Si/Al, hecho que ya ha sido previamente descrito por otros autores [71].

Por último, comparando los resultados de los catalizadores finales y de los soportes (Figura 5.6 y Tabla 5.5), se comprueba que la acidez Brønsted disminuye con la incorporación de Ni. Esta disminución se explicaría por el taponamiento de poros por parte del Ni o por el intercambio de los protones que contiene la zeolita por el Ni. En cuanto a la acidez Lewis, se comprueba que está relacionada principalmente con el Ni incorporado, ya que las ZSM-5 iniciales no poseen prácticamente acidez de este tipo. El aumento de la acidez Lewis con la introducción del Ni también ha sido reportada previamente por otros autores [71, 72].

5.2.1.2. Actividad catalítica

La actividad catalítica de los catalizadores anteriormente caracterizados se muestra en la Figura 5.7. Para todos los materiales se observa que la conversión de CO₂ aumenta con la temperatura, llegando a valores de equilibrio a 450 °C con los dos catalizadores de mayor relación Si/Al (Figura 5.7(a)). Por su parte, el catalizador con menor relación Si/Al (5Ni/ZSM-5(15)H) presenta una conversión de CO₂ inferior, encontrándose la máxima diferencia a 350 y 400 °C.

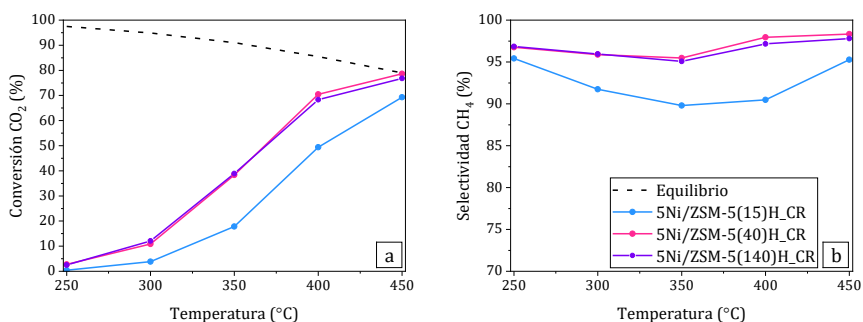


Figura 5.7. Conversión de CO₂ (a) y selectividad a CH₄ (b) en función de la temperatura de reacción de los catalizadores basados en zeolitas ZSM-5 de diferente relación Si/Al (x) calcinados y reducidos (5Ni/ZSM-5(x)H_CR). Condiciones de reacción: 250-450 °C, presión atmosférica y 9000 mL/(g_{cat}·h). Datos equilibrio: [73].

En cuanto a la selectividad a CH_4 , para todos los catalizadores se obtienen valores elevados, superiores al 90 %, siendo el único subproducto detectado CO (Figura 5.7(b)). Las selectividades más altas corresponden, de nuevo, a los dos catalizadores de mayor relación Si/Al . Los mayores valores de selectividad a CH_4 obtenidos con estos dos catalizadores podrían estar relacionados con su mayor conversión de CO_2 .

No obstante, se puede concluir que, a una misma temperatura, una relación Si/Al elevada parece favorecer tanto la conversión de CO_2 como la producción de CH_4 . Esta tendencia se puede ver de forma clara en la Figura 5.8, donde se muestra la conversión de CO_2 y la selectividad a CH_4 que presenta esta serie de catalizadores a $350\text{ }^\circ\text{C}$ en función de la relación Si/Al . El incremento de actividad observado en los catalizadores de relación Si/Al elevada se explicaría por la mayor reducibilidad que presenta el Ni soportado sobre estos materiales. Esta mayor reducibilidad podría estar relacionada a su vez con el mayor tamaño de cristal de NiO detectado por DRX (Tabla 5.2) y con la menor entrada del Ni en la estructura porosa de la zeolita ZSM-5 que parecen indicar los perfiles de TPR (Figura 5.5) y los resultados de área (Tabla 5.3). La mayor hidrofobicidad de las zeolitas de relación Si/Al elevada [64-66] estaría afectando en este sentido. Además, dicha hidrofobicidad podría estar favoreciendo la propia reacción de metanación, mediante la retirada del agua de los centros activos [47, 49].

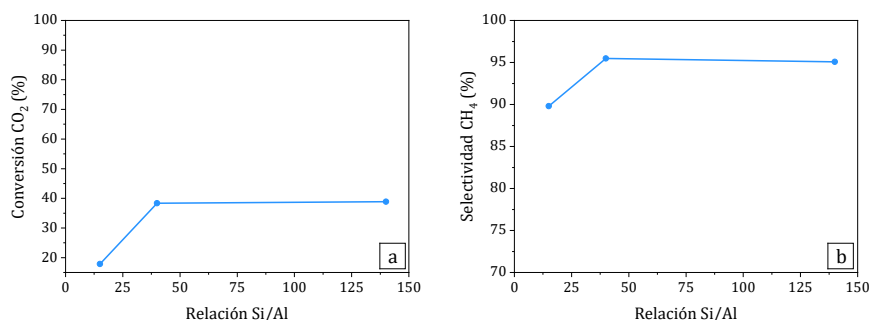


Figura 5.8. Conversión de CO_2 (a) y selectividad a CH_4 (b) de los catalizadores basados en zeolitas ZSM-5 de diferente relación Si/Al calcinados y reducidos en función de la relación Si/Al de la ZSM-5 utilizada como soporte, a $350\text{ }^\circ\text{C}$, presión atmosférica y $9000\text{ mL}/(\text{g}_{\text{cat}}\cdot\text{h})$.

5.2.2. Zeolita ITQ-2

5.2.2.1. Caracterización fisicoquímica

Los difractogramas de las ITQ-2 con y sin Ni se muestran en la Figura 5.9, donde se observa que la estructura del material de partida se conserva tras la incorporación de Ni y su consiguiente calcinación. Para el catalizador preparado con ITQ-2 de alta relación Si/Al, pura sílice (5Ni/ITQ-2(∞)), no se detectan picos de difracción correspondientes a la fase NiO. Por tanto, solo para el catalizador 5Ni/ITQ-2(15) se ha podido determinar el tamaño de cristal del NiO presente mediante la ecuación de Scherrer [60], dando como resultado 10,6 nm.

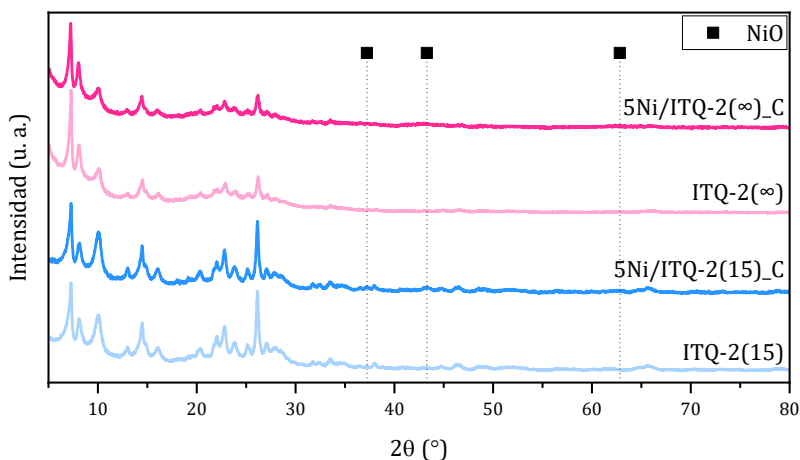


Figura 5.9. Difractogramas de rayos X de los catalizadores basados en zeolitas ITQ-2 de diferente relación Si/Al (x) calcinados (5Ni/ITQ-2(x)_C) y las zeolitas empleadas como soporte (ITQ-2(x)).

Las propiedades texturales de los catalizadores finales y de las ITQ-2 empleadas como soporte han sido estudiadas mediante adsorción-desorción de N_2 . Los resultados se muestran en la Tabla 5.6. En primer lugar, se puede ver que la contribución del área externa al valor de S_{BET} es elevada, lo cual es una propiedad característica de las zeolitas deslaminadas [11]. Además, destaca que las zeolitas ITQ-2 utilizadas como soporte presentan S_{BET} diferente, $712 \text{ m}^2/\text{g}$ frente a $610 \text{ m}^2/\text{g}$, siendo mayor el valor para la muestra que no contiene Al.

Por otro lado, como medida del grado de deslaminación de las ITQ-2, se ha utilizado el cálculo del ratio S_{ext}/S_{BET} . Este ratio constituye el 47 y 74 % para las muestras ITQ-2(15) e ITQ-2(∞), respectivamente, mientras que para los materiales de referencia MCM-22 e ITQ-2 disponibles en bibliografía [11] los valores obtenidos son 25 y 94 %, respectivamente. Estos resultados parecen indicar que la deslaminación en los materiales estudiados en este trabajo no ha sido completa. Comparando los valores de ambas muestras, se comprueba que para el material ITQ-2(∞) se consigue alcanzar un mayor grado de deslaminación. De este modo, se podría concluir que las ITQ-2 empleadas como soporte presentan diferente S_{BET} y grado de deslaminación.

Tabla 5.6. Propiedades texturales determinadas por adsorción-desorción de N_2 de los catalizadores basados en zeolitas ITQ-2 de diferente relación Si/Al (x) calcinados (5Ni/ITQ-2(x)_C) y las zeolitas empleadas como soporte (ITQ-2(x)).

Catalizador	S_{BET} (m^2/g)	S_{ext} (m^2/g)	S_{micro} (m^2/g)	V_{micro} (cm^3/g)
ITQ-2(15)	610	284 (25 %)	325 (6 %)	0,134
5Ni/ITQ-2(15)_C	520	213	307	0,124
ITQ-2(∞)	712	528 (13 %)	185 (35 %)	0,078
5Ni/ITQ-2(∞)_C	579	458	120	0,053

En cuanto a la variación de la S_{BET} con la introducción del Ni, se observa para ambos materiales una disminución (Tabla 5.6). Para identificar la procedencia de esta disminución se ha calculado el porcentaje de disminución del área externa y de microporo respecto al material inicial, cuyos valores se encuentran entre paréntesis en la Tabla 5.6. Como se puede ver la incorporación de Ni conlleva una disminución del área de microporo en ambos casos, probablemente relacionada con el bloqueo de poros. Este bloqueo también se ve reflejado en la disminución del volumen de microporo. En cuanto al área externa, esta también disminuye con la incorporación de Ni.

El contenido de Ni, Si y Al de los diferentes catalizadores se ha determinado por ICP-OES. Como se puede ver en la Tabla 5.7, la muestra

ITQ-2(15) presenta una relación Si/Al inferior a la esperada. No obstante, dicha relación se mantiene tras la incorporación de Ni. En cuanto a la concentración de Ni presente en cada catalizador, se puede ver que se encuentra dentro de los límites esperados (5 % en peso).

Tabla 5.7. Composición química determinada por ICP-OES de los catalizadores basados en zeolitas ITQ-2 de diferente relación Si/Al (x) calcinados (5Ni/ITQ-2(x)_C) y las zeolitas empleadas como soporte (ITQ-2(x)).

Catalizador	Ni (% peso)	Si (% peso)	Al (% peso)	Ratio molar Si/Al
ITQ-2(15)	-	39,4	3,9	10
5Ni/ITQ-2(15)_C	5,7	37,1	3,6	10
ITQ-2(∞)	-	42,6	-	-
5Ni/ITQ-2(∞)_C	5,2	37,3	-	-

Los perfiles de TPR mostrados en la Figura 5.10 indican que la reducción del Ni en esta serie de catalizadores tiene lugar en el rango de temperaturas entre 250 y 550 °C. Los perfiles obtenidos están formados por componentes anchas, indicando la presencia de Ni interaccionando de diferente manera con la ITQ-2. En bibliografía, se distinguen dos formas de interacción en este tipo de materiales: el Ni en forma de NiO *bulk* y Ni con mayor interacción con el soporte con temperaturas de reducción en torno a 330 y 450 °C, respectivamente [74]. Comparando los perfiles de ambas muestras, se puede ver que el máximo para la muestra 5Ni/ITQ-2(15) se encuentra desplazado ligeramente hacia temperaturas mayores respecto al material 5Ni/ITQ-2(∞). Además, el cálculo del porcentaje de área hasta 450 °C respecto al área total da como resultado 41 y 54 % para las muestras 5Ni/ITQ-2(15) y 5Ni/ITQ-2(∞), respectivamente. Este porcentaje está relacionado con el Ni reducido durante la reducción previa a reacción. Por tanto, el catalizador cuyo soporte no contiene Al parece presentar una mayor reducibilidad del Ni incorporado.

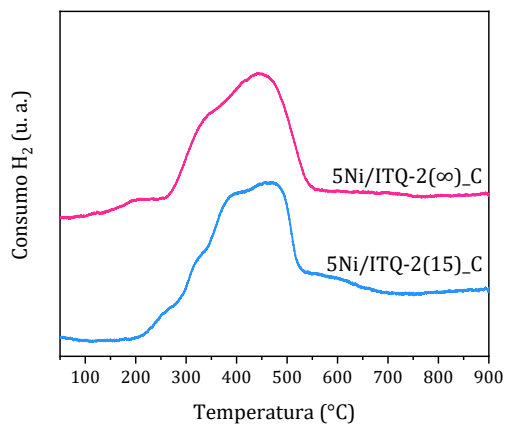


Figura 5.10. Perfiles de TPR de los catalizadores basados en zeolitas ITQ-2 de diferente relación Si/Al (x) calcinados (5Ni/ITQ-2(x)_C).

Por último, las propiedades ácidas de estos materiales han sido estudiadas mediante adsorción de piridina. Los espectros registrados a las diferentes temperaturas de desorción (150, 250 y 350 °C), así como la cantidad de piridina adsorbida se muestran en la Figura 5.11 y la Tabla 5.8, respectivamente.

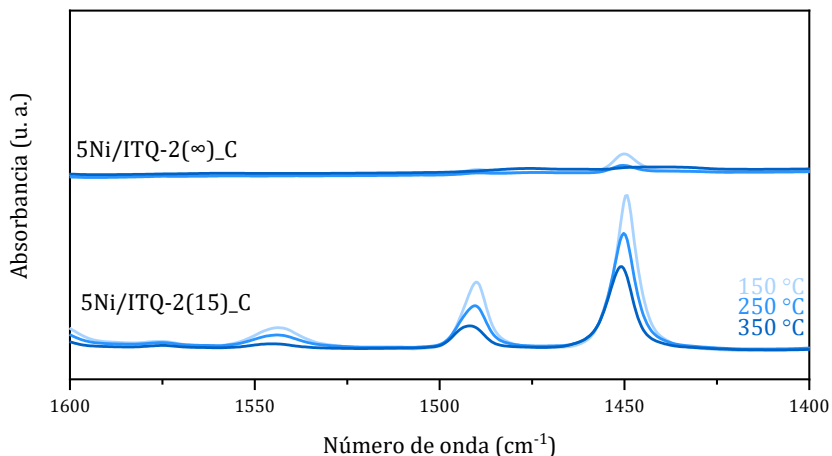


Figura 5.11. Región entre 1400-1600 cm^{-1} a diferentes temperaturas de desorción de los catalizadores basados en zeolitas ITQ-2 de diferente relación Si/Al (x) calcinados (5Ni/ITQ-2(x)_C).

En primer lugar, atendiendo a la Figura 5.11, se observan bandas similares a las ya descritas en el caso de la ZSM-5 relacionadas con la presencia de centros ácidos Brønsted (1545 y 1490 cm^{-1}) [62, 67, 68] y Lewis (1490 y 1455 cm^{-1}) [62, 67, 68]. En cuanto a la cantidad de piridina adsorbida (Tabla 5.8), se observa que ambos catalizadores presentan acidez tipo Lewis, mientras que solo el catalizador que contiene Al presenta acidez Brønsted, como era de esperar. Además, en este último material la acidez Lewis es mayor que en el catalizador 5Ni/ITQ-2(∞).

Tabla 5.8. Cantidad de piridina adsorbida a diferentes temperaturas de desorción de los catalizadores basados en zeolitas ITQ-2 de diferente relación Si/Al (x) calcinados (5Ni/ITQ-2(x)_C).

Catalizador	Acidez Brønsted (mmol piridina/g)			Acidez Lewis (mmol piridina/g)		
	150 °C	250 °C	350 °C	150 °C	250 °C	350 °C
5Ni/ITQ-2(15)_C	0,072	0,026	0,000	0,344	0,265	0,000
5Ni/ITQ-2(∞)_C	0,000	0,000	0,000	0,025	0,015	0,000

5.2.2.2. Actividad catalítica

En la Figura 5.12 se muestran los resultados catalíticos obtenidos. Como se puede ver, solo con el catalizador pura sílice (5Ni/ITQ-2(∞)) se alcanzan valores de conversión de CO_2 de equilibrio a partir de los 400 °C (Figura 5.12(a)). Por otro lado, el catalizador 5Ni/ITQ-2(15) presenta valores de conversión de CO_2 inferiores al material pura sílice (5Ni/ITQ-2(∞)) en todo el rango de temperaturas estudiado, siendo la diferencia entre ambos catalizadores máxima a 350 °C.

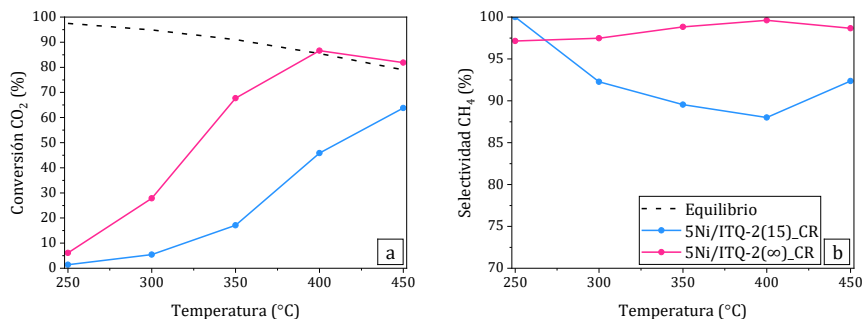


Figura 5.12. Conversión de CO₂ (a) y selectividad a CH₄ (b) en función de la temperatura de reacción de los catalizadores basados en zeolitas ITQ-2 de diferente relación Si/Al (x) calcinados y reducidos (5Ni/ITQ-2(x)_{CR}). Condiciones de reacción: 250-450 °C, presión atmosférica y 9000 mL/(g_{cat}·h). Datos equilibrio: [73].

En cuanto a la selectividad a CH₄, con ambos catalizadores se obtiene valores elevados, superiores al 85 %, siendo el único subproducto observado CO (Figura 5.12(b)). Entre 300 y 450 °C, se obtiene valores mayores de selectividad a CH₄ para el catalizador 5Ni/ITQ-2(∞).

De este modo, teniendo en cuenta los resultados catalíticos, la elección de ITQ-2 sin Al parece favorecer la producción de CH₄, ya que presenta mayor conversión de CO₂ y selectividad a este producto. La mayor actividad del catalizador 5Ni/ITQ-2(∞) podría explicarse por el menor tamaño de cristal de NiO que indica el difractograma de esta muestra (Figura 5.9). Este menor tamaño podría relacionarse con la mayor área externa de este catalizador (Tabla 5.6). El tamaño pequeño de cristal de NiO de esta muestra junto con la mayor reducibilidad detectada mediante TPR (Figura 5.10) darían lugar a una mayor superficie de Ni metálico en este catalizador, favoreciendo así su actividad catalítica.

5.2.3. Comparación zeolita ZSM-5 e ITQ-2

Los resultados catalíticos obtenidos muestran que, para los dos tipos de zeolitas empleadas, un bajo contenido en Al, es decir, una relación Si/Al elevada tiene una influencia positiva sobre la conversión de CO₂ y la selectividad a CH₄ (Figura 5.7, Figura 5.8 y Figura 5.12). De este modo, la utilización de zeolitas de elevada relación Si/Al dará lugar a

catalizadores más activos en la metanación de CO_2 . Esta tendencia ha sido también observada para otro tipo de zeolitas como la beta y la USY [47, 49].

En la Figura 5.13, se comparan los catalizadores más activos de las series de catalizadores presentados en los apartados 5.2.1 y 5.2.2: 5Ni/ZSM-5(140)H y 5Ni/ITQ-2(∞). Como se puede ver, con el catalizador soportado sobre la ITQ-2(∞) se consiguen mayores niveles de conversión de CO_2 y selectividad a CH_4 en todo el rango de temperaturas estudiado.

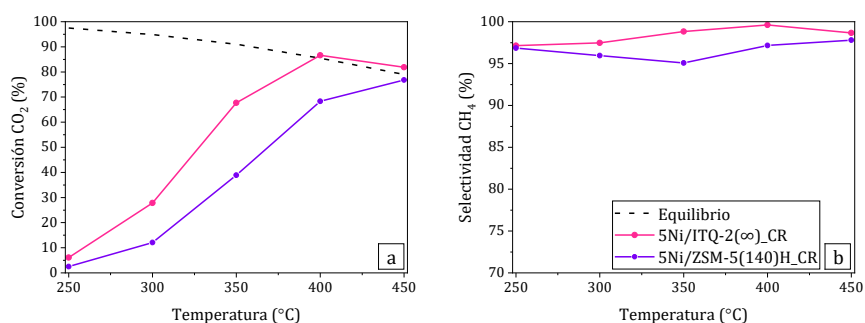


Figura 5.13. Conversión de CO_2 (a) y selectividad a CH_4 (b) en función de la temperatura de reacción de los catalizadores basados en zeolitas ZSM-5 e ITQ-2 de relación Si/Al elevada calcinados y reducidos (5Ni/ZSM-5(140)H_CR, 5Ni/ITQ-2(∞)_CR). Condiciones de reacción: 250-450 °C, presión atmosférica y 9000 mL/(g_{cat}·h). Datos equilibrio: [73].

La mayor actividad del catalizador 5Ni/ITQ-2(∞) podría atribuirse a una buena dispersión del Ni en este material por la elevada superficie externa que presenta (Tabla 5.6). Mediante DRX, se detectan picos de difracción correspondientes al NiO para el material 5Ni/ZSM-5(140)H (Figura 5.4), indicando un tamaño para esta fase de 16,5 nm (Tabla 5.2), mientras que para el catalizador 5Ni/ITQ-2(∞) estos no se observan (Figura 5.9). Esta diferencia entre ambas muestras es indicativa de un menor tamaño de cristal de la fase NiO en el catalizador soportado sobre ITQ-2(∞). Teniendo en cuenta estos resultados, el catalizador 5Ni/ITQ-2(∞) dispondría, tras la reducción, de partículas de Ni metálico menores y, por tanto, un mayor número de centros activos para que la

reacción de metanación tenga lugar, justificando así la mayor actividad catalítica de esta muestra.

5.3. Conclusiones

Se ha estudiado la influencia de la estructura zeolítica y la relación Si/Al sobre las propiedades fisicoquímicas y catalíticas de diferentes catalizadores de Ni soportado en dos tipos de zeolitas: ZSM-5 e ITQ-2. Las principales conclusiones que se han alcanzado se enumeran a continuación:

- En los catalizadores basados en ZSM-5, el empleo de materiales con elevada relación Si/Al da lugar a catalizadores con mayor tamaño de cristal de NiO, menor bloqueo de los poros de la zeolita y una mayor reducibilidad. Estos resultados parecen indicar que el Ni incorporado presenta mayor dificultad para penetrar en los poros de la zeolita a medida que la relación Si/Al se incrementa.
- Estas propiedades confieren a los catalizadores soportados sobre ZSM-5 de alta relación Si/Al (40 y 140) una mayor actividad catalítica respecto a la del catalizador de mayor contenido en Al (Si/Al=15).
- Los catalizadores soportados sobre ITQ-2 se caracterizan por una elevada superficie externa. Entre ellos, el catalizador soportado sobre ITQ-2 sin Al presenta un menor tamaño de cristal de NiO y una mayor reducibilidad que el catalizador soportado sobre ITQ-2 de relación Si/Al de 15.
- Entre los anteriores materiales, el catalizador basado en ITQ-2 pura sílice es con el que se obtienen mayores valores de conversión de CO₂ y selectividad a CH₄.
- Comparando los catalizadores sobre ZSM-5 e ITQ-2 con mayor actividad, se concluye que el catalizador soportado sobre la zeolita deslaminada es el más activo. La mayor actividad de este catalizador se atribuye a la presencia de especies de Ni de menor tamaño, que daría lugar a más

centros activos en esta muestra, por la formación de partículas metálicas de Ni más pequeñas.

5.4. Referencias

- [1] B.M. Weckhuysen, J. Yu, Recent advances in zeolite chemistry and catalysis, *Chemical Society Reviews*, 44 (2015) 7022-7024.
- [2] M. Boronat, A. Corma, Factors Controlling the Acidity of Zeolites, *Catalysis Letters*, 145 (2015) 162-172.
- [3] M. Moliner, C. Martínez, A. Corma, Multipore zeolites: synthesis and catalytic applications, *Angewandte Chemie International Edition*, 54 (2015) 3560-3579.
- [4] J. Weitkamp, L. Puppe, *Catalysis and zeolites: fundamentals and applications*, Springer Science & Business Media 2013.
- [5] M. Moliner, C. Martínez, A. Corma, Synthesis Strategies for Preparing Useful Small Pore Zeolites and Zeotypes for Gas Separations and Catalysis, *Chemistry of Materials*, 26 (2014) 246-258.
- [6] W.H. Baur, R.X. Fischer, The Floppiness of It All: Bond Lengths Change with Atomic Displacement Parameters and the Flexibility of Various Coordination Tetrahedra in Zeolitic Frameworks. An Empirical Structural Study of Bond Lengths and Angles, *Chemistry of Materials*, 31 (2019) 2401-2420.
- [7] C. Baerlocher, L.B. McCusker, D.H. Olson, *Atlas of zeolite framework types*, Elsevier 2007.
- [8] G. Kokotailo, S. Lawton, D. Olson, W. Meier, Structure of synthetic zeolite ZSM-5, *Nature*, 272 (1978) 437.
- [9] D. Olson, G. Kokotailo, S. Lawton, W. Meier, Crystal structure and structure-related properties of ZSM-5, *The Journal of Physical Chemistry*, 85 (1981) 2238-2243.
- [10] L. Zoubida, B. Hichem, *The Nanostructure Zeolites MFI-Type ZSM5, Nanocrystals and Nanostructures*, IntechOpen 2018.

[11] U. Díaz, Layered materials with catalytic applications: pillared and delaminated zeolites from MWW precursors, ISRN Chemical Engineering, 2012 (2012).

[12] A. Corma, V. Fornes, S.B. Pergher, T.L.M. Maesen, J.G. Buglass, Delaminated zeolite precursors as selective acidic catalysts, *Nature*, 396 (1998) 353.

[13] E. Erdem, N. Karapinar, R. Donat, The removal of heavy metal cations by natural zeolites, *Journal of Colloid and Interface Science*, 280 (2004) 309-314.

[14] W.-y. Shi, H.-b. Shao, H. Li, M.-a. Shao, S. Du, Progress in the remediation of hazardous heavy metal-polluted soils by natural zeolite, *Journal of Hazardous Materials*, 170 (2009) 1-6.

[15] Z. Yuna, Review of the natural, modified, and synthetic zeolites for heavy metals removal from wastewater, *Environmental Engineering Science*, 33 (2016) 443-454.

[16] S. Wang, Y. Peng, Natural zeolites as effective adsorbents in water and wastewater treatment, *Chemical Engineering Journal*, 156 (2010) 11-24.

[17] P. Misaelides, Application of natural zeolites in environmental remediation: A short review, *Microporous and Mesoporous Materials*, 144 (2011) 15-18.

[18] M. Delkash, B. Ebrazi Bakhshayesh, H. Kazemian, Using zeolitic adsorbents to cleanup special wastewater streams: A review, *Microporous and Mesoporous Materials*, 214 (2015) 224-241.

[19] S.L. Brock, N. Duan, Z.R. Tian, O. Giraldo, H. Zhou, S.L. Suib, A Review of Porous Manganese Oxide Materials, *Chemistry of Materials*, 10 (1998) 2619-2628.

[20] M.A. Anderson, Removal of MTBE and Other Organic Contaminants from Water by Sorption to High Silica Zeolites, *Environmental Science & Technology*, 34 (2000) 725-727.

[21] R.S. Bowman, Applications of surfactant-modified zeolites to environmental remediation, *Microporous and Mesoporous Materials*, 61 (2003) 43-56.

[22] C. Mery, L. Guerrero, J. Alonso-Gutiérrez, M. Figueroa, J. Lema, S. Montalvo, R. Borja, Evaluation of natural zeolite as microorganism support medium in nitrifying batch reactors: Influence of zeolite particle size, *Journal of Environmental Science and Health, Part A*, 47 (2012) 420-427.

[23] S. Weiß, M. Tauber, W. Somitsch, R. Meincke, H. Müller, G. Berg, G.M. Guebitz, Enhancement of biogas production by addition of hemicellulolytic bacteria immobilised on activated zeolite, *Water Research*, 44 (2010) 1970-1980.

[24] D. Papaioannou, P.D. Katsoulos, N. Panousis, H. Karatzias, The role of natural and synthetic zeolites as feed additives on the prevention and/or the treatment of certain farm animal diseases: A review, *Microporous and Mesoporous Materials*, 84 (2005) 161-170.

[25] K. Ramesh, D.D. Reddy, Chapter Four - Zeolites and Their Potential Uses in Agriculture, in: D.L. Sparks (Ed.) *Advances in Agronomy*, Academic Press 2011, pp. 219-241.

[26] M. Danilczuk, K. Długopolska, T. Ruman, D. Pogocki, Molecular sieves in medicine, *Mini reviews in medicinal chemistry*, 8 (2008) 1407-1417.

[27] M.E. Davis, Ordered porous materials for emerging applications, *Nature*, 417 (2002) 813-821.

[28] M. Zaarour, B. Dong, I. Naydenova, R. Retoux, S. Mintova, Progress in zeolite synthesis promotes advanced applications, *Microporous and Mesoporous Materials*, 189 (2014) 11-21.

[29] C. Martínez, A. Corma, Inorganic molecular sieves: Preparation, modification and industrial application in catalytic processes, *Coordination Chemistry Reviews*, 255 (2011) 1558-1580.

[30] J. Weitkamp, Zeolites and catalysis, *Solid State Ionics*, 131 (2000) 175-188.

[31] T.F. Degnan, Applications of zeolites in petroleum refining, *Topics in Catalysis*, 13 (2000) 349-356.

[32] W. Vermeiren, J.-P. Gilson, Impact of Zeolites on the Petroleum and Petrochemical Industry, *Topics in Catalysis*, 52 (2009) 1131-1161.

[33] E.M. Gallego, M.T. Portilla, C. Paris, A. León-Escamilla, M. Boronat, M. Moliner, A. Corma, "Ab initio" synthesis of zeolites for preestablished catalytic reactions, *Science*, 355 (2017) 1051.

[34] J. Li, A. Corma, J. Yu, Synthesis of new zeolite structures, *Chemical Society Reviews*, 44 (2015) 7112-7127.

[35] T. Ennaert, J. Van Aelst, J. Dijkmans, R. De Clercq, W. Schutyser, M. Dusselier, D. Verboekend, B.F. Sels, Potential and challenges of zeolite chemistry in the catalytic conversion of biomass, *Chemical Society Reviews*, 45 (2016) 584-611.

[36] S. Brandenberger, O. Kröcher, A. Tissler, R. Althoff, The State of the Art in Selective Catalytic Reduction of NO_x by Ammonia Using Metal-Exchanged Zeolite Catalysts, *Catalysis Reviews*, 50 (2008) 492-531.

[37] J. Li, H. Chang, L. Ma, J. Hao, R.T. Yang, Low-temperature selective catalytic reduction of NO_x with NH₃ over metal oxide and zeolite catalysts—A review, *Catalysis Today*, 175 (2011) 147-156.

[38] Y. Traa, B. Burger, J. Weitkamp, Zeolite-based materials for the selective catalytic reduction of NO_x with hydrocarbons, *Microporous and Mesoporous Materials*, 30 (1999) 3-41.

[39] A. Martínez, J. Rollán, M.A. Arribas, H.S. Cerqueira, A.F. Costa, E.F. S.-Aguiar, A detailed study of the activity and deactivation of zeolites in hybrid Co/SiO₂-zeolite Fischer-Tropsch catalysts, *Journal of Catalysis*, 249 (2007) 162-173.

[40] S. Wang, Q. Yin, J. Guo, B. Ru, L. Zhu, Improved Fischer-Tropsch synthesis for gasoline over Ru, Ni promoted Co/HZSM-5 catalysts, *Fuel*, 108 (2013) 597-603.

[41] Q. Zhang, J. Kang, Y. Wang, Development of Novel Catalysts for Fischer-Tropsch Synthesis: Tuning the Product Selectivity, *ChemCatChem*, 2 (2010) 1030-1058.

[42] M.C. Bacariza, I. Graça, J.M. Lopes, C. Henriques, Tuning zeolite properties towards CO₂ methanation: An overview, *ChemCatChem*.

[43] M.A.A. Aziz, A.A. Jalil, S. Triwahyono, R.R. Mukti, Y.H. Taufiq-Yap, M.R. Sazegar, Highly active Ni-promoted mesostructured silica

nanoparticles for CO₂ methanation, *Applied Catalysis B: Environmental*, 147 (2014) 359-368.

[44] M.C. Bacariza, I. Graça, S.S. Bebiano, J.M. Lopes, C. Henriques, Micro- and mesoporous supports for CO₂ methanation catalysts: A comparison between SBA-15, MCM-41 and USY zeolite, *Chemical Engineering Science*, 175 (2018) 72-83.

[45] X. Guo, A. Traitangwong, M. Hu, C. Zuo, V. Meeyoo, Z. Peng, C. Li, Carbon Dioxide Methanation over Nickel-Based Catalysts Supported on Various Mesoporous Material, *Energy & Fuels*, 32 (2018) 3681-3689.

[46] K. Kitamura Bando, K. Soga, K. Kunimori, N. Ichikuni, K. Okabe, H. Kusama, K. Sayama, H. Arakawa, CO₂ hydrogenation activity and surface structure of zeolite-supported Rh catalysts, *Applied Catalysis A: General*, 173 (1998) 47-60.

[47] M.C. Bacariza, M. Maleval, I. Graça, J.M. Lopes, C. Henriques, Power-to-methane over Ni/zeolites: Influence of the framework type, *Microporous and Mesoporous Materials*, 274 (2019) 102-112.

[48] A. Quindimil, U. De-La-Torre, B. Pereda-Ayo, J.A. González-Marcos, J.R. González-Velasco, Ni catalysts with La as promoter supported over Y- and BETA- zeolites for CO₂ methanation, *Applied Catalysis B: Environmental*, 238 (2018) 393-403.

[49] M.C. Bacariza, I. Graça, J.M. Lopes, C. Henriques, Enhanced activity of CO₂ hydrogenation to CH₄ over Ni based zeolites through the optimization of the Si/Al ratio, *Microporous and Mesoporous Materials*, 267 (2018) 9-19.

[50] M.C. Bacariza, R. Bértolo, I. Graça, J.M. Lopes, C. Henriques, The effect of the compensating cation on the catalytic performances of Ni/USY zeolites towards CO₂ methanation, *Journal of CO₂ Utilization*, 21 (2017) 280-291.

[51] A. Borgschulte, N. Gallandat, B. Probst, R. Suter, E. Callini, D. Ferri, Y. Arroyo, R. Erni, H. Geerlings, A. Züttel, Sorption enhanced CO₂ methanation, *Physical Chemistry Chemical Physics*, 15 (2013) 9620-9625.

[52] R. Delmelle, R.B. Duarte, T. Franken, D. Burnat, L. Holzer, A. Borgschulte, A. Heel, Development of improved nickel catalysts for

sorption enhanced CO₂ methanation, *International Journal of Hydrogen Energy*, 41 (2016) 20185-20191.

[53] I. Graça, L.V. González, M.C. Bacariza, A. Fernandes, C. Henriques, J.M. Lopes, M.F. Ribeiro, CO₂ hydrogenation into CH₄ on NiHNaUSY zeolites, *Applied Catalysis B: Environmental*, 147 (2014) 101-110.

[54] M.C. Bacariza, I. Graça, A. Westermann, M.F. Ribeiro, J.M. Lopes, C. Henriques, CO₂ Hydrogenation Over Ni-Based Zeolites: Effect of Catalysts Preparation and Pre-reduction Conditions on Methanation Performance, *Topics in Catalysis*, 59 (2016) 314-325.

[55] G. Calleja, J. Pau, J.A. Calles, Pure and Multicomponent Adsorption Equilibrium of Carbon Dioxide, Ethylene, and Propane on ZSM-5 Zeolites with Different Si/Al Ratios, *Journal of Chemical & Engineering Data*, 43 (1998) 994-1003.

[56] M. Palomino, A. Corma, F. Rey, S. Valencia, New Insights on CO₂-Methane Separation Using LTA Zeolites with Different Si/Al Ratios and a First Comparison with MOFs, *Langmuir*, 26 (2010) 1910-1917.

[57] A. Zúkal, A. Pulido, B. Gil, P. Nachtigall, O. Bludský, M. Rubeš, J. Čejka, Experimental and theoretical determination of adsorption heats of CO₂ over alkali metal exchanged ferrierites with different Si/Al ratio, *Physical Chemistry Chemical Physics*, 12 (2010) 6413-6422.

[58] K.S. Walton, M.B. Abney, M. Douglas LeVan, CO₂ adsorption in Y and X zeolites modified by alkali metal cation exchange, *Microporous and Mesoporous Materials*, 91 (2006) 78-84.

[59] S.-T. Yang, J. Kim, W.-S. Ahn, CO₂ adsorption over ion-exchanged zeolite beta with alkali and alkaline earth metal ions, *Microporous and Mesoporous Materials*, 135 (2010) 90-94.

[60] P. Scherrer, Bestimmung der Größe und der inneren Struktur von Kolloidteilchen mittels Röntgenstrahlen, *Nachrichten von der Gesellschaft der Wissenschaften zu Göttingen, Mathematisch-Physikalische Klasse*, 1918 (1918) 98-100.

[61] A.J. Maia, B. Louis, Y.L. Lam, M.M. Pereira, Ni-ZSM-5 catalysts: Detailed characterization of metal sites for proper catalyst design, *Journal of Catalysis*, 269 (2010) 103-109.

[62] V. Mohan, C. Raghavendra, C.V. Pramod, B.D. Raju, K.S. Rama Rao, Ni/H-ZSM-5 as a promising catalyst for vapour phase hydrogenation of levulinic acid at atmospheric pressure, *RSC Advances*, 4 (2014) 9660-9668.

[63] G. Vitale, H. Molero, E. Hernandez, S. Aquino, V. Birss, P. Pereira-Almao, One-pot preparation and characterization of bifunctional Ni-containing ZSM-5 catalysts, *Applied Catalysis A: General*, 452 (2013) 75-87.

[64] I. Batonneau-gener, A. Yonli, S. Hazael-pascal, J. Pedro Marques, J. Madeira Lopes, M. Guisnet, F. Ramôa Ribeiro, S. Mignard, Influence of steaming and acid-leaching treatments on the hydrophobicity of HBEA zeolite determined under static conditions, *Microporous and Mesoporous Materials*, 110 (2008) 480-487.

[65] S. Namba, N. Hosonuma, T. Yashima, Catalytic application of hydrophobic properties of high-silica zeolites: I. Hydrolysis of ethyl acetate in aqueous solution, *Journal of Catalysis*, 72 (1981) 16-20.

[66] A. Osatiashtiani, B. Puértolas, C.C.S. Oliveira, J.C. Manayil, B. Barbero, M. Isaacs, C. Michailof, E. Heracleous, J. Pérez-Ramírez, A.F. Lee, K. Wilson, On the influence of Si:Al ratio and hierarchical porosity of FAU zeolites in solid acid catalysed esterification pretreatment of bio-oil, *Biomass Conversion and Biorefinery*, 7 (2017) 331-342.

[67] M.J. Climent, A. Corma, S. Iborra, S. Miquel, J. Primo, F. Rey, Mesoporous Materials as Catalysts for the Production of Chemicals: Synthesis of Alkyl Glucosides on MCM-41, *Journal of Catalysis*, 183 (1999) 76-82.

[68] M.I. Vázquez, A. Corma, V. Fornés, Characterization of NiO supported on zeolite Y, by pyridine adsorption, *Zeolites*, 6 (1986) 271-274.

[69] C.A. Emeis, Determination of Integrated Molar Extinction Coefficients for Infrared Absorption Bands of Pyridine Adsorbed on Solid Acid Catalysts, *Journal of Catalysis*, 141 (1993) 347-354.

[70] J.M.A. Martín, Introducción a la ciencia de materiales: técnicas de preparación y caracterización, Consejo Superior de Investigaciones Científicas 1993.

[71] M. Lallemand, A. Finiels, F. Fajula, V. Hulea, Catalytic oligomerization of ethylene over Ni-containing dealuminated Y zeolites, *Applied Catalysis A: General*, 301 (2006) 196-201.

[72] W. Yao, J. Li, Y. Feng, W. Wang, X. Zhang, Q. Chen, S. Komarneni, Y. Wang, Thermally stable phosphorus and nickel modified ZSM-5 zeolites for catalytic co-pyrolysis of biomass and plastics, *RSC Advances*, 5 (2015) 30485-30494.

[73] S. Sahebdehfar, M. Takht Ravanchi, Carbon dioxide utilization for methane production: A thermodynamic analysis, *Journal of Petroleum Science and Engineering*, 134 (2015) 14-22.

[74] A. Chica, S. Sayas, Effective and stable bioethanol steam reforming catalyst based on Ni and Co supported on all-silica dealuminated ITQ-2 zeolite, *Catalysis Today*, 146 (2009) 37-43.

Capítulo 6

Catalizadores basados en sepiolita

6.1. Preámbulo

La sepiolita es un tipo de arcilla con características estructurales y propiedades fisicoquímicas singulares como, por ejemplo, su morfología fibrosa. Las arcillas son un conjunto de materiales de origen natural que se encuentra de forma abundante en la corteza terrestre, siendo las más relevantes caolinita, illita, clorita, esmectita, vermiculita y sepiolita/palygorskita [1]. Estructuralmente, estas arcillas están constituidas por capas de láminas tetraédricas y octaédricas y pueden ser de tipo 1:1, formadas por dos capas, o de tipo 2:1, con tres capas [1]. En concreto, la sepiolita contiene láminas tetraédricas que contienen Si y capas octaédricas que están compuestas por Mg (Figura 6.1). Estas láminas se disponen formando las unidades estructurales de la sepiolita, compuestas por una lámina octaédrica entre dos capas tetraédricas. Por esta razón, la sepiolita se suele englobar en el grupo de los filosilicatos 2:1 [2-6].

Sin embargo, este material presenta la peculiaridad de que la capa octaédrica es discontinua. Esta discontinuidad tiene lugar porque cada seis tetraedros de Si se produce una inversión del tetraedro a través de los enlaces Si-O-Si. De este modo, en la unión de dos unidades estructurales, los tetraedros de Si adyacentes de ambas unidades estructurales se encuentran apuntando en direcciones opuestas [2-6]. Además, esta inversión de los tetraedros de Si da también lugar a la formación de canales o túneles con dimensiones de 10,6 x 3,7 Å a lo largo del eje longitudinal de la fibra de sepiolita [7].

Teniendo en cuenta la estructura de este material, se pueden distinguir tres tipos de agua según su localización: (i) agua zeolítica contenida en el interior de los canales, (ii) agua coordinada unida a los átomos de Mg terminales, y (iii) agua estructural relacionada con los grupos OH⁻ de las capas octaédricas [4]. Estos tres tipos de agua se recogen en la fórmula ideal de la sepiolita $\text{Si}_{12}\text{O}_{30}\text{Mg}_8(\text{OH})_4(\text{OH}_2)_4 \cdot n\text{H}_2\text{O}$ empleada por Bukas *et al.* [2]. Además, puede contener agua adsorbida en la superficie externa y las terminaciones de la capa tetraédrica resultan en la presencia de grupos Si-OH [2]. Sin embargo, es importante tener en cuenta que la sepiolita es un material de origen natural y, por tanto, puede presentar importantes variaciones en cuanto a composición

química y propiedades, dependiendo de las condiciones en las que ha tenido lugar su formación [3].

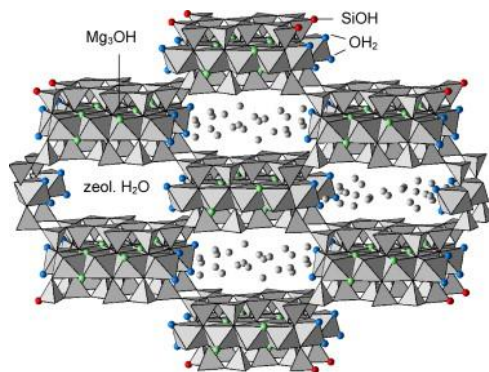


Figura 6.1. Representación esquemática de la estructura de la sepiolita formada por bloques compuestos por una capa octaédrica que contiene Mg entre dos capas tetraédricas con Si y canales o túneles ocupados por agua zeolítica [2].

La sepiolita posee características estructurales, morfológicas y texturales que hacen de este material una alternativa muy atractiva para una amplia variedad de aplicaciones, las cuales pueden clasificarse en tres grupos: de adsorción o absorción, reológicas y catalíticas [7, 8]. La característica principal de la sepiolita es la elevada superficie específica que presenta y que le proporciona una alta capacidad de adsorción. Por ello, entre sus aplicaciones destaca su uso como adsorbente, ya sea mediante aplicación directa o tras un pretratamiento. Este material ha sido empleado para la eliminación de metales pesados como Cd, Zn y Pb en suelos contaminados [9-11] y en el tratamiento de aguas procedentes de diferentes industrias como la vinícola y textil [12-14] o contaminadas con herbicidas, pesticidas o surfactantes [15-18].

En este tipo de aplicaciones, a menudo se llevan modificaciones previas del material con el fin de mejorar su eficacia. Entre estos tratamientos, se encuentran el tratamiento térmico y ácido. Estos tratamientos producen cambios estructurales del material que modifican sus propiedades texturales, pudiendo influir, por tanto, sobre su capacidad de adsorción [19, 20]. Otro tipo de modificación es la modificación mediante compuestos orgánicos. Por ejemplo, la

modificación de la sepiolita con surfactantes hace posible la transformación de un material hidrofílico, como es la sepiolita, en un material organofílico [21]. Este tipo de modificación es interesante para la utilización de la sepiolita en la adsorción de moléculas orgánicas [14, 18, 21] y la fabricación de nanocomposites. Los nanocomposites son materiales resultantes de la combinación de la sepiolita con polímeros como poliuretano (PU), polipropileno (PP) o polibutileno tereftalato (PBT), dando lugar a materiales con propiedades físicas y mecánicas mejoradas [22-24].

La sepiolita también puede interactuar con biopolímeros como polisacáridos, proteínas, lípidos y ácidos nucleicos, dando lugar a bionanocomposites. Este tipo de materiales tienen multitud de aplicaciones en el campo de bioplásticos y membranas, así como en aplicaciones biomédicas (biosensores, liberación de fármacos, portador de vacunas o ADN, etc.) [25]. Además, se ha considerado en algunos trabajos la viabilidad de la sepiolita como excipiente o ingrediente activo en la producción de fármacos [26].

Adicionalmente a todas las aplicaciones descritas, la sepiolita ha sido utilizada como catalizador o soporte de catalizador en una amplia variedad de reacciones químicas. Su elevada área específica, así como su sistema de canales y su composición química propician el uso de este material como soporte de metales. La sepiolita ha sido empleado como soporte de Pd para la reacción de Suzuki en medio acuoso [27]. En este estudio comparan la actividad de este material con otros materiales de referencia (Pd-SiO₂, Pd/C, etc.), obteniendo que las partículas metálicas soportadas sobre sepiolita son más estables. Su mayor estabilidad se asocia a la fuerte interacción de la sepiolita con las especies Pd(II) y hacen posible que este catalizador se pueda volver a utilizar sin perder su actividad [27]. Por otro lado, Ma *et al.* [28] utilizan la sepiolita como soporte de nanopartículas de Pt para la oxidación de formaldehído. Este material permite la buena distribución de las nanopartículas de Pt, con tamaños entre 2 y 4 nm. En concreto, con el catalizador con un 1 % en peso de Pt se han obtenido los mejores resultados y presenta buenos resultados hasta después de 7 ciclos de uso. Los buenos resultados obtenidos en cuanto a actividad y estabilidad se atribuyen al efecto sinérgico entre los grupos OH de la sepiolita y la elevada dispersión de las nanopartículas de Pt [28].

La sepiolita ha sido también empleada como soporte de metales en el reformado con vapor de agua de diferentes productos como bio-oil, glicerina, furfural, etc. para la producción de H₂ [29-32]. Liu *et al.* [32] encontraron que la sepiolita tratada en medio ácido permitía la obtención de materiales con mejores propiedades en cuanto a estabilidad, producción de H₂ y conversión de bio-oil. El tratamiento ácido aumenta la porosidad de la sepiolita, elimina algunas impurezas e incrementa el área, obteniéndose así un mayor poder de adsorción que la sepiolita original [32].

El tratamiento ácido de la sepiolita produce la lixiviación de Mg, creando vacantes en la estructura que pueden ser ocupadas por otros elementos. Esteban-Cuchillo *et al.* [33] determinan la fracción de Mg²⁺ máxima que se puede eliminar sin que la estructura colapse y utilizan Ni para ocupar las vacantes creadas antes de que se produzca el colapso de la estructura. En otro trabajo, Pérez Pariente *et al.* [34] sustituyen el Mg por Al, Cr o H y consiguen aumentar la acidez Brønsted, así como la estabilidad hidrotérmica de la sepiolita, obteniendo materiales con aplicación como catalizadores ácidos. Por el contrario, si en lugar de emplear estos elementos, se introducen otros como Li, Na, K y Cs se obtienen catalizadores básicos [35]. De este modo, se comprueba la gran versatilidad que ofrece la sepiolita.

Además, este material ha sido empleado en otras reacciones como la hidrogenación de moléculas orgánicas [36-41], la transesterificación de glicerol y bio-oil [42-44] y la pirólisis de biomasa [45, 46].

En el empleo de la sepiolita como soporte catalítico, el método utilizado para incorporar el metal, así como los tratamientos previos a la sepiolita pueden tener cierta influencia sobre las propiedades del material final y, por consiguiente, sobre su actividad catalítica. Corma *et al.* [47] han evaluado la influencia que tiene, sobre las propiedades del material resultante, el método de incorporación de Ni sobre la sepiolita, así como el tratamiento ácido previo de la sepiolita y el agente utilizado para la precipitación. Para los catalizadores preparados por impregnación, se obtiene que el grado de reducibilidad mejora según aumenta el porcentaje de Mg extraído. Además, los catalizadores preparados utilizando la sepiolita obtenida tras el tratamiento ácido tienen propiedades intermedias entre la sepiolita original y el

catalizador sobre SiO₂. En cuanto a la influencia del agente utilizado para la precipitación, cuando utilizan NaOH o NH₄OH no se detectan picos de difracción mediante DRX correspondientes a NiO, mientras que sí los detectan cuando emplean (NH₄)₂CO₃, obteniendo un tamaño de 10,9 nm. Los métodos de impregnación y precipitación han sido también empleados por Anderson *et al.* [36, 41] para incorporar el Ni sobre la sepiolita. En sus estudios preparan materiales con distintos porcentajes de Ni mediante ambos métodos. Hacen referencia a la dificultad de conseguir 100 % de Ni reducido en este tipo de muestras y utilizan una mayor temperatura de reducción para los materiales preparados por precipitación, por la dificultad que presenta el hidrosilicato de níquel para ser reducido [36, 41].

En relación a la reacción de metanación de CO₂, los trabajos en los que se utiliza la sepiolita son escasos. En diferentes trabajos, Luo *et al.* [48-51] estudian el efecto de la adición de diferentes metales sobre catalizadores de Ni o Ru sobre sepiolita para la reacción de metanación de CO₂. Con la introducción de Sm a un catalizador de Ni sobre sepiolita obtienen una mejora en la actividad desde 31,9 a 60,6 % a 300 °C [48]. Mediante XPS, concluyen que la adición de Sm incrementa la densidad electrónica del Ni y esto hace que el enlace Ni-C sea más fuerte y se debilite el enlace C-O. De este modo, la adición de Sm mejora la disociación del CO₂. Además, el catalizador con Sm presenta mejor dispersión del Ni, por lo que este presenta una mayor superficie metálica y un mayor número de centros activos [48].

En cuanto a los estudios realizados utilizando catalizadores con Ru, en uno de sus trabajos Liu *et al.* [50] utilizan Mn, Mo, Co, Cu y Zr y obtienen un efecto promotor con la utilización de los tres primeros. Observan que la adición de Mo provoca el desplazamiento de los perfiles de TPD de CO₂ hacia temperaturas menores mientras que la adición de Cu provoca el efecto contrario, desplazándose hacia temperaturas mayores. De este modo, asocian la mejora de actividad observada con Mn, Mo y Co a una mejor movilidad o desorción del CO₂ en la superficie del catalizador de Ru sobre sepiolita [50].

En otro trabajo, utilizando también catalizadores de Ru sobre sepiolita, concluyen que los mejores resultados se obtienen mediante la adición de Mo [49]. En este trabajo Luo *et al.* [49] reportan que la adición

de este segundo metal mejora la dispersión del Ru, aumentando el número de centros activos. Además, con el catalizador de Ru sobre sepiolita con Mo se obtienen mejores resultados de resistencia frente al envenenamiento por CS₂ [49]. Por último, también con la adición de Y observaron un aumento en la actividad y en la resistencia frente a CS₂ [51]. La adición de Y mejora la dispersión del Ru y tiene influencia sobre las propiedades de adsorción y reducción del catalizador de Ru soportado en sepiolita [51].

Por otra parte, la sepiolita también ha sido empleada para la captura de CO₂ directamente o mediante combinación con otros compuestos como DETA (dietilenetriamina), PEI (polietileneimina) o APTES (trietoxisilano) [52-54]. Por ejemplo, en el trabajo de Cecilia *et al.* [52] comparan la adsorción de CO₂ de la sepiolita con la de otra arcilla similar, la paligorskita, y obtienen que a 25 °C y 760 mm Hg la sepiolita tiene una capacidad de adsorción de CO₂ mayor (1,48 mmol/g frente a 0,41 mmol/g). La incorporación conjunta de APTES y PEI permite la obtención de los mejores resultados en este estudio, alcanzando una capacidad de adsorción de CO₂ de 2,07 mmol/g a 65 °C y 760 mm Hg [52].

En resumen, la sepiolita presenta una amplia variedad de aplicaciones, teniendo también aplicación en la síntesis de catalizadores para la metanación de CO₂ [48-51]. Sin embargo, en estos estudios no se realiza un análisis exhaustivo del papel que tiene la sepiolita en el mecanismo de reacción. En este sentido, los trabajos en los que se utiliza la sepiolita para la adsorción de CO₂ parecen indicar que la sepiolita pueda adsorber el CO₂ y, de este modo, activar el CO₂ y favorecer la reacción. El papel de la sepiolita en el mecanismo de reacción de este tipo de catalizadores se estudiará con más detalle en el Capítulo 8.

Por la gran versatilidad que ofrece su peculiar estructura y su elevada área específica, así como por su origen natural, bajo coste y elevada disponibilidad (España es uno de los principales productores mundiales de sepiolita), se ha decidido estudiar en el presente trabajo este material como soporte de Ni para la reacción de metanación de CO₂. En este capítulo, se ha llevado a cabo la preparación de catalizadores de Ni soportado sobre sepiolita, donde se ha estudiado la influencia del método de incorporación del metal y el contenido de Ni en la

preparación de catalizadores para la reacción de metanación de CO₂. Estas dos variables no han sido investigadas previamente para la preparación de catalizadores para esta reacción. En primer lugar, se han preparado catalizadores con un 5 % en peso de Ni mediante dos métodos diferentes: precipitación (P) e impregnación a humedad incipiente (I). A continuación, utilizando el método con el que se han obtenido mejores resultados, se han preparado materiales con diferente carga de Ni, entre un 5 y un 30 % en peso, con el fin de localizar el contenido de Ni óptimo que da lugar a la formulación catalítica de mayor actividad y selectividad en la metanación de CO₂.

Los catalizadores preparados y estudiados en este capítulo, así como la descripción de cada uno de ellos se recogen en la Tabla 6.1.

Tabla 6.1. Nomenclatura de los catalizadores basados en sepiolita, preparados con diferentes métodos y contenido de Ni.

5Ni/Sep(I)	Catalizador preparado por impregnación a humedad incipiente con un porcentaje en peso de Ni teórico de 5 %
5Ni-Sep(P)	Catalizador preparado por precipitación con un porcentaje en peso de Ni teórico de 5 %
10Ni-Sep(P)	Catalizador preparado por precipitación con un porcentaje en peso de Ni teórico de 10 %
20Ni-Sep(P)	Catalizador preparado por precipitación con un porcentaje en peso de Ni teórico de 20 %
30Ni-Sep(P)	Catalizador preparado por precipitación con un porcentaje en peso de Ni teórico de 30 %

La referencia del catalizador puede aparecer con las letras C o R, indicando que el catalizador ha sido calcinado a 450 °C o reducido a la misma temperatura, respectivamente.

6.2. Influencia del método de incorporación de Ni

Para el estudio de la influencia del método de incorporación de Ni en la preparación de catalizadores soportados sobre sepiolita, se han

sintetizado materiales con un 5 % en peso de Ni utilizando dos métodos: impregnación a humedad incipiente y precipitación. Estos catalizadores han sido caracterizados y testados en la reacción de metanación de CO₂.

6.2.1. Caracterización fisicoquímica

Los difractogramas de rayos X de los catalizadores preparados por impregnación (5Ni/Sep(I)) y precipitación (5Ni-Sep(P)) en diferentes etapas de su preparación se muestran en la Figura 6.2, la Figura 6.3 y la Figura 6.4. Como se puede ver, los picos de difracción característicos de la estructura sepiolita ($2\theta=7,3^\circ$, $11,8^\circ$ y $13,3^\circ$) se mantienen tras la incorporación de Ni (Figura 6.2), independientemente de método de incorporación utilizado. Sin embargo, tras la calcinación, el pico de difracción $2\theta=7,3^\circ$ aparece más intenso en el difractograma del catalizador 5Ni/Sep(I) que en el del material 5Ni-Sep(P) (Figura 6.3). Este pico de difracción corresponde al plano (1 1 0) de la sepiolita y está relacionado con el sistema de canales que presenta (Figura 6.1) [55]. De este modo, el análisis por DRX indica que el catalizador 5Ni/Sep(I) calcinado conserva la estructura de la sepiolita de partida en mayor medida.

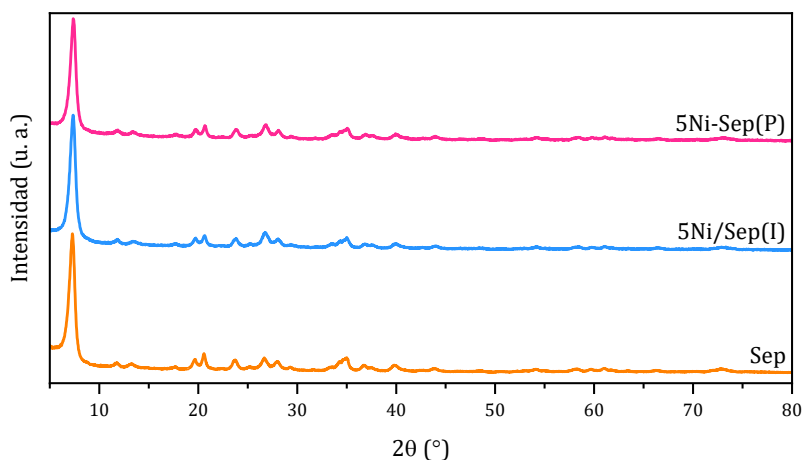


Figura 6.2. Difractogramas de rayos X de los catalizadores basados en sepiolita preparados por impregnación a humedad incipiente (I) y precipitación (P) (5Ni/Sep(I) y 5Ni-Sep(P)) y de la sepiolita empleada como soporte (Sep).

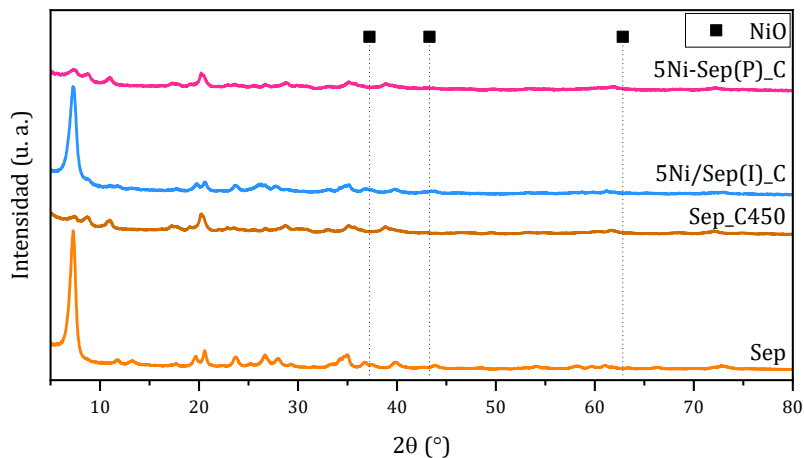


Figura 6.3. Difractogramas de rayos X de los catalizadores basados en sepiolita preparados por impregnación a humedad incipiente (I) y precipitación (P) calcinados (5Ni/Sep(I)_C y 5Ni-Sep(P)_C) y de la sepiolita empleada como soporte sin calinar (Sep) y calcinada (Sep_C450).

Los difractogramas de rayos X de las muestras 5Ni/Sep(I) y 5Ni-Sep(P) tras la calcinación y la reducción se muestran en la Figura 6.4. En esta figura se muestra también como referencia el difractograma de la sepiolita calcinada y reducida. Como se observa, no se detectan picos de difracción característicos de Ni reducido ($2\theta=44,5^\circ$ y $51,9^\circ$), lo que probablemente esté relacionado con una elevada dispersión del Ni, y, por tanto, con un tamaño de cristal pequeño. Además, tras la reducción, el sistema de canales de la sepiolita se sigue manteniendo cuando el Ni es introducido por impregnación ya que, como se puede ver en la Figura 6.4, se conserva el pico $2\theta=7,3^\circ$, característico de la estructura sepiolita.

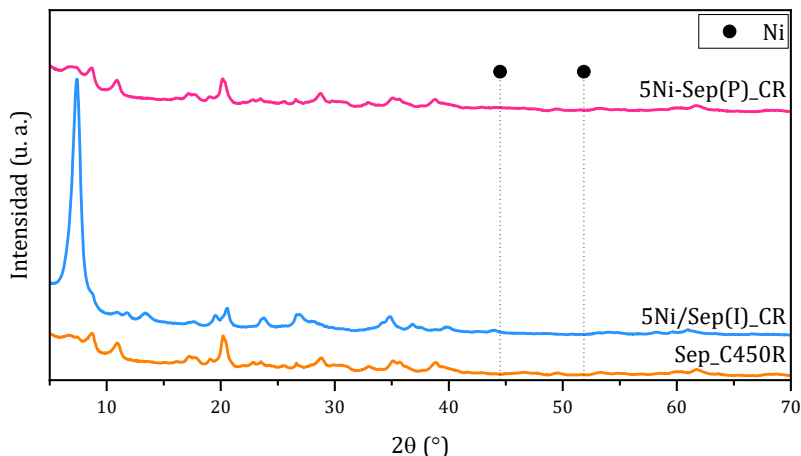


Figura 6.4. Difractogramas de rayos X de los catalizadores basados en sepiolita preparados por impregnación a humedad incipiente (I) y precipitación (P) calcinados y reducidos (5Ni/Sep(I)_CR y 5Ni-Sep(P)_CR) y de la sepiolita empleada como soporte calcinada y reducida (Sep_C450R).

El efecto de la temperatura de calcinación sobre las características fisicoquímicas de la sepiolita se encuentra descrito en bibliografía [4, 56]. El aumento de la temperatura de calcinación se ha visto que produce la pérdida progresiva de agua de los canales de la sepiolita. Esta pérdida de agua conduce a la formación de formas de sepiolita menos hidratadas en los que la estructura se va plegando hasta que, finalmente, la estructura cristalina de la sepiolita desaparece [4, 56]. La sepiolita empleada como soporte en el presente trabajo ha sido calcinada a diferentes temperaturas (150, 350, 450 y 850 °C). Los difractogramas de los materiales resultantes se muestran en la Figura 6.5. Tal y como se observa, la intensidad del pico de difracción a $2\theta=7,3^\circ$ disminuye conforme aumenta la temperatura de calcinación hasta desaparecer completamente a 850 °C. En su lugar, aparecen a temperaturas en torno a 350 °C dos picos de difracción a $2\theta=8,6^\circ$ y $10,9^\circ$. Esta disminución del pico de difracción a $2\theta=7,3^\circ$ y la aparición de estas dos nuevas señales a $2\theta=8,6^\circ$ y $10,9^\circ$ indican la deshidratación de la sepiolita desde la sepiolita original a sepiolita dihidratada [4, 56]. Por otro lado, atendiendo al difractograma de la muestra calcinada a 850 °C, se observa que los picos de difracción a $2\theta=8,6^\circ$ y $10,9^\circ$ desaparecen y que aparecen

otros correspondientes a las fases cuarzo, SiO_2 , ($2\theta=20,9^\circ$ y $26,6^\circ$) y enstatita, MgSiO_3 , ($2\theta=20,1^\circ$, $28,1^\circ$, $31,0^\circ$ y $35,7^\circ$).

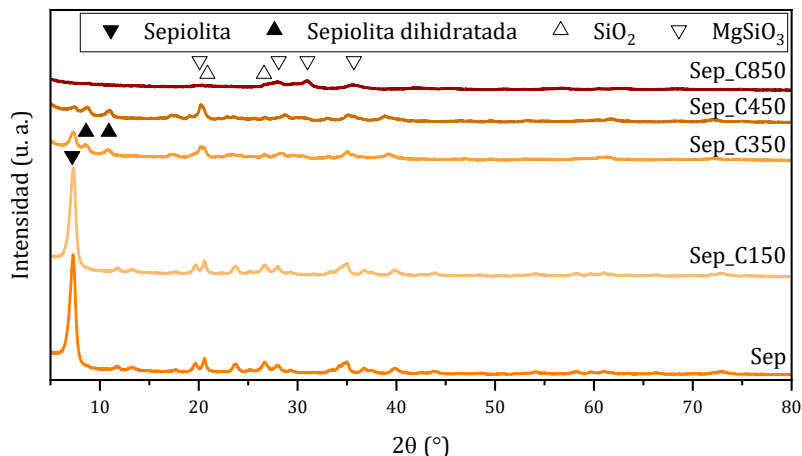


Figura 6.5. Difractogramas de rayos X de la sepiolita sin calcinar (Sep), calcinada a 150°C (Sep_C150), a 350°C (Sep_C350), a 450°C (Sep_C450) y a 850°C (Sep_C850).

El aumento de la temperatura de calcinación también tiene efecto sobre las propiedades texturales de la sepiolita. Los resultados de estas propiedades se presentan en la Tabla 6.2.

Tabla 6.2. Propiedades texturales determinadas por adsorción-desorción de N_2 de la sepiolita sin calcinar (Sep), calcinada a 150°C (Sep_C150), a 350°C (Sep_C350), a 450°C (Sep_C450) y a 850°C (Sep_C850).

Catalizador	S_{BET} (m^2/g)	S_{ext} (m^2/g)	S_{micro} (m^2/g)	V_{micro} (cm^3/g)
Sep	471	210	260	0,127
Sep_C150	308	137	171	0,082
Sep_C350	151	126	26	0,012
Sep_C450	151	124	27	0,012
Sep_C850	91	91	0	0,000

Como puede observarse, el aumento en la temperatura de calcinación produce una disminución en la S_{BET} del material. En concreto, el área de la sepiolita se divide por un factor de 5 cuando es calcinada a 850 °C. Esta disminución corresponde a una disminución en torno al 57 % del área externa y un 100 % de la correspondiente al microporo.

Por su parte, los resultados de área para los catalizadores 5Ni/Sep(I) y 5Ni-Sep(P) se muestran en la Tabla 6.3. Como se observa, el catalizador 5Ni/Sep(I) presenta un área aproximadamente del doble del valor correspondiente al material 5Ni-Sep(P).

Tabla 6.3. Propiedades texturales determinadas por adsorción-desorción de N_2 de los catalizadores basados en sepiolita preparados por impregnación a humedad incipiente (I) y precipitación (P) calcinados (5Ni/Sep(I)_C y 5Ni-Sep(P)_C).

Catalizador	S_{BET} (m^2/g)	S_{ext} (m^2/g)	S_{micro} (m^2/g)	V_{micro} (cm^3/g)
5Ni/Sep(I)_C	291	132	159	0,076
5Ni-Sep(P)_C	141	121	20	0,009

De este modo, teniendo en cuenta el comportamiento de la sepiolita cuando es sometida a un tratamiento térmico y los resultados de DRX y S_{BET} de los catalizadores 5Ni/Sep(I) y 5Ni-Sep(P), se podría afirmar que la introducción de Ni mediante impregnación incrementa la estabilidad térmica de la sepiolita, ya que, cuando el catalizador es calcinado a 450 °C, no se produce una pérdida de su estructura (Figura 6.3), conservando, en gran medida, la superficie de microporo (Tabla 6.3).

La composición de los catalizadores y sus correspondientes soportes se presenta en la Tabla 6.4. Como se puede ver, los catalizadores 5Ni/Sep(I) y 5Ni-Sep(P) contienen un porcentaje en peso de Ni en torno al 5 %. Por otro lado, se confirma que la sepiolita pierde agua con la calcinación, ya que los contenidos de Mg y Si de la sepiolita calcinada aumentan respecto al material sin calcinar.

Comparando los resultados de las muestras que contienen Ni con los de la sepiolita, se observa que los contenidos de Mg y Si en la muestra 5Ni/Sep(I) son similares a los de la sepiolita sin calcinar, mientras que los valores del catalizador 5Ni-Sep(P) se encuentran más próximos a los

de la sepiolita calcinada. En ambos casos, las muestras que contienen Ni presentan porcentajes en peso de Mg y Si menores que las muestras correspondientes de sepiolita por el efecto de dilución que conlleva la incorporación de Ni. A pesar de los cambios en los contenidos de Mg y Si, se obtiene que la composición del soporte no varía, ya que la relación atómica Si/Mg se mantiene constante en los dos catalizadores y similar al de la sepiolita original.

Tabla 6.4. Composición química determinada por ICP-OES de los catalizadores basados en sepiolita preparados por impregnación a humedad incipiente (I) y precipitación (P) calcinados (5Ni/Sep(I)_C y 5Ni-Sep(P)_C) y de la sepiolita empleada como soporte sin calcinar (Sep) y calcinada (Sep_C450).

Catalizador	Ni (% peso)	Mg (% peso)	Si (% peso)	Ratio atómico Si/Mg
Sep	-	16,3	24,8	1,3
Sep_C450	-	18,6	29,6	1,4
5Ni/Sep(I)_C	5,5	14,9	24,1	1,4
5Ni-Sep(P)_C	6,4	17,4	27,2	1,4

La composición química también se puede calcular a nivel superficial mediante la técnica de XPS. Para ello, se han tenido en cuenta las regiones Ni2p_{3/2}, Si2p y Mg1s mostradas en la Figura 6.6. Los resultados obtenidos, así como la comparación con los datos de ICP-OES se encuentran en la Tabla 6.5.

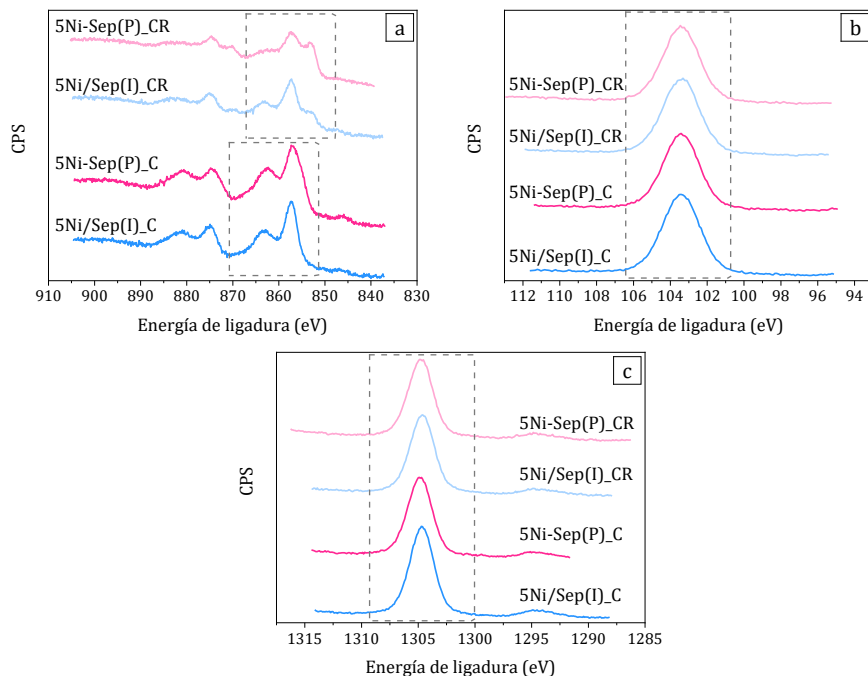


Figura 6.6. Región Ni2p (a), Si2p (b) y Mg1s (c) de los espectros de XPS de los catalizadores basados en sepiolita preparados por impregnación a humedad incipiente (I) y precipitación (P) calcinados (5Ni/Sep(I)_C y 5Ni-Sep(P)_C) y reducidos (5Ni/Sep(I)_CR y 5Ni-Sep(P)_CR).

Tabla 6.5. Composición química en *bulk* y en superficie determinada por ICP-OES y XPS, respectivamente, de los catalizadores basados en sepiolita preparados por impregnación a humedad incipiente (I) y precipitación (P) calcinados (5Ni/Sep(I)_C y 5Ni-Sep(P)_C) y reducidos (5Ni/Sep(I)_CR y 5Ni-Sep(P)_CR).

Catalizador	Ratio atómico Ni/(Si+Mg) en <i>bulk</i>	Ratio atómico Ni/(Si+Mg) en superficie
5Ni/Sep(I)_C	0,063	0,056
5Ni-Sep(P)_C	0,065	0,077
5Ni/Sep(I)_CR	-	0,040
5Ni-Sep(P)_CR	-	0,042

En primer lugar, atendiendo a los valores obtenidos mediante ICP-OES para los catalizadores tras la calcinación, se observa que ambos catalizadores presentan ratios Ni/(Si+Mg) similares. Sin embargo, por XPS, se obtiene que este ratio Ni/(Si+Mg) es mayor para el catalizador preparado por precipitación, mostrando una mayor disponibilidad de Ni en superficie. Por último, si se comparan los valores determinados mediante XPS antes y después de la reducción para ambos catalizadores, se observa que el ratio Ni/(Si+Mg) disminuye tras la reducción, indicando que este tratamiento produce cambios estructurales a nivel de superficie. Estos cambios dan lugar a ratios Ni/(Si+Mg) en superficie muy similares en los catalizadores finales, tras la reducción.

La deconvolución de la región Ni2p3/2 aporta información sobre las especies de Ni presentes en estos materiales (Figura 6.7). En primer lugar, comparando los espectros de ambos catalizadores antes y después de reducir, se comprueba que, tras la reducción, aparecen componentes a energía de ligadura menores, lo que indica cierta reducción del Ni.

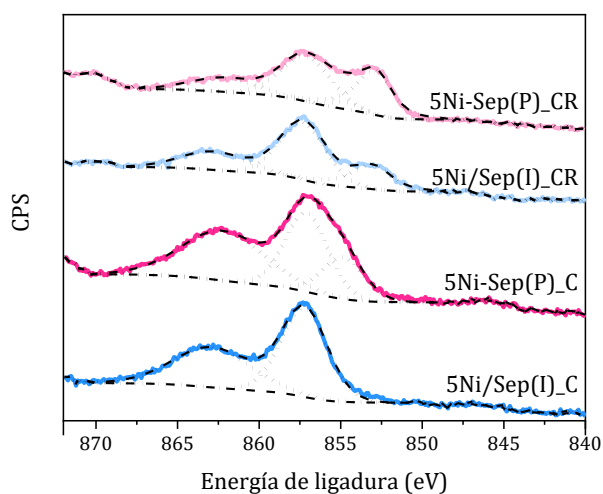


Figura 6.7. Región Ni_{2p_{3/2}} de los espectros de XPS de los catalizadores basados en sepiolita preparados por impregnación a humedad incipiente (I) y precipitación (P) calcinados (5Ni/Sep(I)_C y 5Ni-Sep(P)_C) y reducidos (5Ni/Sep(I)_{CR} y 5Ni-Sep(P)_{CR}).

En cuanto a la deconvolución de esta región Ni2p_{3/2} en los catalizadores antes de reducir, se obtiene que la señal del catalizador preparado por impregnación presenta un satélite y una componente principal (857,2 eV), mientras que el preparado por precipitación se puede descomponer en un satélite y dos componentes principales (857,1 y 854,9 eV) (Figura 6.7). Anderson *et al.* [36] obtienen valores similares de energía de ligadura para las componentes del Ni2p_{3/2} empleando materiales de este tipo. En este estudio, descomponen el espectro de ambos catalizadores en un satélite y una componente principal, obteniendo una energía de ligadura del Ni2p_{3/2} mayor para el catalizador preparado por impregnación (857,2 eV) que para el catalizador preparado por precipitación (856,2 eV) [36]. Según bibliografía, la componente a 857,2-857,1 eV sería indicativa de NiSiO₃ [57, 58], Ni₂O₃ [59, 60] o especies Ni²⁺-OH [61, 62], mientras que la que aparece en torno a 854,9 eV estaría relacionada con Ni en forma de NiO [59-62].

Por otro lado, los espectros correspondientes a los catalizadores reducidos muestran, además de las componentes equivalentes a las observadas para los catalizadores sin reducir, una componente con energía de ligadura en torno a 852,9 eV (Figura 6.7). Esta nueva componente corresponde a Ni metálico [36, 60, 62] y el porcentaje atómico que representa, teniendo en cuenta solo las especies de Ni, es mayor en el caso del catalizador preparado por precipitación (36 % frente al 23 % obtenido para el material 5Ni/Sep(I)). De este modo, mediante XPS se obtiene que, aunque ambos catalizadores presentan una disponibilidad similar de Ni en superficie, el catalizador preparado por precipitación presenta mayor proporción de Ni reducido.

Con el fin de realizar una caracterización más exhaustiva de las especies de Ni presentes en ambos catalizadores, se ha recurrido a la adsorción de CO como molécula sonda y su seguimiento por FTIR. Los resultados, tras un tratamiento oxidativo, a temperaturas de desorción de -150 °C y -100 °C se muestran en la Figura 6.8(a) y Figura 6.8(b), respectivamente. En la Figura 6.8(a), se identifican bandas a 2193, 2184, 2178, 2173 y 2163 cm⁻¹, las cuales están asociadas a diferentes centros Ni²⁺ ya que estas se conservan a -100 °C (Figura 6.8(b)).

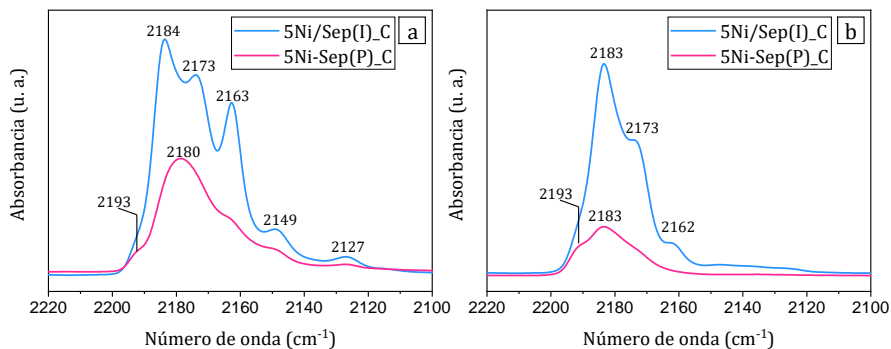


Figura 6.8. Espectros de adsorción de CO a $-150\text{ }^{\circ}\text{C}$ (a) y $-100\text{ }^{\circ}\text{C}$ (b) de los catalizadores basados en sepiolita preparados por impregnación a humedad incipiente (I) y precipitación (P) calcinados (5Ni/Sep(I)_C y 5Ni-Sep(P)_C).

De la intensidad de estas bandas, puede estimarse la cantidad de centros Ni^{2+} accesibles. Los resultados muestran que la accesibilidad del Ni^{2+} es mayor en el catalizador 5Ni/Sep(I). Este hecho es coherente con la mayor S_{BET} que presenta este catalizador (Tabla 6.3). Teniendo en cuenta que ambos catalizadores presentan un ratio atómico Ni/(Si+Mg) en superficie similar (Tabla 6.5), aquel que presente mayor área contendrá mayor cantidad de centros Ni^{2+} accesibles.

En cuanto a la reducibilidad del Ni soportado, en la Figura 6.9, se muestran los perfiles de reducción obtenidos para los catalizadores 5Ni/Sep(I) y 5Ni-Sep(P). Como se observa, el catalizador preparado por precipitación presenta un perfil de reducción desplazado hacia temperaturas más bajas. La contribución principal en su perfil de TPR se encuentra en torno a $455\text{ }^{\circ}\text{C}$, temperatura a la cual tiene lugar la reducción del Ni que se encuentra interaccionando con Si [63, 64]. Por su parte, la muestra 5Ni/Sep(I), además de la componente a $455\text{ }^{\circ}\text{C}$, presenta un segundo pico de reducción a $605\text{ }^{\circ}\text{C}$, que correspondería a Ni en interacción con MgO [65].

Para confirmar la mayor reducibilidad del catalizador preparado por precipitación, se han realizado ensayos de TPR sobre la muestra reducida a $450\text{ }^{\circ}\text{C}$ *in situ*. De este modo, por diferencia en el consumo de H_2 entre un ensayo de TPR estándar y uno sobre la muestra reducida, es posible determinar el porcentaje de Ni metálico tras la reducción. Los resultados muestran de nuevo que la reducibilidad del Ni incorporado es

mayor en el caso del catalizador 5Ni-Sep(P). En concreto, se obtiene que el catalizador preparado por precipitación tras la reducción presenta un 76 % de Ni reducido respecto al total de Ni que contiene. Este porcentaje baja hasta un 27 % para el catalizador preparado por impregnación.

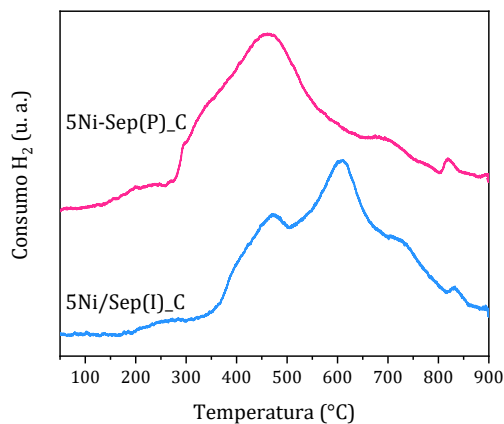


Figura 6.9. Perfiles de TPR de los catalizadores basados en sepiolita preparados por impregnación a humedad incipiente (I) y precipitación (P) calcinados (5Ni-Sep(I)_C y 5Ni-Sep(P)_C).

Las diferencias entre estos porcentajes y los obtenidos mediante XPS se podrían explicar teniendo en cuenta que el TPR es una técnica *bulk*, mientras que el XPS se trata de una técnica superficial. Además, el catalizador se encuentra en forma de partículas en el rango 0,250-0,425 mm en los experimentos de TPR y como pastilla autoconsistente en los experimentos de XPS, lo que podría afectar también a la reducibilidad del catalizador. Anderson *et al.* [41] también obtienen valores de reducibilidad menores cuando estos son determinados mediante XPS en lugar de ser calculados por gravimetría.

De todos modos y, a pesar de las diferencias en los porcentajes obtenidos mediante ambas técnicas, los resultados de ambas coinciden en que el catalizador preparado por precipitación presenta una mayor reducibilidad y, por tanto, mayor cantidad de Ni reducido tras la reducción previa a la reacción.

Esta última afirmación es también corroborada por los resultados de quimisorción de H₂. Mediante esta técnica, se obtiene que la superficie metálica expuesta en el catalizador preparado por precipitación es cuatro veces mayor (Tabla 6.6).

Tabla 6.6. Superficie metálica activa determinada por quimisorción de H₂ de los catalizadores basados en sepiolita preparados por impregnación a humedad incipiente (I) y precipitación (P) calcinados y reducidos (5Ni/Sep(I)_CR y 5Ni-Sep(P)_CR).

Catalizador	Superficie metálica activa (m ² /g)
5Ni/Sep(I)_CR	1,2
5Ni-Sep(P)_CR	4,8

Estas diferencias de reducibilidad podrían estar relacionadas con el diferente tamaño de partícula de Ni en estos dos catalizadores. En la Figura 6.10 se encuentra la distribución de tamaños de partícula de los catalizadores reducidos 5Ni/Sep(I) y 5Ni-Sep(P).

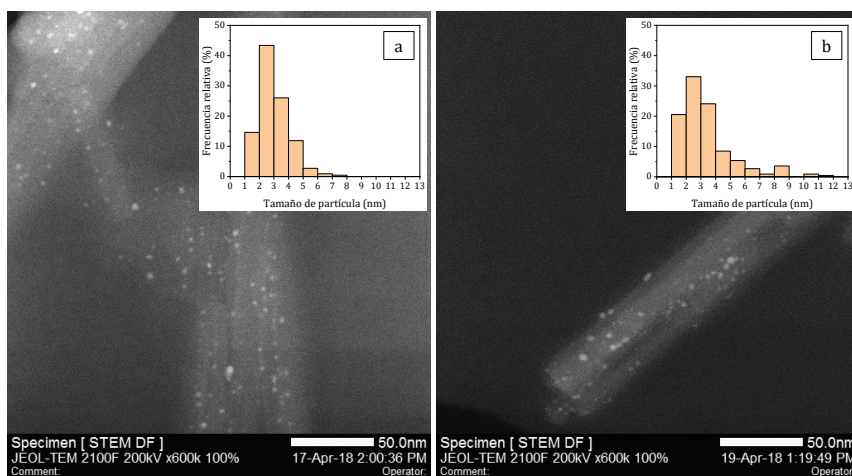


Figura 6.10. Imágenes obtenidas mediante HR-TEM en modo STEM de los catalizadores basados en sepiolita preparados por impregnación a humedad incipiente (I) y precipitación (P) calcinados y reducidos (5Ni/Sep(I)_CR (a) y 5Ni-Sep(P)_CR (b)).

Los resultados muestran que para ambos catalizadores la mayoría de partículas se encuentran en el rango entre 2 y 3 nm. Sin embargo, la distribución de tamaños para el catalizador preparado por precipitación es más ancha y, además, se observa la presencia de partículas de Ni más grandes.

6.2.2. Actividad catalítica

La actividad catalítica de los catalizadores 5Ni/Sep(I) y 5Ni-Sep(P) se muestra en la Figura 6.11. Como se puede ver, ambos catalizadores incrementan su actividad con la temperatura de reacción hasta alcanzar valores de conversión de CO₂ correspondientes al equilibrio (Figura 6.11(a)). No obstante, con el catalizador 5Ni-Sep(P) se consiguen dichos valores de equilibrio a 400 °C, mientras que con el catalizador 5Ni/Sep(I) se hace a 450 °C, indicando una mayor actividad del catalizador preparado por precipitación. Por otro lado, las diferencias de actividad presentan su máximo a 350 °C, donde los valores de conversión obtenidos con la muestra preparada por precipitación son prácticamente del doble.

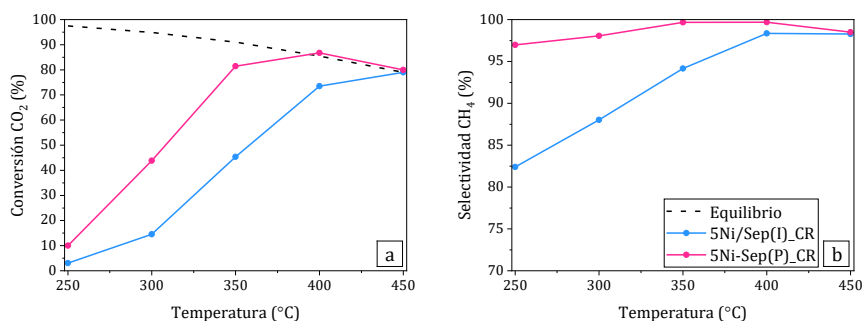


Figura 6.11. Conversión de CO₂ (a) y selectividad a CH₄ (b) en función de la temperatura de reacción de los catalizadores basados en sepiolita preparados por impregnación a humedad incipiente (I) y precipitación (P) calcinados y reducidos (5Ni/Sep(I)_CR y 5Ni-Sep(P)_CR). Condiciones de reacción: 250-450 °C, presión atmosférica y 9000 mL/(g_{cat}·h). Datos equilibrio: [66].

En cuanto a la selectividad a CH_4 , con el catalizador 5Ni-Sep(P) se consiguen también valores más altos que utilizando el catalizador preparado por impregnación (Figura 6.11(b)). En concreto, con el catalizador 5Ni-Sep(P) la selectividad a CH_4 varía entre 97,0 y 99,7 %, mientras que con el catalizador 5Ni-Sep(I) los valores se sitúan entre 82,4 y 98,3 %. En ambos casos el único subproducto obtenido es el CO. El aumento de la selectividad a CO a temperaturas altas está relacionado con la reacción RWGS, la cual se ve favorecida con el aumento de la temperatura [66].

Con objeto de comprobar si existen diferencias reales en cuanto a selectividad a CH_4 o si las diferencias detectadas son consecuencia del diferente nivel de conversión de CO_2 , se ha realizado una prueba para conseguir el mismo nivel de conversión de CO_2 . Con un nivel de conversión de CO_2 en torno al 15 % y a 300 °C, se obtiene una selectividad a CH_4 del 90,1 % para el catalizador 5Ni-Sep(P) y del 88,0 % para 5Ni-Sep(I) (Figura 6.12). De este modo, se comprueba que ambos catalizadores no presentan diferencias significativas en cuanto a selectividad a CH_4 cuando operan al mismo nivel de conversión de CO_2 .

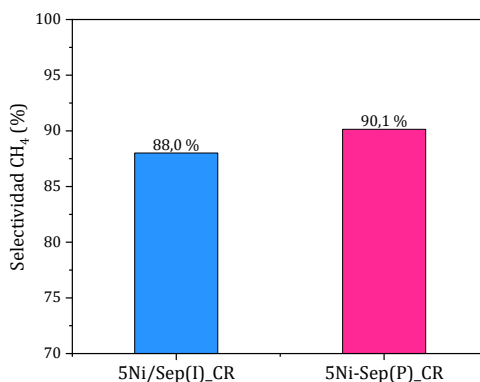


Figura 6.12. Selectividad a CH_4 de los catalizadores basados en sepiolita preparados por impregnación a humedad incipiente (I) y precipitación (P) calcinados y reducidos (5Ni-Sep(I)_CR y 5Ni-Sep(P)_CR) obtenida al mismo nivel de conversión de CO_2 (15 %) y temperatura (300 °C).

Los mejores resultados catalíticos obtenidos con el catalizador 5Ni-Sep(P) están relacionados probablemente con la presencia de Ni

más fácilmente reducible en este catalizador, determinada por XPS y TPR. De este modo, tras la reducción, el catalizador preparado por precipitación presenta mayor cantidad de Ni metálico disponible para llevar a cabo la reacción de metanación. Esta afirmación también se sustenta sobre los datos de superficie metálica determinada mediante quimisorción de H₂ (Tabla 6.6), cuyos resultados muestran que el catalizador 5Ni-Sep(P) presenta mayor superficie metálica activa disponible (4,8 m²/g) que el catalizador preparado por impregnación (1,2 m²/g).

Este tipo de catalizadores han sido utilizados para el reformado con vapor de furfural y glicerol en otros estudios [29, 30]. En ambos casos se utilizan catalizadores con porcentaje de Ni mayor, 15 y 20 % en peso de Ni, y se obtiene también más actividad con el catalizador preparado por precipitación, coincidiendo así con los resultados obtenidos durante el presente trabajo. La mayor actividad del catalizador preparado por precipitación se relaciona con la mayor superficie metálica y el menor tamaño de partícula de Ni obtenidos con este método de incorporación de Ni [29, 30].

Pan *et al.* [67] también variaron el método por el cual incorporan el Ni en la preparación de catalizadores prepararon catalizadores para la metanación de CO₂. En este caso, utilizan como soporte óxidos mixtos de Ce y Zr y como métodos para incorporar el metal: impregnación, deposición-precipitación y combustión en urea. Entre estos métodos, con el que se obtuvo el catalizador con mayor actividad fue el método de impregnación, obteniéndose una mayor superficie metálica y más vacantes de oxígeno, Ce(III) y cantidad de centros básicos. Por tanto, teniendo en cuenta este estudio y los resultados obtenidos en este trabajo, la superficie metálica expuesta del catalizador parece ser clave para explicar la actividad en reacción.

6.3. Influencia del contenido de Ni

A la vista de los resultados obtenidos en el apartado anterior, se ha seleccionado el método de precipitación para preparar catalizadores soportados sobre sepiolita con diferente contenido de Ni y estudiar la influencia de esta variable en las propiedades del material y en su actividad catalítica. El contenido metálico se ha variado entre porcentajes en peso de Ni de 5 y 30 % y los materiales catalíticos sintetizados han sido estudiados atendiendo a sus propiedades fisicoquímicas y su actividad en la metanación de CO_2 .

6.3.1. Caracterización fisicoquímica

Los difractogramas de los catalizadores preparados se muestran, tras la incorporación de Ni, en la Figura 6.13 y, tras la calcinación, en la Figura 6.14. Como se observa en la Figura 6.13, los catalizadores conservan la estructura original de la sepiolita tras la incorporación de Ni. En el caso del catalizador con mayor carga metálica (30Ni-Sep(P)), se observa la aparición de nuevos picos a $2\theta=18,9^\circ$, $33,1^\circ$ y $38,6^\circ$, relacionados con la formación de $\text{Ni}(\text{OH})_2$.

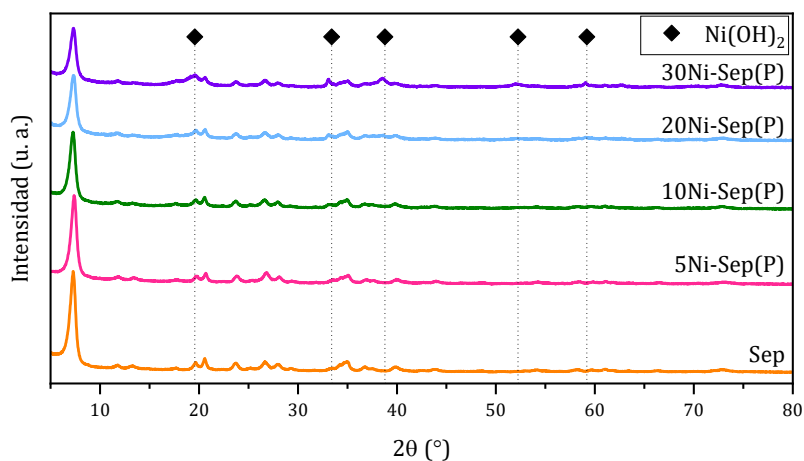


Figura 6.13. Difractogramas de rayos X de los catalizadores basados en sepiolita con diferente porcentaje en peso de Ni (x) preparados por precipitación tras la incorporación de Ni (xNi-Sep(P)) y de la sepiolita empleada como soporte (Sep).

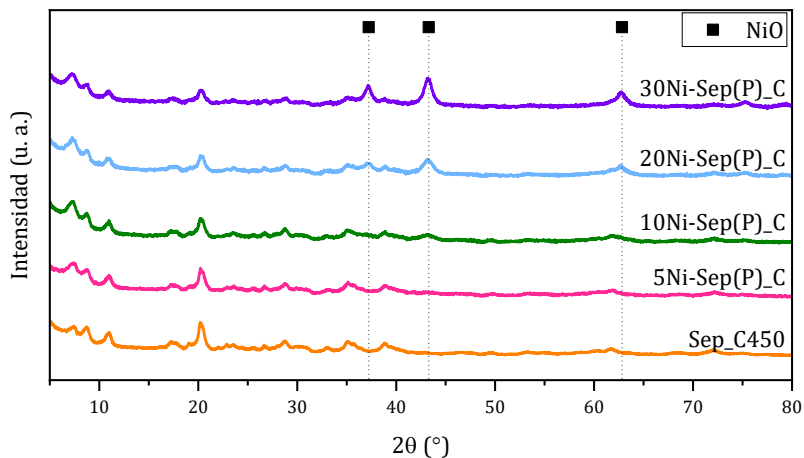


Figura 6.14. Difractogramas de rayos X de los catalizadores basados en sepiolita con diferente porcentaje en peso de Ni (x) preparados por precipitación calcinados (xNi-Sep(P)_C) y de la sepiolita empleada como soporte calcinada (Sep_C450).

En cuanto a los difractogramas de rayos X de las muestras calcinadas (Figura 6.14), se puede ver que todas presentan una señal similar a la obtenida para la sepiolita calcinada. Además, se observa como los picos de difracción correspondientes a NiO ($2\theta=37,2^\circ$, $43,3^\circ$ y $62,8^\circ$) presentan mayor intensidad según aumenta el contenido de Ni. Para la muestra con menor contenido (5Ni-Sep(P)) no se detectan picos de difracción correspondientes a esta fase. Para el resto de muestras, utilizando la ecuación de Scherrer [68], se ha determinado el tamaño de cristal del NiO. Como se puede ver en la Tabla 6.7, un incremento en la carga de Ni lleva a un aumento del tamaño de cristal del NiO.

Tabla 6.7. Tamaño de cristal de la fase NiO y Ni metálico calculado mediante la ecuación de Scherrer [68] de los catalizadores basados en sepiolita con diferente porcentaje en peso de Ni (x) preparados por precipitación calcinados (xNi-Sep(P)_C) y reducidos (xNi-Sep(P)_CR). La abreviatura n. d. se refiere a no detectado.

Catalizador	Tamaño de cristal NiO (nm)	Tamaño de cristal Ni ⁰ (nm)
5Ni-Sep(P)_C	n. d.	-
5Ni-Sep(P)_CR	-	n. d.
10Ni-Sep(P)_C	6,0	-
20Ni-Sep(P)_C	7,3	-
30Ni-Sep(P)_C	10,0	-
30NiSep(P)_CR	-	14,8

Las muestras con menor y mayor contenido de Ni, 5Ni-Sep(P) y 30Ni-Sep(P), han sido también caracterizadas por DRX tras su reducción (Figura 6.15).

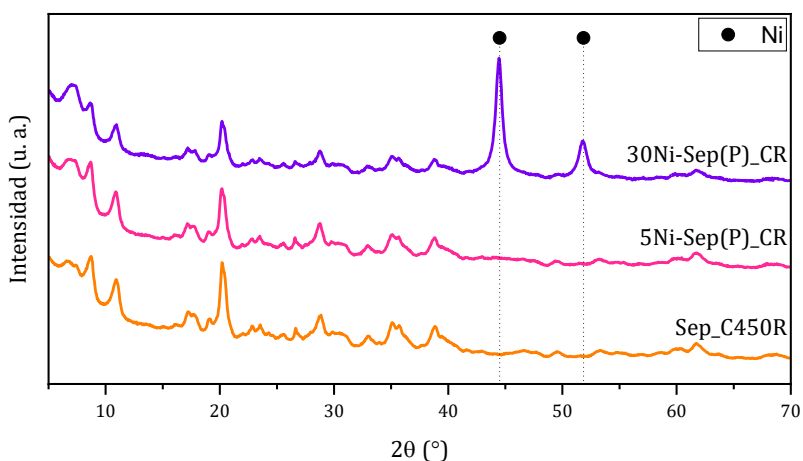


Figura 6.15. Difractogramas de rayos X de los catalizadores basados en sepiolita con diferente porcentaje en peso de Ni (x) preparados por precipitación calcinados y reducidos (xNi-Sep(P)_CR) y de la sepiolita empleada como soporte calcinada y reducida (Sep_C450R).

Como ocurre para las muestras calcinadas, en el difractograma del catalizador con menor contenido de Ni no se detecta picos de difracción relacionados con el Ni, probablemente por el bajo contenido de Ni y el pequeño tamaño que puede presentar esta fase. Por el contrario, en la muestra con mayor contenido metálico sí se detectan picos de difracción correspondientes al Ni reducido ($2\theta=44,5^\circ$ y $51,9^\circ$), al tiempo que se produce una desaparición de los picos correspondientes al NiO ($2\theta=37,2^\circ$, $43,3^\circ$ y $62,8^\circ$) (Figura 6.15). Calculando los tamaños de cristal correspondientes al NiO y Ni de la muestra 30Ni-Sep mediante la ecuación Scherrer [68], se obtiene 10,0 y 14,8 nm, respectivamente (Tabla 6.7). De este modo, se comprueba que la reducción lleva asociado un aumento en el tamaño de cristal de la especie de Ni correspondiente. Este aumento del tamaño de cristal con la reducción también ha sido observado en otros estudios [47, 69].

En cuanto a las propiedades texturales para esta serie de materiales, los resultados encontrados son similares a los de la sepiolita calcinada a la misma temperatura (Tabla 6.8). Además, se observa como en los catalizadores con mayor contenido metálico se produce una mayor disminución de área. Dicha disminución también ha sido observada en otros estudios y se ha relacionado con la ocupación de los poros del soporte por las partículas metálicas, así como por el efecto de dilución que se produce al añadir el metal sobre el soporte [70, 71].

Tabla 6.8. Propiedades texturales determinadas por adsorción-desorción de N_2 de los catalizadores basados en sepiolita con diferente porcentaje en peso de Ni (x) preparados por precipitación calcinados (xNi-Sep(P)_C) y de la sepiolita empleada como soporte calcinada (Sep_C450).

Catalizador	S_{BET} (m^2/g)	S_{ext} (m^2/g)	S_{micro} (m^2/g)	V_{micro} (cm^3/g)
Sep_C450	151	124	27	0,012
5Ni-Sep(P)_C	141	121	20	0,009
10Ni-Sep(P)_C	143	122	21	0,009
20Ni-Sep(P)_C	137	116	20	0,009
30Ni-Sep(P)_C	129	109	20	0,009

La composición química de este grupo de materiales se muestra en la Tabla 6.9. Como se observa, el contenido de Ni es próximo al teórico. Además, el aumento en el contenido de Ni va acompañado de la disminución del porcentaje en peso de Mg y Si. Esta tendencia está relacionada con el efecto de dilución que tiene lugar al incorporar el Ni sobre la sepiolita.

El cálculo de la relación Si/Mg demuestra que la composición de la sepiolita se mantiene y que, por tanto, no tiene lugar la pérdida de Mg o Si durante la preparación. Conviene recordar que el método de precipitación incluye la suspensión de la sepiolita en una disolución acuosa, lo que podría afectar a su composición por disolución de la misma.

Tabla 6.9. Composición química determinada por ICP-OES de los catalizadores basados en sepiolita con diferente porcentaje en peso de Ni (x) preparados por precipitación y calcinados (xNi-Sep(P)_C) y de la sepiolita empleada como soporte sin calcinar (Sep) y calcinada (Sep_C450).

Catalizador	Ni (% peso)	Mg (% peso)	Si (% peso)	Ratio atómico Si/Mg
Sep	-	16,3	24,8	1,3
Sep_C450	-	18,6	29,6	1,4
5Ni-Sep(P)_C	6,4	17,4	27,2	1,4
10Ni-Sep(P)_C	12,3	16,5	26,1	1,4
20Ni-Sep(P)_C	20,5	14,1	22,2	1,4
30Ni-Sep(P)_C	27,3	12,5	19,7	1,4

A nivel de superficie también se ha calculado la composición química para los catalizadores de menor y mayor contenido metálico. Para ello, se han considerado las regiones Ni2p_{3/2}, Si2p y Mg1s del espectro de XPS de estas muestras (Figura 6.16).

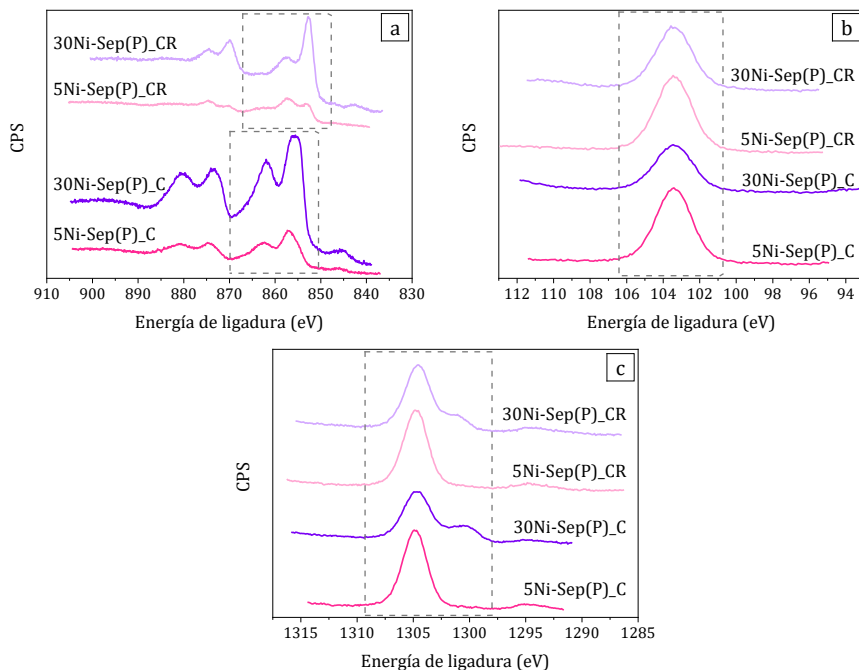


Figura 6.16. Región Ni2p (a), Si2p (b) y Mg1s (c) de los espectros de XPS de los catalizadores basados en sepiolita con diferente porcentaje en peso de Ni (x) preparados por precipitación calcinados (xNi-Sep(P)_C) y reducidos (xNi-Sep(P)_CR).

Tabla 6.10. Composición química en *bulk* y en superficie determinada por ICP-OES y XPS, respectivamente, de los catalizadores basados en sepiolita con diferente porcentaje en peso de Ni (x) preparados por precipitación calcinados (xNi-Sep(P)_C) y reducidos (xNi-Sep(P)_CR).

Catalizador	Ratio atómico Ni/(Si+Mg) en <i>bulk</i>	Ratio atómico Ni/(Si+Mg) en superficie
5Ni-Sep(P)_C	0,065	0,077
30Ni-Sep(P)_C	0,383	0,326
5Ni-Sep(P)_CR	-	0,042
30Ni-Sep(P)_CR	-	0,101

Como se puede ver, el catalizador 30Ni-Sep(P) presenta un mayor ratio Ni/(Si+Mg) que el catalizador 5Ni-Sep(P), tanto en *bulk* como en superficie (Tabla 6.10). Además, comparando los resultados obtenidos mediante ICP-OES con los correspondientes de XPS, se obtiene que el ratio atómico Ni/(Si+Mg) en *bulk* es bastante similar al obtenido para superficie (Tabla 6.10). Por otro lado, si se comparan los valores obtenidos mediante XPS para los catalizadores antes y después de reducción, se observa como este tratamiento produce un descenso en la disponibilidad del Ni en superficie, siendo este fenómeno mucho más acusado en el catalizador con mayor contenido metálico (Tabla 6.10). Este descenso es indicativo de que, con la reducción, se producen cambios estructurales a nivel de superficie, probablemente relacionados con la sinterización del Ni. Por otro lado, es importante resaltar que, a pesar de esta disminución del ratio Ni/(Si+Mg) superficial con la reducción, el aumento del contenido de Ni desde 5 % en peso a 30 % produce un aumento de más del doble en el ratio Ni/(Si+Mg) superficial, por lo que el catalizador 30Ni-Sep(P), tras la reducción, presenta mayor disponibilidad de Ni en superficie.

Con objeto de indagar sobre las especies de Ni presentes en estas muestras, se ha realizado la deconvolución de la región Ni2p_{3/2} (Figura 6.17). En primer lugar, se observa, comparando los espectros de los catalizadores antes y después de la reducción, que tras la reducción aparecen componentes a menor energía de ligadura, indicando que se ha producido cierta reducción del Ni.

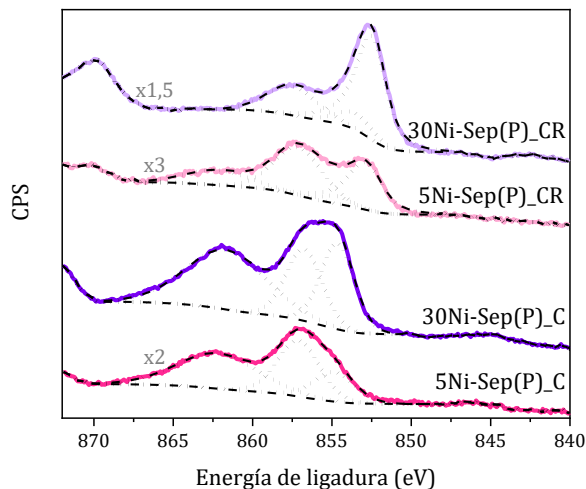


Figura 6.17. Región Ni2p3/2 de los espectros de XPS de los catalizadores basados en sepiolita con diferente porcentaje en peso de Ni (x) preparados por precipitación calcinados (xNi-Sep(P)_C) y reducidos (xNi-Sep(P)_CR).

La señal obtenida para los catalizadores calcinados se puede descomponer en tres contribuciones: un satélite y dos componentes principales (Figura 6.17). Estas dos componentes principales presentan energías de ligadura de 857,1 y 854,9 eV en el catalizador 5Ni-Sep(P), mientras que para el catalizador 30Ni-Sep(P) toman valores de 856,8 y 854,7 eV. Por tanto, las componentes del catalizador 5Ni-Sep(P) poseen energías de ligadura ligeramente mayores, lo que podría ser indicativo de una mayor interacción metal-soporte y una mayor dispersión del Ni en este catalizador con menor carga metálica [72-74]. En cuanto a la asignación de estas bandas, en bibliografía se encuentra descrito que aquella a mayor energía de ligadura podría estar relacionada con la presencia de NiSiO₃ [57, 58], Ni₂O₃ [59, 60] o especies Ni²⁺-OH [61, 62], mientras que la que aparece a menores valores de energía correspondería a Ni en forma de NiO [59-62].

En cuanto a los espectros de los catalizadores reducidos, estos muestran una nueva componente en torno a los 852,6 eV que corresponde a Ni metálico [36, 60, 62]. Esta componente representa el 64 % en el caso del catalizador 30Ni-Sep(P), mientras que para el catalizador 5Ni-Sep(P) este porcentaje baja hasta el 36 %. Estos

porcentajes han sido calculados teniendo en cuenta solo las especies de Ni. De este modo, se podría afirmar que el catalizador 30Ni-Sep(P) presenta una mayor disponibilidad de Ni reducido en superficie, ya que, además de contener más Ni en superficie (Tabla 6.10), el grado de reducción del Ni incorporado es también mayor.

La reducibilidad de estos materiales ha sido estudiada más en detalle mediante TPR. Los perfiles obtenidos se muestran en la Figura 6.18, donde puede observarse como al aumentar el contenido de Ni el perfil de TPR se desplaza hacia temperaturas más bajas.

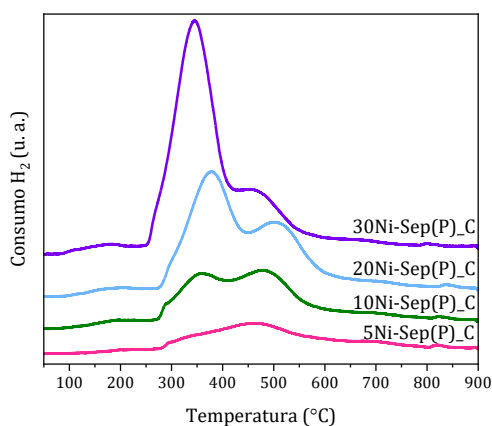


Figura 6.18. Perfiles de TPR de los catalizadores basados en sepiolita con diferente porcentaje en peso de Ni (x) preparados por precipitación y calcinados (xNi-Sep(P)_C).

La deconvolución de los perfiles de TPR de las muestras con menor y mayor contenido metálico se muestran en la Figura 6.19. El perfil de reducción la muestra 5Ni-Sep(P) puede descomponerse en cuatro componentes con máximos a 340, 455, 595 y 695 °C, mientras que para la muestra 30Ni-Sep(P) se distinguen dos componentes principales cuyos máximos se encuentran a 340 y 465 °C. Aunque en ambos casos se obtienen componentes a temperaturas similares, la contribución de cada componente es diferente dependiendo del contenido metálico. En el caso del catalizador 30Ni-Sep(P) la contribución mayoritaria, con un 73 %, es

la centrada a 345 °C. Sin embargo, en el caso del catalizador 5Ni-Sep(P), la componente con mayor contribución (66 %) es la centrada en 455 °C.

Teniendo en cuenta los resultados de TPR obtenidos y la información disponible en bibliografía, la componente a temperatura más baja (340 °C) se pueden asociar con el NiO en interacción débil con el soporte o NiO tipo *bulk* [63-65], mientras que las que aparecen a mayores temperaturas se relacionan con Ni interaccionando con los componentes de la sepiolita. Entre estas últimas componentes, la que se da a temperatura intermedia (455/465 °C) corresponde a Ni interaccionando con Si [63, 64], mientras que las que aparecen a temperaturas mayores (595 y 695 °C), se asignan a Ni en interacción con Mg [65].

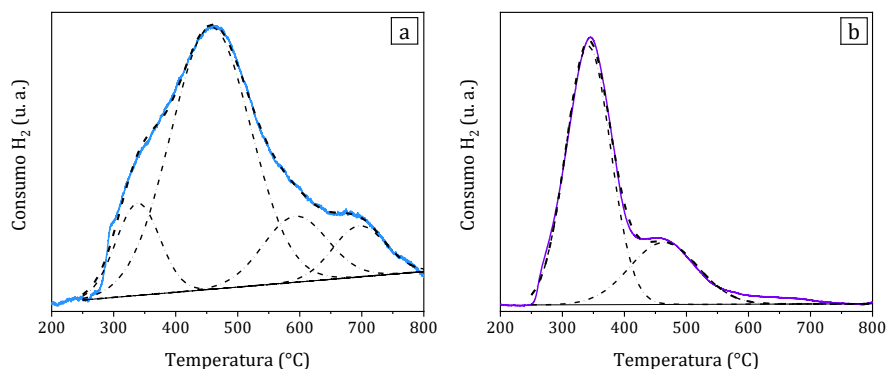


Figura 6.19. Perfiles de TPR deconvolucionados de los catalizadores basados en sepiolita con diferente porcentaje en peso de Ni (x) preparados por precipitación calcinados (5Ni-Sep(P)_C (a) y 30Ni-Sep(P)_C (b)).

Para confirmar la mayor reducibilidad de los catalizadores con alto contenido en Ni, se ha llevado a cabo un experimento de TPR sobre los catalizadores de menor y mayor contenido de Ni tras su reducción *in situ* a la temperatura utilizada en la reducción de los catalizadores antes de reacción (450 °C). La relación de consumo de H₂ entre el experimento estándar sobre la muestra sin reducción previa y el experimento con la muestra previamente reducida a 450 °C da como resultado que el catalizador con menor carga metálica presenta un 76 % de Ni reducido a 450 °C, mientras que para el catalizador con mayor carga metálica este porcentaje aumenta hasta 93 %.

Estos resultados son coherentes con los obtenidos mediante XPS, ya que, mediante ambas técnicas, se obtiene que el catalizador 30Ni-Sep(P) presenta mayor porcentaje de Ni reducido en comparación con el catalizador 5Ni-Sep(P). Comparando los resultados de ambas técnicas, se cumple que los porcentajes obtenidos mediante TPR son mayores que los obtenidos mediante XPS, tal y como ocurría en las muestras tratadas en el apartado 4.2.1. Estas diferencias podrían deberse a que el TPR es una técnica que tiene en cuenta el *bulk* del catalizador, mientras que el XPS es una técnica de superficie. Como se ha indicado antes, la diferente preparación de la muestra (partículas en el rango 0,250-0,425 mm para el TPR y pastilla autoconsistente para el XPS) también podría explicar la diferencia de resultados encontrada.

En cualquier caso, la conclusión es que la muestra con mayor contenido metálico muestra mayor facilidad para ser reducida. Este hecho podría estar relacionado con el mayor tamaño de cristal de NiO detectado mediante DRX. De este modo, los cristales de NiO de mayor tamaño presentes en el catalizador 30Ni-Sep podrían reducirse más fácilmente al presentar menos interacción con el soporte.

Finalmente, se ha determinado la superficie metálica expuesta en este grupo de catalizadores mediante quimisorción de H₂. Los resultados se muestran en la Tabla 6.11.

Tabla 6.11. Superficie metálica activa determinada por quimisorción de H₂ de los catalizadores basados en sepiolita con diferente porcentaje en peso de Ni (x) preparados por precipitación calcinados (xNi-Sep(P)_C).

Catalizador	Superficie metálica activa (m ² /g)
5Ni-Sep(P)_CR	4,8
10Ni-Sep(P)_CR	8,4
20Ni-Sep(P)_CR	13,6
30Ni-Sep(P)_CR	13,6

Como se observa, el aumento del contenido metálico produce un aumento en la superficie metálica entre porcentajes del 5 y 20 % en peso de Ni. Un aumento del porcentaje en peso de Ni por encima del 20 % en

peso de Ni no produce un incremento en la superficie metálica activa en este tipo de catalizadores, lo que podría estar relacionado con la propia superficie específica del soporte empleado.

6.3.2. Actividad catalítica

Los resultados catalíticos obtenidos con las muestras anteriormente caracterizadas se muestran en la Figura 6.20. Como se observa, la conversión de CO₂ aumenta para un mismo catalizador con la temperatura de reacción (Figura 6.20(a)). Esta variable también aumenta con el contenido metálico hasta un 20 % en peso de Ni. Este efecto es mucho más evidente a las temperaturas de 300 y 350 °C, al tratarse de valores de conversión que se encuentran más lejos del equilibrio.

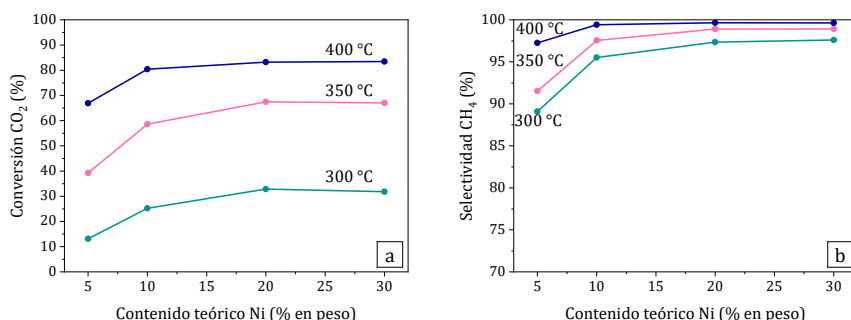


Figura 6.20. Conversión de CO₂ (a) y selectividad a CH₄ (b) en función del contenido de Ni de los catalizadores basados en sepiolita preparados por precipitación calcinados y reducidos (xNi-Sep(P)_CR). Condiciones de reacción: 300-400 °C, presión atmosférica y 36000 mL/(g_{cat}·h).

En cuanto a la selectividad a CH₄, se obtienen valores elevados, superiores al 89 % (Figura 6.20(b)). También se puede ver un incremento en la producción de CH₄ conforme aumenta el contenido de Ni hasta un porcentaje en peso del 20 %, por encima del cual no se observan mejoras significativas.

Para discernir si existen diferencias en la selectividad a CH₄ con el contenido de Ni, se han realizado experimentos con el fin obtener los

mismos niveles de conversión de CO_2 a la misma temperatura de reacción. En concreto, con las muestras 5Ni-Sep(P) y 30Ni-Sep(P) se obtiene una selectividad a CH_4 de 90,1 y 94,0 %, respectivamente, con un valor de conversión de CO_2 en torno al 15 % a 300°C (Figura 6.21). De este modo, se podría concluir que el catalizador 30Ni-Sep(P) parece presentar mayor selectividad a CH_4 . Este resultado puede explicarse por el mayor tamaño de cristal de Ni metálico en la muestra 30Ni-Sep(P) respecto al material 5Ni-Sep(P), determinado por DRX. En bibliografía, está descrito que tamaños de partícula grandes dan lugar a una mayor productividad de CH_4 , mientras que un tamaño de partícula pequeño favorece la formación de CO [75].

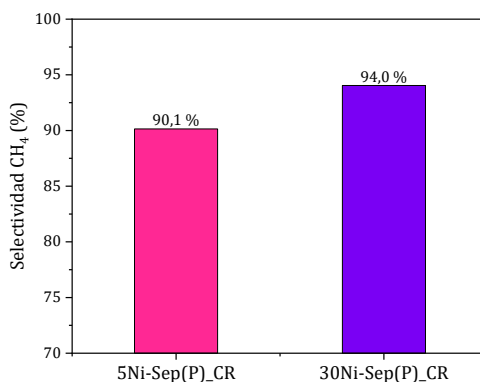


Figura 6.21. Selectividad a CH_4 de los catalizadores basados en sepiolita con diferente porcentaje en peso de Ni (x) preparados por precipitación calcinados y reducidos (xNi-Sep(P)_CR) obtenida al mismo nivel de conversión de CO_2 (15 %) y temperatura (300°C).

La mayor actividad del catalizador con un 20 % en peso de Ni puede explicarse por su elevada superficie metálica disponible, determinada por quimisorción del H_2 . De hecho, esta propiedad parece tener una influencia muy significativa sobre la actividad catalítica, ya que los catalizadores con 20 y 30 % en peso de Ni poseen la misma superficie metálica (Tabla 6.11) e idéntica actividad catalítica (Figura 6.20). La mayor disponibilidad de Ni metálico en superficie es resultado del aumento del porcentaje de Ni introducido que contribuye a un incremento del porcentaje de Ni en superficie más fácilmente reducible.

6.4. Conclusiones

Se ha estudiado el efecto del método de incorporación de Ni y su contenido en las propiedades fisicoquímicas y catalíticas de catalizadores soportados sobre sepiolita. Las principales conclusiones que se han alcanzado se enumeran a continuación:

- La incorporación de Ni mediante impregnación a humedad incipiente incrementa la estabilidad térmica de la sepiolita. Por su parte, el método de precipitación da lugar a catalizadores con mayor reducibilidad, favoreciendo que, tras la reducción, este catalizador posea mayor porcentaje de Ni metálico y superficie metálica activa.
- Por el método de precipitación se obtiene un catalizador de alta actividad en la conversión de CO_2 con elevada selectividad a CH_4 .
- Utilizando el método de precipitación, el aumento del porcentaje en peso de Ni entre 5 y 30 % en peso produce un incremento del tamaño de cristal de NiO y de la fracción de Ni reducible a baja temperatura. Como resultado, se observa que la superficie metálica activa del catalizador aumenta conforme se incrementa el contenido de Ni hasta un 20 % en peso.
- La conversión de CO_2 y la selectividad a CH_4 aumenta con el contenido de Ni hasta un 20 % en peso a 300 y 350 °C. Las diferencias en el tamaño de cristal de Ni podrían explicar las diferencias de selectividad encontradas, siendo más selectivos los catalizadores con cristales de Ni metálico mayores.
- Entre los materiales estudiados en este capítulo, el catalizador preparado por precipitación con un 20 % en peso de Ni es con el que se obtienen mayores conversiones de CO_2 y selectividades a CH_4 . Este catalizador es el que presenta la mayor superficie metálica con el menor contenido de Ni de entre todos los catalizadores preparados.

6.5. Referencias

- [1] G.M. Reeves, I. Sims, J. Cripps, Clay materials used in construction, Geological Society of London, 2006.
- [2] V.J. Bukas, M. Tsampodimou, V. Gionis, G.D. Chryssikos, Synchronous ATR infrared and NIR-spectroscopy investigation of sepiolite upon drying, *Vibrational Spectroscopy*, 68 (2013) 51-60.
- [3] M. Suárez, E. García-Romero, Variability of the surface properties of sepiolite, *Applied Clay Science*, 67-68 (2012) 72-82.
- [4] Y. Zhang, L. Wang, F. Wang, J. Liang, S. Ran, J. Sun, Phase transformation and morphology evolution of sepiolite fibers during thermal treatment, *Applied Clay Science*, 143 (2017) 205-211.
- [5] K. Brauner, A. Preisinger, Struktur und entstehung des sepioliths, *Mineralogy and Petrology*, 6 (1956) 120-140.
- [6] J.E. Post, D.L. Bish, P.J. Heaney, Synchrotron powder X-ray diffraction study of the structure and dehydration behavior of sepiolite, *American Mineralogist*, 92 (2007) 91-97.
- [7] A. Álvarez, J. Santarén, A. Esteban-Cubillo, P. Aparicio, Chapter 12 - Current Industrial Applications of Palygorskite and Sepiolite, in: E. Galàn, A. Singer (Eds.) *Developments in Clay Science*, Elsevier 2011, pp. 281-298.
- [8] E. Galan, Properties and applications of palygorskite-sepiolite clays, *Clay Minerals*, 31 (1996) 443-453.
- [9] P. Abad-Valle, E. Álvarez-Ayuso, A. Murciego, E. Pellitero, Assessment of the use of sepiolite amendment to restore heavy metal polluted mine soil, *Geoderma*, 280 (2016) 57-66.
- [10] E. Alvarez-Ayuso, A. Garcia-Sánchez, Sepiolite as a feasible soil additive for the immobilization of cadmium and zinc, *Science of the Total Environment*, 305 (2003) 1-12.
- [11] Y. Sun, G. Sun, Y. Xu, L. Wang, X. Liang, D. Lin, Assessment of sepiolite for immobilization of cadmium-contaminated soils, *Geoderma*, 193-194 (2013) 149-155.

[12] M. Alkan, Ö. Demirbaş, S. Çelikçapa, M. Doğan, Sorption of acid red 57 from aqueous solution onto sepiolite, *Journal of Hazardous Materials*, 116 (2004) 135-145.

[13] A.S. Özcan, Ş. Tetik, A. Özcan, Adsorption of Acid Dyes from Aqueous Solutions onto Sepiolite, *Separation Science and Technology*, 39 (2005) 301-320.

[14] G. Rytwo, A. Rettig, Y. Gonen, Organo-sepiolite particles for efficient pretreatment of organic wastewater: Application to winery effluents, *Applied Clay Science*, 51 (2011) 390-394.

[15] E. González-Pradas, M. Socías-Viciana, M.D. Ureña-Amate, A. Cantos-Molina, M. Villafranca-Sánchez, Adsorption of chloridazon from aqueous solution on heat and acid treated sepiolites, *Water Research*, 39 (2005) 1849-1857.

[16] J. Lemić, M. Tomašević-Čanović, M. Djuričić, T. Stanić, Surface modification of sepiolite with quaternary amines, *Journal of Colloid and Interface Science*, 292 (2005) 11-19.

[17] E. Sabah, M.S. Çelik, Adsorption mechanism of quaternary amines by sepiolite, *Separation Science and Technology*, 37 (2002) 3081-3097.

[18] M.J. Sanchez-Martin, M.S. Rodriguez-Cruz, M.S. Andrades, M. Sanchez-Camazano, Efficiency of different clay minerals modified with a cationic surfactant in the adsorption of pesticides: Influence of clay type and pesticide hydrophobicity, *Applied Clay Science*, 31 (2006) 216-228.

[19] S. Lazarević, I. Janković-Častvan, D. Jovanović, S. Milonjić, D. Janačković, R. Petrović, Adsorption of Pb²⁺, Cd²⁺ and Sr²⁺ ions onto natural and acid-activated sepiolites, *Applied Clay Science*, 37 (2007) 47-57.

[20] E. Sabah, M. Turan, M.S. Çelik, Adsorption mechanism of cationic surfactants onto acid- and heat-activated sepiolites, *Water Research*, 36 (2002) 3957-3964.

[21] A. Özcan, A.S. Özcan, Adsorption of Acid Red 57 from aqueous solutions onto surfactant-modified sepiolite, *Journal of Hazardous Materials*, 125 (2005) 252-259.

[22] H. Chen, D. Zeng, X. Xiao, M. Zheng, C. Ke, Y. Li, Influence of organic modification on the structure and properties of polyurethane/sepiolite nanocomposites, *Materials Science and Engineering: A*, 528 (2011) 1656-1661.

[23] D. García-López, J.F. Fernández, J.C. Merino, J. Santarén, J.M. Pastor, Effect of organic modification of sepiolite for PA 6 polymer/organoclay nanocomposites, *Composites Science and Technology*, 70 (2010) 1429-1436.

[24] G. Tartaglione, D. Tabuani, G. Camino, M. Moisio, PP and PBT composites filled with sepiolite: Morphology and thermal behaviour, *Composites Science and Technology*, 68 (2008) 451-460.

[25] E. Ruiz-Hitzky, M. Darder, F.M. Fernandes, B. Wicklein, A.C.S. Alcântara, P. Aranda, Fibrous clays based bionanocomposites, *Progress in Polymer Science*, 38 (2013) 1392-1414.

[26] C. Viseras, A. Lopez-Galindo, Pharmaceutical applications of some spanish clays (sepiolite, palygorskite, bentonite): some preformulation studies, *Applied Clay Science*, 14 (1999) 69-82.

[27] K.-i. Shimizu, R. Maruyama, S.-i. Komai, T. Kodama, Y. Kitayama, Pd-sepiolite catalyst for Suzuki coupling reaction in water: Structural and catalytic investigations, *Journal of Catalysis*, 227 (2004) 202-209.

[28] Y. Ma, G. Zhang, Sepiolite nanofiber-supported platinum nanoparticle catalysts toward the catalytic oxidation of formaldehyde at ambient temperature: Efficient and stable performance and mechanism, *Chemical Engineering Journal*, 288 (2016) 70-78.

[29] M. Menor, S. Sayas, A. Chica, Natural sepiolite promoted with Ni as new and efficient catalyst for the sustainable production of hydrogen by steam reforming of the biodiesel by-products glycerol, *Fuel*, 193 (2017) 351-358.

[30] S. Sayas, A. Chica, Furfural steam reforming over Ni-based catalysts. Influence of Ni incorporation method, *International Journal of Hydrogen Energy*, 39 (2014) 5234-5241.

[31] T. Liang, Y. Wang, M. Chen, Z. Yang, S. Liu, Z. Zhou, X. Li, Steam reforming of phenol-ethanol to produce hydrogen over bimetallic NiCu

catalysts supported on sepiolite, *International Journal of Hydrogen Energy*, 42 (2017) 28233-28246.

[32] S. Liu, M. Chen, L. Chu, Z. Yang, C. Zhu, J. Wang, M. Chen, Catalytic steam reforming of bio-oil aqueous fraction for hydrogen production over Ni-Mo supported on modified sepiolite catalysts, *International Journal of Hydrogen Energy*, 38 (2013) 3948-3955.

[33] A. Esteban-Cubillo, R. Pina-Zapardiel, J.S. Moya, M.F. Barba, C. Pecharromás, The role of magnesium on the stability of crystalline sepiolite structure, *Journal of the European Ceramic Society*, 28 (2008) 1763-1768.

[34] J. Pérez Pariente, V. Fornés, A. Corma, A. Mifsud, The surface acidity and hydrothermal stability of sepiolite derivatives, *Applied Clay Science*, 3 (1988) 299-306.

[35] A. Corma, R.M. Martín-Aranda, Alkaline-substituted sepiolites as a new type of strong base catalyst, *Journal of Catalysis*, 130 (1991) 130-137.

[36] J.A. Anderson, L. Daza, S. Damyanova, J.L.G. Fierro, M.T. Rodrigo, Hydrogenation of styrene over nickel/sepiolite catalysts, *Applied Catalysis A: General*, 113 (1994) 75-88.

[37] P. Meric, K.M.K. Yu, S.C. Tsang, Micelle-Hosted Palladium Nanoparticles Catalyze Citral Molecule Hydrogenation in Supercritical Carbon Dioxide, *Langmuir*, 20 (2004) 8537-8545.

[38] N. Ravasio, F. Zaccheria, M. Gargano, S. Recchia, A. Fusi, N. Poli, R. Psaro, Environmental friendly lubricants through selective hydrogenation of rapeseed oil over supported copper catalysts, *Applied Catalysis A: General*, 233 (2002) 1-6.

[39] K.-i. Shimizu, Y. Miyamoto, A. Satsuma, Size- and support-dependent silver cluster catalysis for chemoselective hydrogenation of nitroaromatics, *Journal of Catalysis*, 270 (2010) 86-94.

[40] R. Tao, S. Miao, Z. Liu, Y. Xie, B. Han, G. An, K. Ding, Pd nanoparticles immobilized on sepiolite by ionic liquids: efficient catalysts for hydrogenation of alkenes and Heck reactions, *Green Chemistry*, 11 (2009) 96-101.

[41] J.A. Anderson, L. Daza, J.L.G. Fierro, M.T. Rodrigo, Influence of preparation method on the characteristics of nickel/sepiolite catalysts, *Journal of the Chemical Society, Faraday Transactions*, 89 (1993) 3651-3657.

[42] A. Al-Ani, R. Gertisser, V. Zholobenko, Structural features and stability of Spanish sepiolite as a potential catalyst, *Applied Clay Science*, 162 (2018) 297-304.

[43] Y.T. Algoufi, U.G. Akpan, M. Asif, B.H. Hameed, One-pot synthesis of glycidol from glycerol and dimethyl carbonate over KF/sepiolite catalyst, *Applied Catalysis A: General*, 487 (2014) 181-188.

[44] N. Degirmenbasi, N. Boz, D.M. Kalyon, Biofuel production via transesterification using sepiolite-supported alkaline catalysts, *Applied Catalysis B: Environmental*, 150-151 (2014) 147-156.

[45] S. Liu, J. Zhu, M. Chen, W. Xin, Z. Yang, L. Kong, Hydrogen production via catalytic pyrolysis of biomass in a two-stage fixed bed reactor system, *International Journal of Hydrogen Energy*, 39 (2014) 13128-13135.

[46] A. Veses, M. Aznar, J.M. López, M.S. Callén, R. Murillo, T. García, Production of upgraded bio-oils by biomass catalytic pyrolysis in an auger reactor using low cost materials, *Fuel*, 141 (2015) 17-22.

[47] A. Corma, A. Mifsud, J. Perez Pariente, Influence of the procedure of nickel deposition on the textural and catalytic properties of nickel/sepiolite catalysts, *Industrial & Engineering Chemistry Research*, 27 (1988) 2044-2050.

[48] L. Laitao, L. Songjun, D. Gengfeng, L. Fengyi, Influence of samarium on the hydrogenation properties of supported nickel catalyst, *Reaction Kinetics and Catalysis Letters*, 75 (2002) 289-296.

[49] L. Luo, S. Li, Effect of transition metals on catalytic performance of Ru/sepiolite catalyst for methanation of carbon dioxide, *Journal of natural gas chemistry*, 13 (2004) 45-48.

[50] L. Luo, S. Li, Y. Ouyang, Effects of Promoters on a Ru/Sepiolite Catalyst for Carbon Dioxide Methanation, *Journal of Natural Gas Chemistry*, 12 (2003) 254-258.

[51] L. Luo, S. Li, Y. Zhu, The effects of yttrium on the hydrogenation performance and surface properties of a ruthenium-supported catalyst, *JOURNAL-SERBIAN CHEMICAL SOCIETY*, 70 (2005) 1419.

[52] J.A. Cecilia, E. Vilarrasa-García, C.L. Cavalcante, D.C.S. Azevedo, F. Franco, E. Rodríguez-Castellón, Evaluation of two fibrous clay minerals (sepiolite and palygorskite) for CO₂ Capture, *Journal of Environmental Chemical Engineering*, 6 (2018) 4573-4587.

[53] L. Liu, H. Chen, E. Shiko, X. Fan, Y. Zhou, G. Zhang, X. Luo, X. Hu, Low-cost DETA impregnation of acid-activated sepiolite for CO₂ capture, *Chemical Engineering Journal*, 353 (2018) 940-948.

[54] J. Ouyang, W. Gu, C. Zheng, H. Yang, X. Zhang, Y. Jin, J. Chen, J. Jiang, Polyethyleneimine (PEI) loaded MgO-SiO₂ nanofibers from sepiolite minerals for reusable CO₂ capture/release applications, *Applied Clay Science*, 152 (2018) 267-275.

[55] H.C. Bidsorkhi, H. Adelnia, N. Naderi, N. Moazeni, Z. Mohamad, Ethylene vinyl acetate copolymer nanocomposites based on (un)modified sepiolite: Flame retardancy, thermal, and mechanical properties, *Polymer Composites*, 38 (2017) 1302-1310.

[56] T. Perraki, A. Orfanoudaki, Study of raw and thermally treated sepiolite from the Mantoudi area, Euboea, Greece, *Journal of Thermal Analysis and Calorimetry*, 91 (2008) 589-593.

[57] S. Esconjauregui, M. Fouquet, B. Bayer, S. Eslava, S. Khachadorian, S. Hofmann, J. Robertson, Manipulation of the catalyst-support interactions for inducing nanotube forest growth, *Journal of Applied Physics*, 109 (2011) 044303-044303-044307.

[58] R. Shalvoy, P. Reucroft, B. Davis, Characterization of coprecipitated nickel on silica methanation catalysts by X-ray photoelectron spectroscopy, *Journal of Catalysis*, 56 (1979) 336-348.

[59] C.H. Hager, J. Hu, C. Muratore, A.A. Voevodin, R. Grandhi, The mechanisms of gross slip fretting wear on nickel oxide/Ti6Al4V mated surfaces, *Wear*, 268 (2010) 1195-1204.

[60] K.T. Ng, D.M. Hercules, Studies of nickel-tungsten-alumina catalysts by x-ray photoelectron spectroscopy, *The Journal of Physical Chemistry*, 80 (1976) 2094-2102.

- [61] C. Drouet, C. Laberty, J.L.G. Fierro, P. Alphonse, A. Rousset, X-ray photoelectron spectroscopic study of non-stoichiometric nickel and nickel-copper spinel manganites, *International Journal of Inorganic Materials*, 2 (2000) 419-426.
- [62] M. Ristova, J. Velevska, M. Ristov, Chemical bath deposition and electrochromic properties of NiOx films, *Solar Energy Materials and Solar Cells*, 71 (2002) 219-230.
- [63] F. Wang, L. Xu, W. Shi, Syngas production from CO₂ reforming with methane over core-shell Ni@SiO₂ catalysts, *Journal of CO₂ Utilization*, 16 (2016) 318-327.
- [64] Y. Wang, R. Wu, Y. Zhao, Effect of ZrO₂ promoter on structure and catalytic activity of the Ni/SiO₂ catalyst for CO methanation in hydrogen-rich gases, *Catalysis Today*, 158 (2010) 470-474.
- [65] Y.-H. Wang, H.-M. Liu, B.-Q. Xu, Durable Ni/MgO catalysts for CO₂ reforming of methane: Activity and metal-support interaction, *Journal of Molecular Catalysis A: Chemical*, 299 (2009) 44-52.
- [66] S. Sahebdehfar, M. Takht Ravanchi, Carbon dioxide utilization for methane production: A thermodynamic analysis, *Journal of Petroleum Science and Engineering*, 134 (2015) 14-22.
- [67] Q. Pan, J. Peng, T. Sun, D. Gao, S. Wang, S. Wang, CO₂ methanation on Ni/Ce_{0.5}Zr_{0.5}O₂ catalysts for the production of synthetic natural gas, *Fuel Processing Technology*, 123 (2014) 166-171.
- [68] P. Scherrer, Bestimmung der Größe und der inneren Struktur von Kolloidteilchen mittels Röntgenstrahlen, *Nachrichten von der Gesellschaft der Wissenschaften zu Göttingen, Mathematisch-Physikalische Klasse*, 1918 (1918) 98-100.
- [69] E. Drożdż, J. Wyrwa, M. Rękas, Influence of sintering temperature and aging on properties of cermet Ni/8YSZ materials obtained by citric method, *Ionics*, 19 (2013) 1733-1743.
- [70] P. Concepción, C. López, A. Martínez, V.F. Puentes, Characterization and catalytic properties of cobalt supported on delaminated ITQ-6 and ITQ-2 zeolites for the Fischer-Tropsch synthesis reaction, *Journal of Catalysis*, 228 (2004) 321-332.

[71] H. Zhang, B. Dai, X. Wang, W. Li, Y. Han, J. Gu, J. Zhang, Non-mercury catalytic acetylene hydrochlorination over bimetallic Au-Co (III)/SAC catalysts for vinyl chloride monomer production, *Green Chemistry*, 15 (2013) 829-836.

[72] Z.M. Cui, S.P. Jiang, C.M. Li, Highly dispersed MoO_x on carbon nanotube as support for high performance Pt catalyst towards methanol oxidation, *Chemical Communications*, 47 (2011) 8418-8420.

[73] Y.-G. Ko, W.Y. Lee, Effects of Nickel-Loading Method on the Water-Splitting Activity of a Layered NiO_x/Sr₄Ti₃O₁₀ Photocatalyst, *Catalysis Letters*, 83 (2002) 157-160.

[74] Z. Liu, J. Zhou, K. Cao, W. Yang, H. Gao, Y. Wang, H. Li, Highly dispersed nickel loaded on mesoporous silica: One-spot synthesis strategy and high performance as catalysts for methane reforming with carbon dioxide, *Applied Catalysis B: Environmental*, 125 (2012) 324-330.

[75] H.C. Wu, Y.C. Chang, J.H. Wu, J.H. Lin, I.K. Lin, C.S. Chen, 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) 4154-4163.

Capítulo 7

Catalizadores basados en óxidos de manganeso estructurados

7.1. Preámbulo

El Mn es uno de los elementos más abundantes en la corteza terrestre, siendo el segundo metal pesado más común, después del Fe [1-3]. En la corteza terrestre se encuentra en cuatro estados de oxidación Mn^{2+} , Mn^{3+} , Mn^{4+} y Mn^{7+} [2], dando lugar a más de 30 minerales de óxidos de manganeso [4]. Estos óxidos de manganeso presentan gran variedad de estructuras. Entre ellas, se encuentran la forma tipo túnel, correspondiente a los óxidos de Mn conocidos como tamices moleculares octaédricos (OMS, acrónimo del término en inglés *Octahedral Molecular Sieves*). También pueden aparecer en forma de láminas, dando lugar a las denominadas láminas octaédricas (OL, acrónimo del término en inglés *Octahedral Layers*). Los OMS y OL están formados por octaedros de óxidos de manganeso (MnO_6^{x-}). Si estos octaedros de MnO_6^{x-} se unen por sus aristas, se forman los OL; mientras que la unión por sus aristas y sus vértices, da lugar a los OMS. En ambas estructuras quedan libres huecos que están ocupados por iones de compensación, como por ejemplo K^+ , Na^+ y Mg^{2+} , y agua [5].

En el caso de los OMS, dependiendo del número de octaedros de MnO_6^{x-} que formen el túnel, se forman diferentes estructuras con canales de dimensiones definidas (Figura 7.1) [2, 5, 6]. La nomenclatura de estas estructuras ha sido estipulada por el autor Steven L. Suib como OMS-x donde x indica el orden en el que han sido descubiertas [6]. Entre estas estructuras destacan la todorokita (OMS-1) y la criptomelana (OMS-2). La todorokita está formada por túneles con tres octaedros de MnO_6^{x-} en cada lado (3×3) con un tamaño de poro de 6,9 Å, mientras que la criptomelana tiene un túnel de 2×2 dejando un tamaño de poro de 4,6 Å [5]. Por otro lado, dentro del grupo de los OL, se encuentran la birnesita y la buserita. La birnesita contiene una sola capa de moléculas de agua, que se corresponde con un espaciado interlamilar sobre los 7 Å. Por su parte, la buserita contiene dos capas de moléculas de agua, pudiendo llegar a aumentar la distancia interlamilar hasta 10 Å (Figura 7.2) [7]. Así pues, la buserita es el nombre que recibe la forma hidratada de la birnesita. Además, la birnesita también se ha obtenido en la forma deshidratada con distancias entre láminas de 5,5 Å (Figura 7.2) [8].

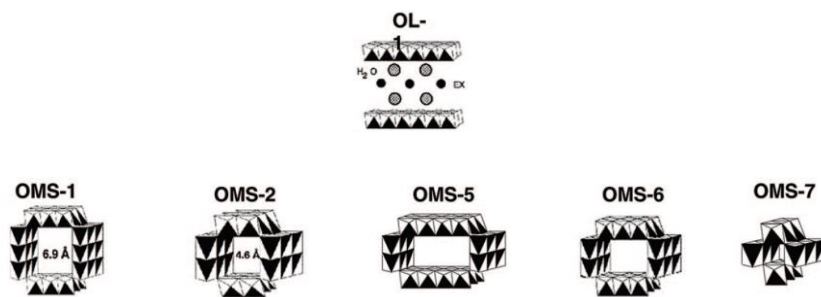


Figura 7.1. Estructuras laminares (OL) y de túnel (OMS) formadas por octaedros de óxido de Mn (MnO_6^{x-}) [6].

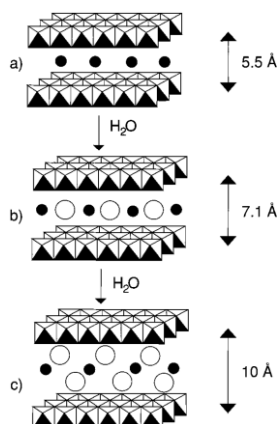


Figura 7.2. Estructura y distancia entre láminas de birnesita deshidratada (a), birnesita (b), buserita (c) [9].

Este tipo de materiales poseen propiedades como estructura porosa, capacidad de intercambio de los iones de compensación, propiedades ácidas, buena conductividad y valencia mixta de sus óxidos. Estas propiedades hacen de estos materiales una alternativa interesante para multitud de aplicaciones. Han sido empleados por su capacidad de adsorción y sus propiedades catalíticas en aplicaciones medioambientales, como el tratamiento de aguas (eliminación de metales pesados [10] y compuestos orgánicos [11-13]), la eliminación de compuestos orgánicos volátiles (VOCs, acrónimo del término en inglés *Volatile Organic Compounds*) [14] y la descomposición de ozono [15]. Por

otra parte, también se han realizado estudios sobre su utilización como sensores [16, 17], electrodos y baterías [18-20].

Además de estas aplicaciones, destaca su uso en el campo de la catálisis, ya que son materiales baratos, fáciles de sintetizar y respetuosos con el medio ambiente. Principalmente, estos materiales han sido empleados en reacciones de oxidación [21]. Los materiales OMS-1 y OMS-2 han sido aplicados en la oxidación de diferentes tipos de alcoholes (bencílicos, alílicos) con buenos resultados en la producción de compuestos carbonílicos (aldehídos, cetonas) [22, 23]. Además, también se han utilizado en la oxidación de agua [24], tolueno [25], ciclohexano y n-hexano [26].

Por otro lado, debido a que estos materiales poseen propiedades ácidas y básicas, pueden llegar a ser utilizados como catalizadores ácidos o básicos [27]. Además, la introducción de metales (Cu, Co, Ni, Fe, Ag, etc.) como iones de compensación de la estructura, permite modificar sus propiedades y obtener así materiales con interesantes propiedades catalíticas. Por ejemplo, se ha obtenido acetona y propileno a partir de isopropanol mediante el empleo de OMS-1 y OMS-2 dopados [27, 28]. La conversión de isopropanol para dar lugar a propileno y acetona requiere reacciones de deshidratación y deshidrogenación, las cuales ocurren en centros ácidos y básicos [27]. La conversión y la selectividad a ambos productos varían según el catión (Mg, Co, Ni, Cu, Zn) contenido en la estructura OMS-1 [27]. Por su parte, Chen *et al.* [28] determinaron que la actividad del material Cu-OMS-2 para la descomposición del 2-propanol era más elevada que con otros OMS-2 dopados, siendo el principal producto obtenido acetona. Estos autores no observaron la formación de propileno, siendo los únicos productos obtenidos acetona, CO₂ y agua. Por otro lado, este tipo de materiales dopados tienen también aplicación en otro tipo de reacciones, como la oxidación de CO con la adición de Co, Ag y Cu [29] y la descomposición de ozono cuando se introduce en el material Ce, Co y Fe [15].

En cuanto a la utilización de este tipo de materiales como catalizadores o soporte de catalizadores en la reacción de metanación de CO₂, no se han encontrado referencias. Sin embargo, sí han sido utilizados para la producción de olefinas ligeras a partir de CO₂ y CO. En concreto, Hu *et al.* [30] han empleado en su estudio catalizadores de Fe

soportado sobre K-OMS-2, utilizando dos tipos de disposición del Fe: superficial (SCI, de *surface coated iron*) y en red (FDI, *frame-work doped iron*). El comportamiento catalítico de estas dos disposiciones del Fe presenta diferencias en cuanto a conversión y selectividad, siendo la conversión de CO y CO₂ mayor en el caso de los catalizadores FDI, mientras que con los catalizadores SCI se obtiene una selectividad más alta hacia olefinas ligeras. Además, Jin *et al.* [31] reportan la utilización del material OMS-2 para la deshidrogenación de etano hacia etileno en presencia de CO₂, presentando esta opción como una forma de utilización de CO₂ para obtener compuestos orgánicos.

Por último, es importante resaltar que, aunque no se han encontrado referencias relacionadas con el uso de óxidos de manganeso estructurados para la metanación de CO₂, sí está descrito en bibliografía que el Mn presenta un efecto promotor sobre la actividad catalítica de ciertos materiales para esta reacción de metanación [32, 33]. Además, se han empleado formulaciones catalíticas que contienen Mn, junto con Ru y Ni, sobre Al₂O₃ para la metanación de CO₂ [34, 35].

De este modo, teniendo en cuenta el posible efecto promotor del Mn en la reacción de metanación de CO₂, así como el bajo coste, elevada disponibilidad del Mn y la fácil preparación de este tipo de estructuras con diferentes metales, se ha decidido estudiar esta familia de materiales como soporte de catalizadores y su aplicación en la reacción de metanación de CO₂. Para ello, se ha preparado la estructura OMS-1 o todorokita con Ni como metal de compensación de carga, evaluando y caracterizando los materiales intermedios formados durante el proceso de síntesis. La síntesis de todorokita se lleva a cabo en varias etapas (Figura 7.3). En primer lugar, se forma una estructura laminar mixta entre birnesita y buserita con Ni y Na, que se transforma, a continuación, mediante intercambio iónico en buserita. Esta buserita es, finalmente, convertida en todorokita mediante un tratamiento hidrotermal. Además, se utiliza como material de referencia una estructura tipo birnesita la cual ha sido sintetizada sin la incorporación de Ni.

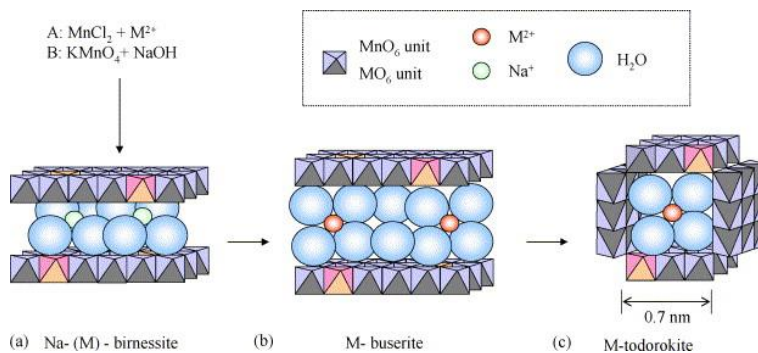


Figura 7.3. Etapas de la síntesis del material todorokita con un metal (M) [36].

Los catalizadores preparados y estudiados en este capítulo, así como la descripción de cada uno de ellos se recogen en la Tabla 7.1:

Tabla 7.1. Nomenclatura de los catalizadores basados en óxidos de manganeso estructurados, preparados por un procedimiento descrito en bibliografía [36] y con diferente contenido de Ni.

7Ni-Bus/Bir	Catalizador obtenido en una etapa intermedia de la síntesis de 15Ni-Tod (antes del intercambio iónico)
15Ni-Bus	Catalizador obtenido en una etapa intermedia de la síntesis de 15Ni-Tod (después del intercambio iónico)
15Ni-Tod	Catalizador de todorokita con Ni
Bir	Material de referencia, estructura laminar con Na en lugar de Ni

La referencia del catalizador puede aparecer con las letras C o R, indicando que el catalizador ha sido calcinado a 450 °C o reducido a la misma temperatura, respectivamente.

7.2. Comparación todorokita con materiales similares

En este apartado se compara el catalizador todorokita con Ni con los materiales obtenidos en etapas intermedias de su síntesis, atendiendo a sus propiedades fisicoquímicas y actividad catalítica en la metanación de CO₂. En concreto, se consideran los materiales resultantes antes (7Ni-Bus/Bir) y después (15Ni-Bus) de realizar la etapa de intercambio iónico con Ni. Además, se ha preparado un material de referencia de estructura laminar con Na en lugar de Ni (Bir).

7.2.1. Caracterización fisicoquímica

En la Figura 7.4 se muestran los difractogramas de rayos X de la todorokita con Ni (15Ni-Tod), así como los correspondientes a los materiales intermedios formados durante su síntesis (7Ni-Bus/Bir, 15Ni-Bus) y del material laminar sin Ni (Bir), utilizado como referencia. Como se puede ver, el material 15Ni-Tod ha sido preparado adecuadamente, ya que su difractograma presenta los picos característicos de la estructura todorokita ($2\theta=9,4^\circ$ y $18,8^\circ$). Además, atendiendo a los difractogramas de los materiales intermedios, se puede comprobar que, en primer lugar, se forma el material 7Ni-Bus/Bir, con estructura intermedia entre birnesita ($2\theta=12,5^\circ$ y $25,0^\circ$) y buserita ($2\theta=9,4^\circ$ y $18,8^\circ$). A continuación, tras el intercambio iónico, esta estructura se transforma en buserita ($2\theta=9,4^\circ$ y $18,8^\circ$), dando lugar al material 15Ni-Bus. Por su parte, el material de referencia Bir presenta solo picos de difracción característicos de la estructura birnesita ($2\theta=12,5^\circ$ y $25,0^\circ$) (Figura 7.4).

Los materiales 15Ni-Bus y Bir presentan picos de difracción característicos a bajos ángulos ($2\theta=9,4^\circ$ y $2\theta=12,5^\circ$), a partir de los cuales se pueden determinar las distancias interlaminares que presentan este tipo de materiales (9,4 Å y 7,1 Å, respectivamente). Los valores determinados son coherentes con la distancia interlaminares característica de las estructuras buserita y birnesita (10 y 7 Å, respectivamente [7]), lo que supone una nueva prueba de que los materiales aquí estudiados han sido sintetizados correctamente.

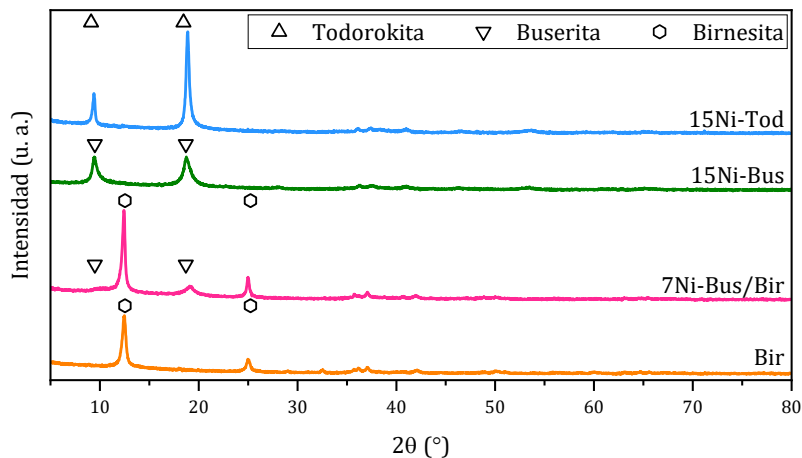


Figura 7.4. Difractogramas de rayos X de los catalizadores basados en óxidos de manganeso estructurados obtenidos en diferentes fases durante la síntesis de 15Ni-Tod (7Ni-Bus/Bir, 15Ni-Bus, 15Ni-Tod) y del material de referencia sin Ni (Bir).

Mediante DRX, se ha estudiado también la influencia que tienen la etapa de calcinación y posterior reducción sobre la todorokita. En la Figura 7.5 se muestran los difractogramas de rayos X correspondientes al material 15Ni-Tod calcinado y reducido a 450 °C. Como se puede ver, la estructura todorokita original desaparece, apareciendo nuevos picos de difracción correspondientes a diferentes fases de óxido de Ni y Mn: NiMnO_3 ($2\theta=24,8^\circ$, $33,8^\circ$ y $36,7^\circ$) y Mn_5O_8 ($2\theta=18,2^\circ$, $28,7^\circ$ y $31,7^\circ$). La fase NiMnO_3 ha sido detectada por otros autores cuando se introducen pequeñas cantidades de Mn en catalizadores de Ni soportado sobre alúmina, formándose, si se sigue aumentando la cantidad de Mn introducida, el óxido puro Mn_2O_3 [37]. En el caso del catalizador 15Ni-Tod calcinado, se observa la formación de la fase Mn_5O_8 , la cual también aparece durante la descomposición térmica a temperaturas en torno a los 450 °C de la pirolusita (un tipo de OMS) [38] y la manganita (MnOOH) [39].

Las fases detectadas tras la calcinación, NiMnO_3 y Mn_5O_8 , se transforman de nuevo durante la reducción a 450 °C, dando lugar a una fase cristalina de óxido de manganeso (II), MnO ($2\theta=35,2^\circ$, $40,8^\circ$ y $59,1^\circ$) (Figura 7.5). Además, junto a esta fase de Mn, se observan picos de

difracción correspondientes a Ni metálico ($2\theta=44,5^\circ$). La baja intensidad que presentan estos picos de difracción se atribuye al pequeño tamaño de cristal que presenta esta fase.

Las fases observadas tras la reducción del material 15Ni-Tod son las mismas independientemente de que el material haya sido calcinado o no (Figura 7.5). De este modo, las fases detectadas en el catalizador reducido sin previa calcinación son de nuevo MnO ($2\theta=35,2^\circ$, $40,8^\circ$ y $59,1^\circ$) y Ni metálico ($2\theta=44,5^\circ$). Sin embargo, si se calcula el tamaño de cristal de la fase MnO según la ecuación de Scherrer [40], se observa que este es mayor en la muestra que ha sido previamente calcinada. Concretamente, los valores son de 19,4 nm y 15,0 nm para las muestras calcinada y sin calcinar, respectivamente. El tamaño de cristal de Ni no se ha calculado por la baja intensidad que presentan sus picos de difracción. No obstante, se puede afirmar que esta fase presenta un tamaño muy pequeño, ya que los picos de difracción prácticamente no se distinguen.

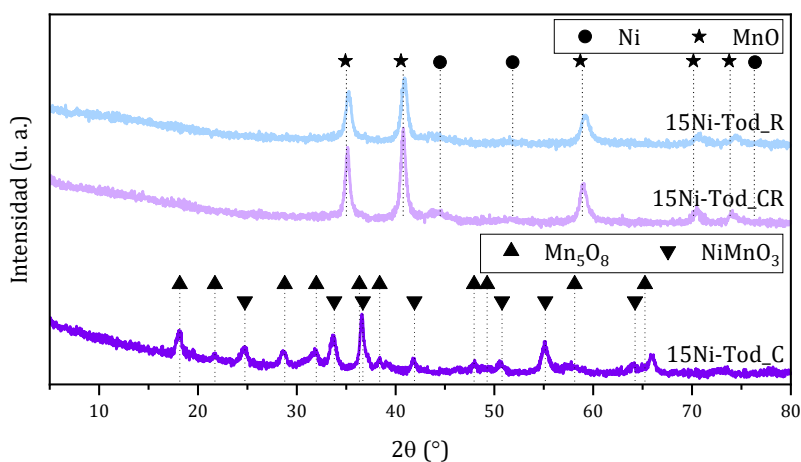


Figura 7.5. Difractogramas de rayos X del catalizador basado en el óxido de manganeso estructurado tipo todorokita calcinado (15Ni-Tod_C), calcinado y reducido (15Ni-Tod_CR) y solo reducido (15Ni-Tod_R).

Por otro lado, la superficie específica de estos materiales, determinada por adsorción-desorción de N_2 , presenta valores inferiores

a 50 m²/g (Tabla 7.2). Generalmente, los valores de área para los OMS se encuentran en el rango entre 50 y 250 m²/g [5], por lo que los valores obtenidos son bajos. El área que presentan este tipo de materiales depende notablemente del método de preparación utilizado [5], por lo que es coherente que todos los materiales tengan un área similar y que, además, los valores obtenidos estén próximos a los publicados por otros autores que siguen el mismo procedimiento de síntesis [36].

Tabla 7.2. . S_{BET} determinada por adsorción-desorción de N₂ de los catalizadores basados en óxidos de manganeso estructurados tal cual fueron sintetizados (15Ni-Bus, 15Ni-Tod), calcinados (15Ni-Tod_C) y del material de referencia sin Ni calcinado (Bir_C).

Catalizador	S _{BET} (m ² /g)
15Ni-Bus	41
15Ni-Tod	18
15Ni-Tod_C	26
Bir_C	28

Entre los catalizadores presentados en la Tabla 7.2 se puede ver que el material de mayor superficie específica es 15Ni-Bus (Tabla 7.2). También se observa que este material, utilizado como precursor del catalizador 15Ni-Tod, experimenta una disminución de área al transformarse en todorokita. Atkins *et al.* [41] obtienen también una todorokita con menor área que el precursor empleado. En concreto, utilizan un precursor tipo birnesita y, mediante un método de reflujo, obtienen que, tras 72 horas, la birnesita, con un área inicial de 103,7 m²/g, se transforma en todorokita, con 65,8 m²/g. Entre los resultados de S_{BET}, destaca también el hecho de que el material calcinado 15Ni-Tod presenta un área mayor que el material sin calcinar (Tabla 7.2). Algunos autores han observado también un aumento del área según aumenta la temperatura de calcinación en este tipo de materiales y lo atribuyen a que la pérdida de agua de la estructura deja sitios libres para la adsorción de N₂ [42, 43].

En cuanto a la composición química de los materiales intermedios de la síntesis del material 15Ni-Tod, se observa en la Tabla 7.3 como el

contenido de Ni aumenta sucesivamente conforme avanza la síntesis. En la primera etapa de la síntesis, el material 7Ni-Bus/Bir resultante tiene un porcentaje en peso de Ni en torno al 7,0 % en peso. Este valor aumenta hasta 14,2 % en peso tras la etapa de intercambio iónico en la que se obtiene el material 15Ni-Bus. Como se observa en la Tabla 7.3, el incremento en el contenido de Ni en estas etapas va acompañado de una disminución del porcentaje en peso de Na ya que, lo que ocurre en esta etapa, es que el Ni es intercambiado por el Na que se encuentra entre las láminas del material. Por su parte, el catalizador sin Ni utilizado como referencia (Bir), solo contiene Na como catión de compensación (Tabla 7.3). Por otro lado, el material 15Ni-Tod presenta valores de composición similares a los del catalizador 15Ni-Bus (Tabla 7.3). Si comparamos los valores del catalizador 15Ni-Tod con los valores del catalizador calcinado se comprueba que se produce un ligero aumento de los contenidos de Ni y Mn con la calcinación (Tabla 7.3). Este aumento tiene lugar porque la calcinación provoca la pérdida de agua y, por tanto, aumenta el porcentaje en peso del resto de elementos del material.

Tabla 7.3. Composición química determinada por ICP-OES de los catalizadores basados en óxidos de manganeso estructurados obtenidos en diferentes fases durante la síntesis de 15Ni-Tod_C (7Ni-Bus/Bir, 15Ni-Bus, 15Ni-Tod, 15Ni-Tod_C) y del material de referencia sin Ni (Bir).

Catalizador	Ni (% peso)	Mn (% peso)	Na (% peso)
7Ni-Bus/Bir	7,0	53,5	2,4
15Ni-Bus	14,2	50,4	-
15Ni-Tod	15,1	54,3	-
15Ni-Tod_C	16,6	57,1	-
Bir	-	57,5	6,1

La composición de estos materiales también ha sido evaluada a nivel de superficie mediante XPS. Para ello, se han tenido en cuenta las regiones Ni2p_{3/2} y Mn2p_{3/2} mostradas en la Figura 7.6. Esta composición química superficial ha sido calculada para el catalizador 15Ni-Tod antes y después de calcinar y se compara, en la Tabla 7.4, con

los valores obtenidos mediante ICP-OES. Como se puede ver, en el catalizador 15Ni-Tod el ratio atómico Ni/Mn en superficie, determinado por XPS, es mayor que en *bulk*, estimado mediante ICP-OES. Este resultado es indicativo de que el Ni incorporado se presenta, en gran parte, en superficie, lo que parece indicar una buena distribución superficial del Ni en este tipo de material. Además, comparando los valores de este catalizador antes y después de la calcinación, se comprueba que este tratamiento produce una disminución muy acusada del Ni en superficie. Este hecho podría deberse al proceso de aglomeración o sinterización del Ni cuando este es sometido a procesos de calcinación, y que va acompañado de un aumento en el tamaño de la partícula y, por consiguiente, de una disminución en su dispersión [44-46]. En la Tabla 7.4, también se observa que los valores determinados mediante ICP-OES son similares, independientemente de que el catalizador haya sido calcinado o no, lo cual es coherente con el hecho de que esta técnica proporciona valores del *bulk*.

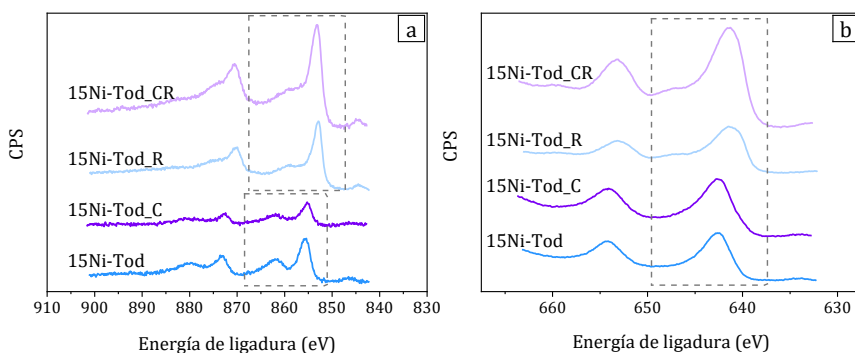


Figura 7.6. Región Ni2p (a) y Mn2p (b) de los espectros de XPS del catalizador basado en el óxido de manganeso estructurado tipo todorokita tal cual fue sintetizado (15Ni-Tod), calcinado (15Ni-Tod_C) y de los materiales anteriores reducidos (15Ni-Tod_R y 15Ni-Tod_CR).

Tabla 7.4. Composición química en *bulk* y en superficie determinada por ICP-OES y XPS, respectivamente, del catalizador basado en el óxido de manganeso estructurado tipo todorokita tal cual fue sintetizado (15Ni-Tod), calcinado (15Ni-Tod_C) y de los materiales anteriores reducidos (15Ni-Tod_R y 15Ni-Tod_CR).

Catalizador	Ratio atómico Ni/Mn en <i>bulk</i>	Ratio atómico Ni/Mn en superficie
15Ni-Tod	0,260	0,417
15Ni-Tod_C	0,271	0,165
15Ni-Tod_R	-	0,368
15Ni-Tod_CR	-	0,265

Además, también se han calculado los ratios atómicos Ni/Mn para los materiales reducidos a partir de los resultados de XPS (Tabla 7.4). El catalizador 15Ni-Tod se puede ver que experimenta una disminución en el ratio atómico superficial Ni/Mn, mientras que en el catalizador calcinado se produce un aumento del valor inicial cuando es reducido. Estos cambios en el ratio atómico superficial Ni/Mn indican que la reducción lleva asociada una cierta reestructuración en la superficie del catalizador. Esta observación es coherente con el hecho de que, con la reducción, tanto el Mn como el Ni se ven afectados, tal y como se ha comprobado mediante DRX. A pesar de esta reestructuración superficial tras la reducción, el catalizador 15Ni-Tod que no ha sido calcinado continúa siendo el que presenta mayor disponibilidad de Ni en superficie.

Por otro lado, mediante XPS, también es posible determinar el estado de oxidación medio (AOS, acrónimo del término en inglés *Average Oxidation State*) del Mn. Algunos autores relacionan este AOS con la diferencia de *binding energies* o energías de ligadura del doblete Mn3s [47-49]. En la región del Mn3s aparecen dos picos, uno más intenso que aparece a energía de ligadura más baja y otro de menor intensidad a mayor energía de ligadura. Cuando el estado de oxidación del Mn aumenta, el pico de menor energía de ligadura se desplaza hacia energías mayores y, por consiguiente, disminuye la separación entre los dos picos [47, 49].

En la Figura 7.7, se muestra el espectro de la región Mn3s del material 15Ni-Tod antes y después de la etapa de reducción.

Efectivamente, ambos materiales presentan diferente separación entre los dos picos, indicando diferencias en el AOS del Mn en ambos materiales. El material tras la reducción presenta una separación entre ambos picos de 6,2 eV, mientras que esta separación disminuye hasta 4,8 eV en el catalizador antes de la reducción. Por tanto, el Mn antes de reducir presenta mayor AOS que tras la reducción. Este resultado es coherente ya que, según bibliografía, la estructura todorokita suele contener Mn en varios estados de oxidación, dando lugar a un AOS entre +3 y +4 [5], mientras que el material 15Ni-Tod reducido presenta únicamente la fase MnO (Figura 7.5), la cual corresponde a un estado de oxidación del Mn de +2.

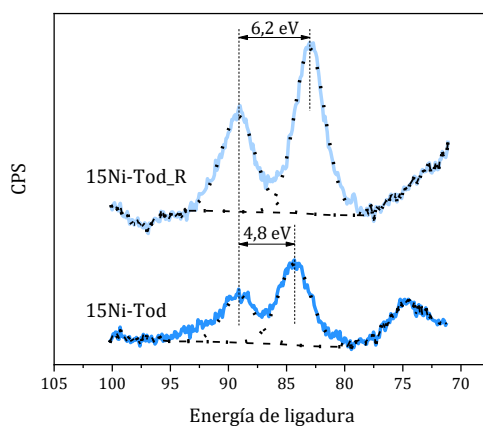


Figura 7.7. Región Mn3s de los espectros de XPS del catalizador basado en el óxido de manganeso estructurado tipo todorokita tal cual fue sintetizado (15Ni-Tod) y reducido (15Ni-Tod_R).

Beyreuther *et al.* [48] proponen la Ecuación 7.1 para calcular de forma aproximada el AOS del Mn a partir de la separación de energía de ligadura entre los dos picos de la región Mn3s. Utilizando esta fórmula, se obtiene para el catalizador 15Ni-Tod antes y después de la reducción un AOS de 3,6 y 1,8, respectivamente. De este modo, se confirma de nuevo que el Mn tras la reducción presenta un menor estado de oxidación. La fórmula empleada da un valor aproximado y parece estimar a la baja el estado de oxidación del Mn, ya que proporciona un valor de 1,8 para el material 15Ni-Tod reducido mientras que mediante

DRX se ha determinado que el Mn se encuentra como MnO y, por tanto, tendría un estado de oxidación de +2. En cuanto al AOS obtenido para el material antes de la reducción, el cual es de 3,6, es coherente con los datos disponibles en bibliografía, los cuales se encuentran entre 3,0 y 4,0 [5].

$$v_{Mn} = 9,67 - 1,27 \cdot \Delta E_{3s} \quad \text{Ecuación 7.1}$$

donde,

- v_{Mn} es la valencia del Mn, y
- ΔE_{3s} es la diferencia de energía de ligadura, expresada en eV, entre los dos picos del doblete Mn3s.

Por otra parte, la técnica de XPS ha sido empleada para el análisis de las especies de Ni presentes en el material 15Ni-Tod antes y después de la calcinación, así como los correspondientes materiales reducidos. Para ello, se han considerado las regiones Ni2p3/2 mostradas en la Figura 7.8. Comparando las regiones de los catalizadores antes y después de reducir, se observa como aparecen componentes a menor energía de ligadura tras la reducción, indicando que parte del Ni se ha reducido.

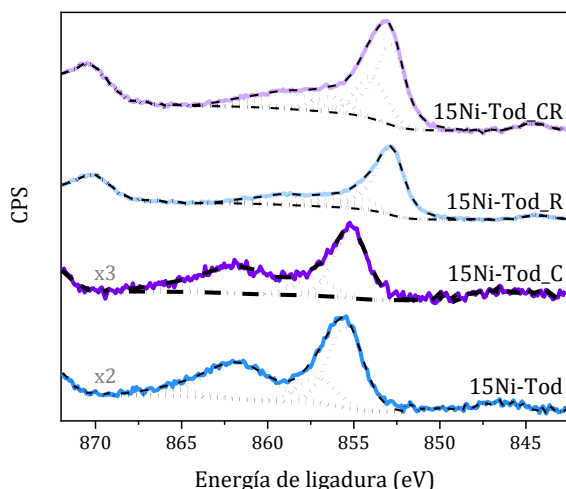


Figura 7.8. Región Ni2p_{3/2} de los espectros de XPS del catalizador basado en el óxido de manganeso estructurado tipo todorokita tal cual fue sintetizado (15Ni-Tod), calcinado (15Ni-Tod_C) y de los materiales anteriores reducidos (15Ni-Tod_R y 15Ni-Tod_CR).

La deconvolución de la región Ni2p3/2 permite evaluar la contribución de cada componente a la señal obtenida. En el caso de los catalizadores antes de reducir, la región Ni2p3/2 podría descomponerse en cuatro componentes: dos satélites y dos componentes principales en torno a 857,2 y 855,3 eV (Figura 7.8). La componente principal situada a mayor energía de ligadura (857,2 eV) está relacionada con la presencia de Ni₂O₃ [50, 51] o especies Ni²⁺-OH [52, 53]. Entre ellas, la atribución más probable de esta componente sería la de las especies Ni²⁺-OH ya que la región O1s de estos catalizadores puede ser descompuesta en dos componentes en torno a 531,2 y 530,0 eV, estando la primera relacionada con grupos hidroxilo y la segunda con la presencia de iones O²⁻ [52] (Figura 7.9). Además, hay que tener en cuenta que la síntesis de este material comienza en un medio muy básico por lo que la formación de Ni²⁺-OH parece bastante probable. Continuando con la deconvolución de la región Ni2p3/2, la componente que aparece a menor energía de ligadura (855,3 eV) se atribuye a Ni en forma de NiO [50-53].

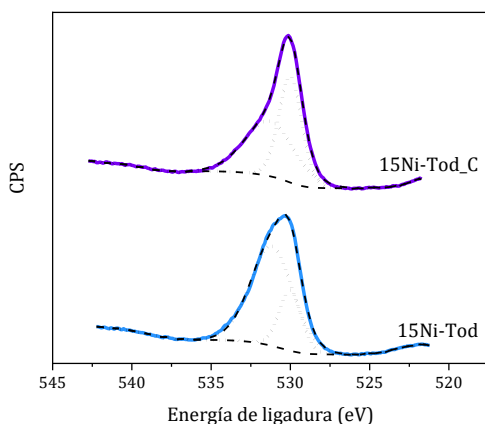
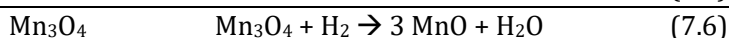
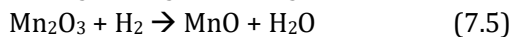
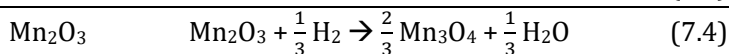
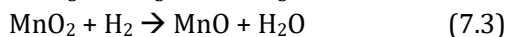
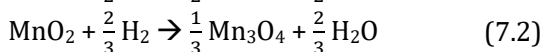
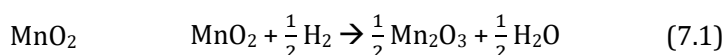


Figura 7.9. Región O1s de los espectros de XPS del catalizador basado en el óxido de manganeso estructurado tipo todorokita tal cual fue sintetizado (15Ni-Tod) y calcinado (15Ni-Tod_C).

En cuanto a la región Ni2p3/2 de estos mismos catalizadores tras la reducción, esta puede ser descompuesta en cinco componentes: dos de ellas (satélite y componente principal) relacionadas con el Ni que queda sin reducir y las correspondientes al Ni reducido (dos satélites y

componente principal) (Figura 7.8). La componente principal del Ni que queda sin reducir se sitúa en torno a 854,2 eV. Este valor es menor que el obtenido para las muestras antes de reducir, ya que el óxido de níquel es parcialmente reducido tal y como muestra el desplazamiento de esta componente a energías de ligadura menores. En cuanto a las componentes del Ni reducido, aquellas que aparecen a energía de ligadura mayores corresponden a los satélites situados en torno a 6 y 3,7 eV en energías de ligadura mayores respecto a la componente principal del Ni metálico [54], que en este caso sería la situada a 852,8 eV [51, 53, 55]. La contribución de esta componente de Ni reducido, tal y como se observa en la Figura 7.8, es más importante en el caso del catalizador que no ha sido calcinado previamente. De este modo, mediante XPS se comprueba que el catalizador 15Ni-Tod sin calcinar y tras la reducción no solo contiene más Ni en superficie (Tabla 7.4), sino que además contiene una mayor proporción de Ni reducido (Figura 7.8).

Para estudiar más en detalle la reducibilidad de estas muestras, se ha recurrido a la técnica de TPR. Los perfiles de TPR registrados se recogen en la Figura 7.10. Para la interpretación de estos resultados hay que tener en cuenta una serie de consideraciones previas. En primer lugar, es necesario considerar las diferentes reacciones de reducción que puede sufrir el Mn. Entre ellas, destacan las siguientes:



Es decir, cada óxido de Mn puede ser reducido directamente a MnO o a través de algún óxido de Mn con estado de oxidación intermedio. Teniendo en cuenta las relaciones estequiométricas de $\text{H}_2:\text{Mn}_x\text{O}_y$ de las anteriores reacciones y que el área encerrada por los picos del perfil de

TPR está relacionado con el H_2 consumido, se podrían identificar los diferentes procesos de reducción que tienen lugar en la muestra. De este modo, si la reducción de MnO_2 a MnO tiene lugar a través de la ruta $MnO_2 \rightarrow Mn_2O_3 \rightarrow MnO$, se observarían dos contribuciones en el perfil de TPR cuya relación entre áreas sea de 1:1. Sin embargo, si la reducción de MnO_2 a MnO se produce según la vía $MnO_2 \rightarrow Mn_3O_4 \rightarrow MnO$, la relación entre áreas de las componentes correspondientes a los pasos primero y segundo será de 2:1. Zhang *et al.* [56] mencionan esta relación de áreas según el intermedio formado. Además, observan para las diferentes muestras de MnO_2 que emplean que, si el intermedio es Mn_2O_3 , aparecen dos componentes prácticamente superpuestas sobre los 270-290 y 285-320 °C. Sin embargo, cuando el intermedio de la reducción es Mn_3O_4 , se observa en el perfil de TPR un pico en torno a los 300 °C y otro ancho en torno a 400 °C.

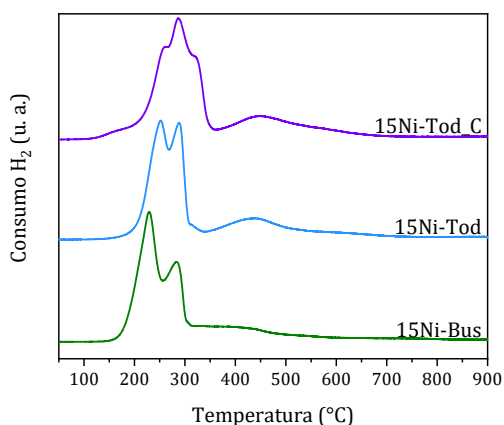


Figura 7.10. Perfiles de TPR de los catalizadores basados en óxidos de manganeso estructurados obtenidos en diferentes fases durante la síntesis de 15Ni-Tod_C (15Ni-Bus, 15Ni-Tod, 15Ni-Tod_C).

Además, para el análisis de estos perfiles de TPR, también hay que tener presente que el Mn presenta varios estados de oxidación en este tipo de muestras y que, aparte de Mn, contienen Ni que también tendrá influencia sobre el perfil de TPR obtenido. De este modo, los perfiles de TPR de estas muestras (Figura 7.10) son resultado de la superposición de las contribuciones de las diferentes rutas de reducción del Mn, así

como de la reducción del Mn en diferentes estados de oxidación y del Ni, lo que dificulta la interpretación de estos resultados de TPR.

Teniendo en cuenta las anteriores consideraciones, se ha realizado la deconvolución de los TPR mostrados en la Figura 7.10 con objeto de identificar los cambios sufridos por el Ni y el Mn en estas muestras. En primer lugar, el perfil del material 15Ni-Tod presenta tres componentes en torno a 250, 290 y 440 °C. La deconvolución de este perfil en dos picos de igual área y FWHM y un tercer pico se muestran en la Figura 7.11 y los resultados de esta deconvolución en la Tabla 7.5.

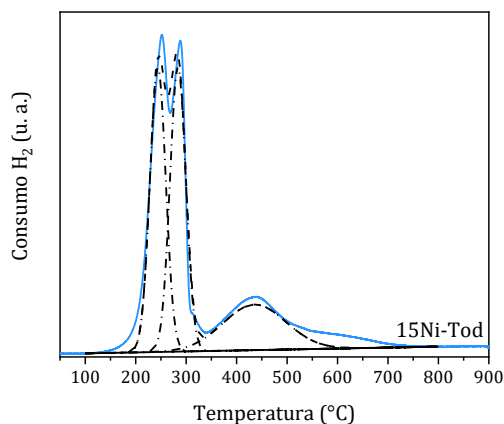


Figura 7.11. Perfil de TPR deconvolucionado del catalizador basado en el óxido de manganeso estructurado tipo todorokita tal cual fue sintetizado (15Ni-Tod). Los parámetros de la deconvolución se muestran en la Tabla 7.5.

Tabla 7.5. Parámetros de la deconvolución mostrada en la Figura 7.11 del perfil de TPR del catalizador basado en el óxido de manganeso estructurado tipo todorokita tal cual fue sintetizado (15Ni-Tod).

Temperatura (°C)	Porcentaje área (%)	Consumo H ₂ (mL/g)	Reducción
244	38	94	MnO ₂ → Mn ₂ O ₃
284	38	94	Mn ₂ O ₃ → MnO
435	24	60	NiO → Ni

Tal y como se observa, la suma de estas tres contribuciones se asemeja al perfil de TPR obtenido. Los picos a menores temperaturas (244 y 284 °C) estarían relacionados con la oxidación del Mn en dos etapas ($\text{MnO}_2 \rightarrow \text{Mn}_2\text{O}_3 \rightarrow \text{MnO}$). Estos dos picos se han asignado a estos procesos porque el consumo de H_2 de ambos es el mismo. Por su parte, el tercer pico a mayor temperatura (435 °C) estaría relacionado con la reducción del Ni. Además, teniendo en cuenta el consumo de H_2 total y el porcentaje de área de cada pico (Tabla 7.5), se puede calcular el H_2 consumido asociado a cada pico y, con este, el contenido de Mn y Ni de la muestra. Estos cálculos dan que el material 15Ni-Tod contiene un 46 % de Mn y un 16 % de Ni, dando valores relativamente próximos a los obtenidos mediante ICP-OES (54,3% y 15,1 %) (Tabla 7.3).

Por otra parte, comparando los perfiles de TPR del material 15Ni-Tod sin calcinar y calcinado, se puede comprobar que el proceso de calcinación afecta a la reducibilidad del material. Como se observa en la Figura 7.10, el perfil de TPR del catalizador 15Ni-Tod se encuentra desplazado hacia temperaturas menores si se compara con el perfil correspondiente al material calcinado. En bibliografía se pueden encontrar múltiples ejemplos en los que se evidencia que la temperatura de calcinación tiene una influencia sobre la reducibilidad de las especies del material. Generalmente, un aumento en la temperatura de calcinación suele ir acompañado con un desplazamiento del perfil de TPR hacia temperaturas mayores [57, 58].

En cuanto al perfil del material 15Ni-Bus, este presenta tres máximos en torno a 230, 283 y 380 °C. Comparando este perfil con el del catalizador 15Ni-Tod se puede ver que el material 15Ni-Bus se reduce con mayor facilidad, ya que su perfil se encuentra desplazado hacia temperaturas menores. El ajuste de este perfil utilizando cinco componentes se muestra en la Figura 7.12 y los resultados de la deconvolución en la Tabla 7.6. Para el ajuste se ha fijado que los cuatro picos a menor temperatura tengan el mismo FWHM y que la relación de áreas entre dos de ellos sea de 1:1 y entre los otros dos de 2:1. De este modo, los picos a 200 y 260 °C, con igual área y, por tanto, idéntico consumo de H_2 , estarían relacionados con la reducción de MnO_2 a través de Mn_2O_3 , mientras que los picos a 229 y 284 °C, con relación entre sus áreas de 2:1, corresponderían a la reducción de MnO_2 a través de Mn_3O_4 . Finalmente, la contribución en torno a los 384 °C representaría la

reducción del Ni. Teniendo en cuenta el consumo de H₂ total y la contribución de cada pico (Tabla 7.6), se obtienen porcentajes en peso de Mn, calculado a partir de los picos a 200 y 229 °C, y de Ni de 46 y 15 %, respectivamente. Estos valores de nuevo son comparables a los obtenidos mediante ICP-OES (50,4 y 14,2 %, respectivamente) (Tabla 7.3).

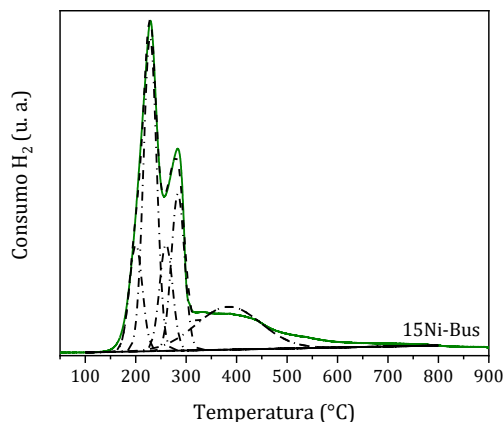


Figura 7.12. Perfil de TPR deconvolucionado del catalizador basado en el óxido de manganeso estructurado tipo buserita tal cual fue sintetizado (15Ni-Bus). Los parámetros de la deconvolución se muestran en la Tabla 7.6.

Tabla 7.6. Parámetros de la deconvolución mostrada en la Figura 7.12 del perfil de TPR del catalizador basado en el óxido de manganeso estructurado tipo buserita tal cual fue sintetizado (15Ni-Bus).

Temperatura (°C)	Porcentaje área (%)	Consumo H ₂ (mL/g)	Reducción
200	12	29	MnO ₂ →Mn ₂ O ₃
229	35	85	MnO ₂ →Mn ₃ O ₄
260	12	29	Mn ₂ O ₃ →MnO
284	18	43	Mn ₃ O ₄ →MnO
384	24	58	NiO→Ni

Por último, el catalizador 15Ni-Tod ha sido estudiado utilizando microscopia electrónica. Mediante FESEM, se observa como el catalizador 15Ni-Tod presenta forma de placas (Figura 7.13(a)).

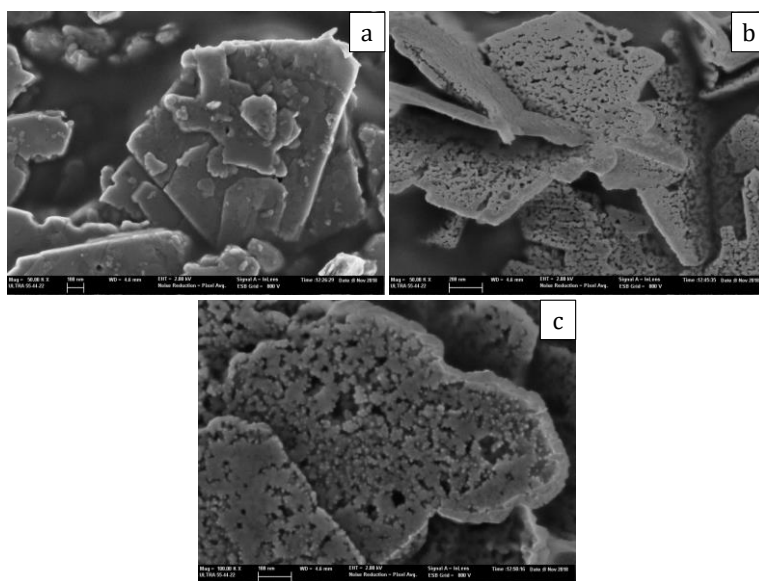


Figura 7.13. Imágenes obtenidas mediante FESEM del catalizador basado en el óxido de manganeso estructurado tipo todorokita tal cual fue sintetizado (15Ni-Tod) (a) y reducido (15Ni-Tod_R) (b y c).

Esta morfología para este tipo de material ha sido ya descrita por otros autores. Concretamente, Byles *et al.* [59] describen como, aumentando el tiempo y la temperatura del tratamiento hidrotérmal, las placas se transforman en fibras. En nuestro caso, tras la etapa de reducción a 450 °C, la muestra conserva la estructura de placas (Figura 7.13(b)). Sin embargo, se puede ver la formación de pequeños poros que no están presentes en el catalizador sin reducir. A mayores aumentos (Figura 7.13(c)), se puede comprobar como en los bordes de estos poros aparecen pequeñas partículas más brillantes.

Estas partículas en los bordes de los poros creados por el proceso de reducción también han sido observadas por HR-TEM (Figura 7.14(a)). A mayores aumentos (Figura 7.14(b)), es posible distinguir los planos

cristalográficos de una de estas partículas. La distancia entre los planos de esta partícula es de 0,20 nm, que es el valor correspondiente al espaciado entre los planos (1 1 1) del Ni metálico con estructura cúbica centrada en las caras o FCC, acrónimo del término en inglés *Face Centered Cubic* [60, 61]. Por tanto, se podría afirmar que estas partículas corresponden a Ni reducido y presentan un tamaño en torno a 5 nm.

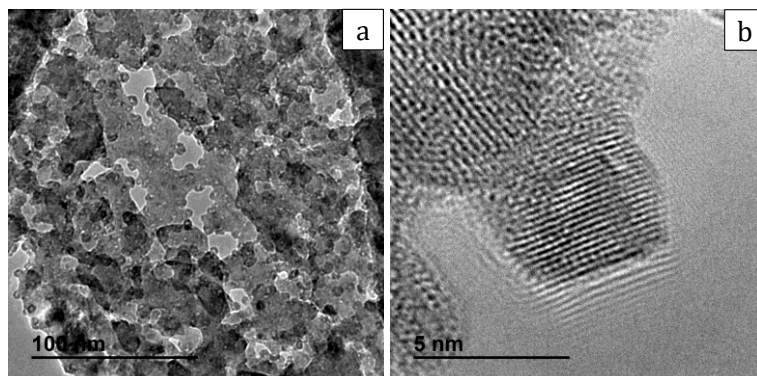


Figura 7.14. Imágenes obtenidas mediante HR-TEM del catalizador basado en el óxido de manganeso estructurado tipo todorokita reducido (15Ni-Tod_R) (a y b).

7.2.2. Actividad catalítica

Los resultados de actividad catalítica para los catalizadores estudiados en este capítulo se muestran en la Figura 7.15. En primer lugar, destaca el hecho de que la estructura que no contiene Ni, Bir, no presenta actividad catalítica en la metanación de CO_2 (Figura 7.15(a)). De este modo, se comprueba que la incorporación de Ni a este tipo de materiales es imprescindible para obtener materiales activos en reacción. Además, se observa que para el resto de catalizadores la conversión de CO_2 aumenta con la temperatura de reacción hasta alcanzar valores de equilibrio. La utilización de los materiales 15Ni-Bus y 15Ni-Tod sin calcinar permite obtener valores de conversión de CO_2 prácticamente idénticos, mientras que, con el material calcinado 15Ni-Tod, se consiguen conversiones de CO_2 menores. En concreto a 300 °C, la diferencia de conversión de CO_2 entre el material 15Ni-Tod sin calcinar y el calcinado alcanza los 12 puntos.

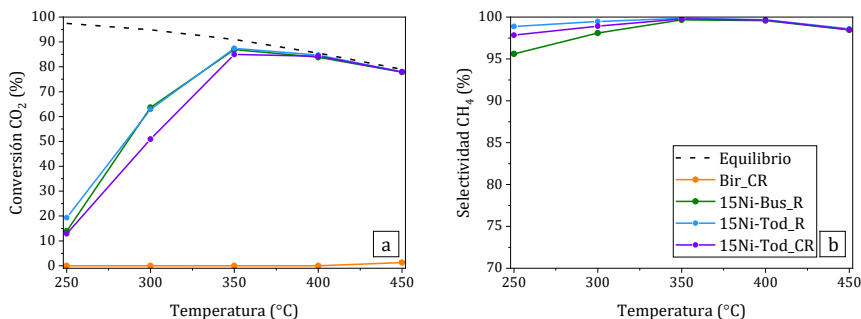


Figura 7.15. Conversión de CO₂ (a) y selectividad a CH₄ (b) en función de la temperatura de reacción de los catalizadores basados en óxidos de manganeso estructurados obtenidos en diferentes fases durante la síntesis de 15Ni-Tod_C reducidos (15Ni-Bus_R, 15Ni-Tod_R, 15Ni-Tod_CR) y del material de referencia sin Ni calcinado y reducido (Bir_CR). Condiciones de reacción: 250-450 °C, presión atmosférica y 36000 mL/(g_{cat}·h). Datos equilibrio: [62].

Sobre la selectividad a CH₄ (Figura 7.15(b)), cabe destacar que en todos los casos se alcanzan valores altos, superiores al 95 %. Aunque las diferencias entre los valores obtenidos con los distintos catalizadores son pequeñas, inferiores al 5 %, cabe resaltar que el material con el que se obtienen valores de selectividad a CH₄ más elevados es con el catalizador 15Ni-Tod sin calcinar. A la temperatura de reacción más baja, 250 °C, las diferencias de selectividad a CH₄ se incrementan. A esta temperatura se han detectado pequeñas cantidades de CO y C₂H₆, con una producción máxima a 250 °C con el catalizador 15Ni-Bus (3,4 y 1,0 %, respectivamente), lo que explicaría la menor selectividad a CH₄ que presenta este catalizador. También se puede observar que los tres catalizadores presentan un descenso de la selectividad a CH₄ a temperaturas de reacción elevadas (400-450 °C). Este descenso se podría explicar porque con el aumento de temperatura se estaría favoreciendo la reacción RWGS, lo que incrementaría la producción de CO [62].

La mayor actividad del catalizador 15Ni-Tod sin calcinar frente al material calcinado se atribuye a la mayor reducibilidad observada para esta muestra mediante TPR (Figura 7.10) y, sobre todo, a la mayor disponibilidad de Ni en superficie, determinada por XPS (Tabla 7.4). Concretamente, el catalizador 15Ni-Tod sin calcinar y tras la reducción

presenta un ratio atómico en superficie Ni/Mn de 0,368, mientras que este valor baja hasta 0,265 en el caso del material calcinado y reducido. En cuanto a los catalizadores 15Ni-Tod sin calcinar y 15Ni-Bus, estos presentan valores muy similares en cuanto a conversión de CO₂ y selectividad a CH₄, observándose solo pequeñas diferencias a 250 °C.

En general, todos los materiales presentan una buena actividad para la reacción de metanación de CO₂. Su buen comportamiento estaría relacionado con que la presencia de Mn podría aumentar la adsorción de CO₂. La adición de Mn a catalizadores de Ni soportado sobre Al₂O₃ produce un aumento en la cantidad de CO₂ adsorbida [32], incrementándose el número de centros básicos de fortaleza media. Este tipo de centros tiene un efecto promotor sobre la reacción de metanación de CO₂ [63]. Teniendo en cuenta el posible efecto promotor del soporte empleado en el catalizador 15Ni-Tod sin calcinar y su elevada disponibilidad de Ni reducido en superficie, determinada en el presente trabajo, se podría explicar la elevada actividad que presenta este catalizador.

7.3. Conclusiones

Se han estudiado las propiedades fisicoquímicas y catalíticas de catalizadores de Ni soportados en óxidos de manganeso con estructura tipo tamiz molecular y laminar. Las principales conclusiones que se han alcanzado se enumeran a continuación:

- Los materiales preparados se caracterizan por tener un área específica baja (< 50 m²/g). La reducción de estos materiales repercute en el estado de oxidación del Mn y del Ni. La calcinación de la todorokita con Ni provoca una disminución del ratio Ni/Mn en superficie y del grado de reducción del Ni.
- La incorporación de Ni a este tipo de estructuras es imprescindible para dotar al material de actividad catalítica en la metanación de CO₂. Con los catalizadores de estructura todorokita y buserita se obtiene una conversión de CO₂ similar, mientras que con el primero se obtiene una mayor selectividad a CH₄. En cuanto al catalizador todorokita con Ni calcinado,

presenta una actividad catalítica inferior al correspondiente material sin calcinar.

- El catalizador todorokita con Ni sin calcinar es el material que presenta mayor actividad catalítica entre los considerados en este capítulo. Su buen comportamiento se justifica por la elevada disponibilidad de Ni metálico en superficie, así como al posible efecto promotor del Mn en la activación del CO₂.

7.4. Referencias

- [1] Royal Society of Chemistry. <http://www.rsc.org/periodic-table/element/25/manganese> (05/02/2019).
- [2] V. Kuleshov, *Isotope Geochemistry: The Origin and Formation of Manganese Rocks and Ores*, Elsevier 2017.
- [3] K.K. Turekian, K.H. Wedepohl, Distribution of the elements in some major units of the earth's crust, *Geological Society of America Bulletin*, 72 (1961) 175-192.
- [4] J.E. Post, Manganese oxide minerals: Crystal structures and economic and environmental significance, *Proceedings of the National Academy of Sciences*, 96 (1999) 3447-3454.
- [5] S.L. Suib, Structure, porosity, and redox in porous manganese oxide octahedral layer and molecular sieve materials, *Journal of Materials Chemistry*, 18 (2008) 1623-1631.
- [6] S.L. Suib, Porous Manganese Oxide Octahedral Molecular Sieves and Octahedral Layered Materials, *Accounts of Chemical Research*, 41 (2008) 479-487.
- [7] D. Golden, J. Dixon, C. Chen, Ion exchange, thermal transformations, and oxidizing properties of birnessite, *Clays and Clay Minerals*, 34 (1986) 511-520.
- [8] S. Ching, S.M. Hughes, T.P. Gray, E.J. Welch, Manganese oxide thin films prepared by nonaqueous sol-gel processing: preferential formation of birnessite, *Microporous and Mesoporous Materials*, 76 (2004) 41-49.

[9] B.J. Aronson, A.K. Kinser, S. Passerini, W.H. Smyrl, A. Stein, Synthesis, Characterization, and Electrochemical Properties of Magnesium Birnessite and Zinc Chalcophanite Prepared by a Low-Temperature Route, *Chemistry of Materials*, 11 (1999) 949-957.

[10] M. Hua, S. Zhang, B. Pan, W. Zhang, L. Lv, Q. Zhang, Heavy metal removal from water/wastewater by nanosized metal oxides: A review, *Journal of Hazardous Materials*, 211-212 (2012) 317-331.

[11] H. Chen, J. He, Facile Synthesis of Monodisperse Manganese Oxide Nanostructures and Their Application in Water Treatment, *The Journal of Physical Chemistry C*, 112 (2008) 17540-17545.

[12] B. Hu, C.-h. Chen, S.J. Frueh, L. Jin, R. Joesten, S.L. Suib, Removal of Aqueous Phenol by Adsorption and Oxidation with Doped Hydrophobic Cryptomelane-Type Manganese Oxide (K-OMS-2) Nanofibers, *The Journal of Physical Chemistry C*, 114 (2010) 9835-9844.

[13] J. Lahann, Nanomaterials clean up, *Nature Nanotechnology*, 3 (2008) 320.

[14] A.K. Sinha, K. Suzuki, M. Takahara, H. Azuma, T. Nonaka, N. Suzuki, N. Takahashi, Preparation and Characterization of Mesostructured γ -Manganese Oxide and Its Application to VOCs Elimination, *The Journal of Physical Chemistry C*, 112 (2008) 16028-16035.

[15] J. Ma, C. Wang, H. He, Transition metal doped cryptomelane-type manganese oxide catalysts for ozone decomposition, *Applied Catalysis B: Environmental*, 201 (2017) 503-510.

[16] X. Cui, G. Liu, Y. Lin, Amperometric biosensors based on carbon paste electrodes modified with nanostructured mixed-valence manganese oxides and glucose oxidase, *Nanomedicine: Nanotechnology, Biology and Medicine*, 1 (2005) 130-135.

[17] Y. Lin, X. Cui, L. Li, Low-potential amperometric determination of hydrogen peroxide with a carbon paste electrode modified with nanostructured cryptomelane-type manganese oxides, *Electrochemistry Communications*, 7 (2005) 166-172.

[18] F. Cheng, J. Zhao, W. Song, C. Li, H. Ma, J. Chen, P. Shen, Facile Controlled Synthesis of MnO₂ Nanostructures of Novel Shapes and Their Application in Batteries, *Inorganic Chemistry*, 45 (2006) 2038-2044.

[19] T.T. Truong, Y. Liu, Y. Ren, L. Trahey, Y. Sun, Morphological and Crystalline Evolution of Nanostructured MnO₂ and Its Application in Lithium–Air Batteries, *ACS Nano*, 6 (2012) 8067-8077.

[20] X. Zhang, X. Sun, H. Zhang, C. Li, Y. Ma, Comparative performance of birnessite-type MnO₂ nanoplates and octahedral molecular sieve (OMS-5) nanobelts of manganese dioxide as electrode materials for supercapacitor application, *Electrochimica Acta*, 132 (2014) 315-322.

[21] J. Luo, Q. Zhang, J. Garcia-Martinez, S.L. Suib, Adsorptive and Acidic Properties, Reversible Lattice Oxygen Evolution, and Catalytic Mechanism of Cryptomelane-Type Manganese Oxides as Oxidation Catalysts, *Journal of the American Chemical Society*, 130 (2008) 3198-3207.

[22] J. Liu, J. Cai, Y.-C. Son, Q. Gao, S.L. Suib, M. Aindow, Magnesium Manganese Oxide Nanoribbons: Synthesis, Characterization, and Catalytic Application, *The Journal of Physical Chemistry B*, 106 (2002) 9761-9768.

[23] Y.C. Son, V.D. Makwana, A.R. Howell, S.L. Suib, Efficient, catalytic, aerobic oxidation of alcohols with octahedral molecular sieves, *Angewandte Chemie International Edition*, 40 (2001) 4280-4283.

[24] A. Iyer, J. Del-Pilar, C.K. King'onde, E. Kissel, H.F. Garces, H. Huang, A.M. El-Sawy, P.K. Dutta, S.L. Suib, Water Oxidation Catalysis using Amorphous Manganese Oxides, Octahedral Molecular Sieves (OMS-2), and Octahedral Layered (OL-1) Manganese Oxide Structures, *The Journal of Physical Chemistry C*, 116 (2012) 6474-6483.

[25] H. Sun, S. Chen, P. Wang, X. Quan, Catalytic oxidation of toluene over manganese oxide octahedral molecular sieves (OMS-2) synthesized by different methods, *Chemical Engineering Journal*, 178 (2011) 191-196.

[26] Z.-R. Tian, W. Tong, J.-Y. Wang, N.-G. Duan, V.V. Krishnan, S.L. Suib, Manganese Oxide Mesoporous Structures: Mixed-Valent Semiconducting Catalysts, *Science*, 276 (1997) 926-930.

[27] C.-l. O'young, R.A. Sawicki, Y.-F. Shen, S.L. Suib, Manganese oxide octahedral molecular sieve as acid-base catalyst, Google Patents, 1996.

[28] X. Chen, Y.-F. Shen, S.L. Suib, C.L. O'Young, Catalytic Decomposition of 2-Propanol over Different Metal-Cation-Doped OMS-2 Materials, *Journal of Catalysis*, 197 (2001) 292-302.

[29] G.G. Xia, Y.G. Yin, W.S. Willis, J.Y. Wang, S.L. Suib, Efficient Stable Catalysts for Low Temperature Carbon Monoxide Oxidation, *Journal of Catalysis*, 185 (1999) 91-105.

[30] B. Hu, S. Frueh, H.F. Garces, L. Zhang, M. Aindow, C. Brooks, E. Kreidler, S.L. Suib, Selective hydrogenation of CO₂ and CO to useful light olefins over octahedral molecular sieve manganese oxide supported iron catalysts, *Applied Catalysis B: Environmental*, 132-133 (2013) 54-61.

[31] L. Jin, J. Reutenauer, N. Opembe, M. Lai, D.J. Martenak, S. Han, S.L. Suib, Studies on dehydrogenation of ethane in the presence of CO₂ over octahedral molecular sieve (OMS-2) catalysts, *ChemCatChem*, 1 (2009) 441-444.

[32] K. Zhao, Z. Li, L. Bian, CO₂ methanation and co-methanation of CO and CO₂ over Mn-promoted Ni/Al₂O₃ catalysts, *Frontiers of Chemical Science and Engineering*, 10 (2016) 273-280.

[33] X.-q. Gao, Y.-z. Wang, H.-t. Li, Y.-x. Zhao, Effect of Manganese Promoter on the Catalytic Performance of Ni/ γ -Al₂O₃ Catalyst for CO₂ Methanation [J], *Journal of Molecular Catalysis*, 1 (2011) 008.

[34] S. Toemen, W.A.W. Abu Bakar, R. Ali, Effect of ceria and strontia over Ru/Mn/Al₂O₃ catalyst: Catalytic methanation, physicochemical and mechanistic studies, *Journal of CO₂ Utilization*, 13 (2016) 38-49.

[35] W.A. Wan Abu Bakar, R. Ali, N.S. Mohammad, The effect of noble metals on catalytic methanation reaction over supported Mn/Ni oxide based catalysts, *Arabian Journal of Chemistry*, 8 (2015) 632-643.

[36] A. Onda, S. Hara, K. Kajiyoshi, K. Yanagisawa, Synthesis of manganese oxide octahedral molecular sieves containing cobalt, nickel, or magnesium, and the catalytic properties for hydration of acrylonitrile, *Applied Catalysis A: General*, 321 (2007) 71-78.

[37] M. Koike, C. Ishikawa, D. Li, L. Wang, Y. Nakagawa, K. Tomishige, Catalytic performance of manganese-promoted nickel catalysts for the steam reforming of tar from biomass pyrolysis to synthesis gas, *Fuel*, 103 (2013) 122-129.

[38] C. Vignaud, F. Farges, M. Menu, Heating effect on manganese oxihydroxides used as black Palaeolithic pigment AU - Chalmin, E, *Phase Transitions*, 81 (2008) 179-203.

[39] M.I. Said, B. Harbrecht, Controlled synthesis of Mn₅O₈ and β -MnO₂ nanorods via thermal decomposition of γ -MnOOH precursor: Characterization and magnetic properties of Mn₅O₈, *Journal of Alloys and Compounds*, 710 (2017) 635-643.

[40] P. Scherrer, Bestimmung der Größe und der inneren Struktur von Kolloidteilchen mittels Röntgenstrahlen, *Nachrichten von der Gesellschaft der Wissenschaften zu Göttingen, Mathematisch-Physikalische Klasse*, 1918 (1918) 98-100.

[41] A.L. Atkins, S. Shaw, C.L. Peacock, Nucleation and growth of todorokite from birnessite: Implications for trace-metal cycling in marine sediments, *Geochimica et Cosmochimica Acta*, 144 (2014) 109-125.

[42] X.H. Feng, W.F. Tan, F. Liu, J.B. Wang, H.D. Ruan, Synthesis of Todorokite at Atmospheric Pressure, *Chemistry of Materials*, 16 (2004) 4330-4336.

[43] K.M. Parida, P.K. Satapathy, N.N. Das, S.B. Rao, Studies on Indian Ocean Manganese Nodules PART 2. Physico-chemical Characteristics and Catalytic Activity of Heat-Treated Marine Manganese Nodules, *Journal of Colloid and Interface Science*, 179 (1996) 241-248.

[44] I. Chen, S.Y. Lin, D.W. Shiue, Calcination of nickel/alumina catalysts, *Industrial & engineering chemistry research*, 27 (1988) 926-929.

[45] J. Sehested, J.A.P. Gelten, S. Helveg, Sintering of nickel catalysts: Effects of time, atmosphere, temperature, nickel-carrier interactions, and dopants, *Applied Catalysis A: General*, 309 (2006) 237-246.

[46] S. Rahmani, M. Rezaei, F. Meshkani, 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.

[47] D. Alburquenque, L. Troncoso, J.C. Denardin, A. Butera, K.D. Padmasree, J. Ortiz, F. Herrera, J.F. Marco, J.L. Gautier, Structural and physicochemical properties of nickel manganite NiMn₂O₄- δ synthesized by sol-gel and ultra sound assisted methods, *Journal of Alloys and Compounds*, 672 (2016) 307-316.

[48] E. Beyreuther, S. Grafström, L.M. Eng, C. Thiele, K. Dörr, XPS investigation of Mn valence in lanthanum manganite thin films under variation of oxygen content, *Physical Review B*, 73 (2006) 155425.

[49] J.H. Lee, Y.J. Sa, T.K. Kim, H.R. Moon, S.H. Joo, A transformative route to nanoporous manganese oxides of controlled oxidation states with identical textural properties, *Journal of Materials Chemistry A*, 2 (2014) 10435-10443.

[50] C.H. Hager, J. Hu, C. Muratore, A.A. Voevodin, R. Grandhi, The mechanisms of gross slip fretting wear on nickel oxide/Ti6Al4V mated surfaces, *Wear*, 268 (2010) 1195-1204.

[51] K.T. Ng, D.M. Hercules, Studies of nickel-tungsten-alumina catalysts by x-ray photoelectron spectroscopy, *The Journal of Physical Chemistry*, 80 (1976) 2094-2102.

[52] C. Drouet, C. Laberty, J.L.G. Fierro, P. Alphonse, A. Rousset, X-ray photoelectron spectroscopic study of non-stoichiometric nickel and nickel-copper spinel manganites, *International Journal of Inorganic Materials*, 2 (2000) 419-426.

[53] M. Ristova, J. Velevska, M. Ristov, Chemical bath deposition and electrochromic properties of NiO_x films, *Solar Energy Materials and Solar Cells*, 71 (2002) 219-230.

[54] A.P. Grosvenor, M.C. Biesinger, R.S.C. Smart, N.S. McIntyre, New interpretations of XPS spectra of nickel metal and oxides, *Surface Science*, 600 (2006) 1771-1779.

[55] J.A. Anderson, L. Daza, S. Damyanova, J.L.G. Fierro, M.T. Rodrigo, Hydrogenation of styrene over nickel/sepiolite catalysts, *Applied Catalysis A: General*, 113 (1994) 75-88.

[56] J. Zhang, Y. Li, L. Wang, C. Zhang, H. He, Catalytic oxidation of formaldehyde over manganese oxides with different crystal structures, *Catalysis Science & Technology*, 5 (2015) 2305-2313.

[57] R. Molina, G. Poncelet, α -Alumina-Supported Nickel Catalysts Prepared from Nickel Acetylacetonate: A TPR Study, *Journal of Catalysis*, 173 (1998) 257-267.

[58] X. Tang, Y. Li, X. Huang, Y. Xu, H. Zhu, J. Wang, W. Shen, MnO_x-CeO₂ mixed oxide catalysts for complete oxidation of formaldehyde: Effect of preparation method and calcination temperature, *Applied Catalysis B: Environmental*, 62 (2006) 265-273.

[59] B. Byles, P. West, D. Cullen, K. More, E. Pomerantseva, Todorokite-type manganese oxide nanowires as an intercalation cathode for Li-ion and Na-ion batteries, *RSC Advances*, 5 (2015) 106265-106271.

[60] R. Eluri, B. Paul, Microwave assisted greener synthesis of nickel nanoparticles using sodium hypophosphite, *Materials Letters*, 76 (2012) 36-39.

[61] P. Moravec, J. Smolík, H. Keskinen, J.M. Mäkelä, S. Bakardjieva, V.V. Levdansky, NiO_x nanoparticle synthesis by chemical vapor deposition from nickel acetylacetonate, *Materials Sciences and Applications*, 2 (2011) 258.

[62] S. Sahebdehfar, M. Takht Ravanchi, Carbon dioxide utilization for methane production: A thermodynamic analysis, *Journal of Petroleum Science and Engineering*, 134 (2015) 14-22.

[63] Q. Pan, J. Peng, T. Sun, S. Wang, S. Wang, Insight into the reaction route of CO₂ methanation: Promotion effect of medium basic sites, *Catalysis Communications*, 45 (2014) 74-78.

Capítulo 8 - Chapter 8

Mechanistic studies

8.1. Preamble

A good understanding of CO₂ methanation mechanism is essential for the successful development of catalysts, which exhibit high CO₂ conversion and selectivity towards CH₄ as well as long-term stability. Although CO₂ methanation can be considered as a relatively simple reaction, different reaction intermediates (CO, carbonates, formates, methanol, etc.) have been detected and the reaction mechanism is still under debate. The studies available in the literature concerning CO₂ methanation mechanism are based on results obtained with *in situ/operando* spectroscopic techniques or computational methods and they are usually divided into two groups [1-3] depicted in Figure 8.1:

- (i) Associative scheme, where CO₂ and H₂ are adsorbed forming oxygenate intermediates which are later hydrogenated.
- (ii) Dissociative scheme, where CO₂ is first dissociated to carbonyl (CO_{ads}) and O_{ads} and carbonyl is then hydrogenated.

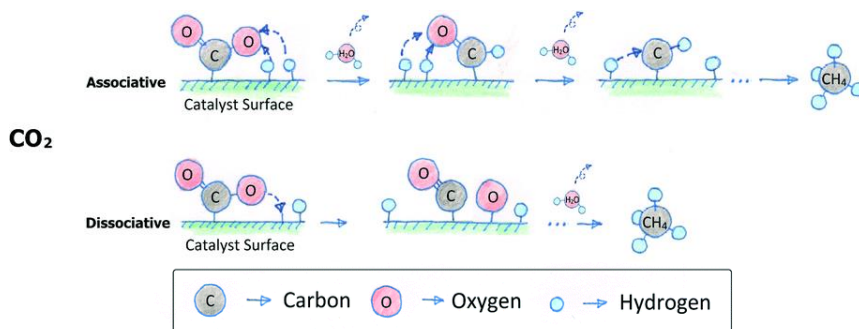


Figure 8.1. Schematic diagram of CO₂ methanation reaction mechanisms [1].

The differences between the available studies for CO₂ methanation mechanism can be attributed to the variability in experimental operation conditions and the specific properties of the catalyst. An example for the latter is given by Wang *et al.* [4] who studied CO₂ methanation catalysed by Ru/CeO₂ and Ru/ α -Al₂O₃. It was found that the route through formate occurs only over the Ru/CeO₂ catalyst, while CO route exists on both catalysts. This second pathway for CH₄ formation in CeO₂-supported catalyst was related to the oxygen

vacancies of this catalyst. Indeed, oxygen vacancies catalyses formate dissociation to methanol, which is the rate-determining step of formate route. On the other hand, the active site for the rate-determining step of CO route was found to be the Ru surface.

Apart from the influence of the support used, Zhou *et al.* [5] found that the structure of Ni/TiO₂ catalysts has a significant effect on CO₂ methanation. Concretely, two catalysts were used in this study: one prepared by calcination and another one obtained under the dielectric barrier discharge (DBD) plasma. By the second method, a catalyst with Ni (1 1 1) as the principal exposing facet was synthesized. The mechanistic study of these two catalysts shows that, using the catalyst with multi-facets, CH₄ is obtained through the direct hydrogenation of formate, as no additional peaks, except formate and CH₄, emerged when H₂ was introduced after CO₂ adsorption. However, the catalyst with Ni (1 1 1) as the principal exposing facet, which shows higher CO₂ conversion and CH₄ selectivity, follows the mechanism through CO as intermediate.

The experimental results of this study are coherent with theoretical studies. Density functional theory was used to investigate different mechanisms of CO₂ methanation on Ni (1 1 1) surfaces with and without the formation of CO, presenting the most stable adsorption configurations of each considered path [2]. The results show that the optimum pathway on Ni (1 1 1) for CO₂ methanation starts with CO₂ dissociation into CO and O, follows with CO decomposition into C and O species and finishes with C species hydrogenation to form CH₄. It was also concluded that the rate-determining step of this optimum pathway is the CO dissociation.

A dissociative mechanism was also described for Rh/ γ -Al₂O₃ [6, 7]. According to *operando* DRIFTS measurements, CO₂ adsorption and dissociation occurs readily over the catalyst when H₂ is present, resulting in the formation of different Rh_x-(CO)_y species [6]. Even though formates were detected, it was concluded that they act as spectator species and do not contribute significantly to CH₄ formation. Thus, CO species are the precursors of CH₄ [6]. Beuls *et al.* [7] propose that CO formation occurs by direct dissociation of CO₂ into CO and O in Rh/ γ -Al₂O₃ catalyst (Figure 8.2). This CO formation by direct

dissociation of CO_2 might be responsible of the detected oxidation in the Rh catalysts.

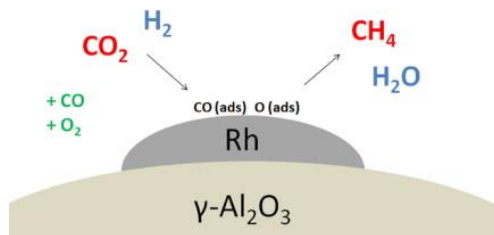


Figure 8.2. CO_2 mechanism via CO formation by direct dissociation of CO_2 [7].

The other possible alternative route generally accepted for CO formation is the decomposition of formate species. This route was proposed for $\text{Pd}/\text{Al}_2\text{O}_3$ catalysts [8]. Over this type of catalysts, CO_2 reacts first with surface hydroxyls on the oxide support and then the formed bicarbonates lead to adsorbed formate species. Finally, formate species react with adsorbed H to produce CO [8]. In this study, differences in terms of Pd loading, dispersion and particle size and the influence of these variables on CO_2 methanation activity were also discussed. The catalysts 5% $\text{Pd}/\text{Al}_2\text{O}_3$ with larger Pd particle size exhibit higher turnover rates for CO and CH_4 formation as well as CH_4 selectivity than those of 0.5% $\text{Pd}/\text{Al}_2\text{O}_3$. These differences in activity were explained by the favourable formation of multibond CO in 5% $\text{Pd}/\text{Al}_2\text{O}_3$ because of its larger Pd particle size. These multibond CO species remain stable in He flow, but are reactive towards adsorbed H atoms leading to CH_4 formation [8].

CH_4 selectivity is also enhanced by Ni loading and, thus, Ni particle size in Ni/SiO_2 catalysts [9]. In this case, it is proposed that formate intermediate may be converted into CO (consecutive pathway) or directly hydrogenated to CH_4 (parallel pathway) (Figure 8.3) and that the importance of the latter route likely depends on the H_2 coverage of the catalyst surface. This H_2 coverage will be higher in the catalyst with high Ni loading and large particle size (10 wt% Ni/SiO_2), favouring, thus, CH_4 formation through direct hydrogenation of formate species. On the

other hand, the 0.5 wt% Ni/SiO₂ catalyst will follow principally the consecutive pathway, favoured by low H₂ coverage and leading to CO.

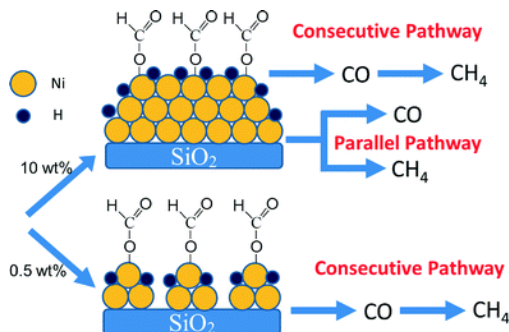


Figure 8.3. CO₂ mechanism via CO formation by decomposition of formate species (consecutive pathway) or through the direct hydrogenation of formate species (parallel pathway) [9].

A nondissociative mechanism in which the main pathway for CH₄ production does not involve CO formation is described for catalysts supported on ceria-zirconia [10-12]. In this case, the formation of different types of carbonate and formate species is detected and these species are directly hydrogenated releasing CH₄ (Figure 8.4(a)). Aldana *et al.* [10] consider the possible existence of a parallel pathway in which CO is formed by a redox cycle on reduced ceria (Figure 8.4(b)). However, this route may inhibit the H₂ dissociation on Ni surface due to a competitive adsorption with CO, decreasing the catalyst activity [10].

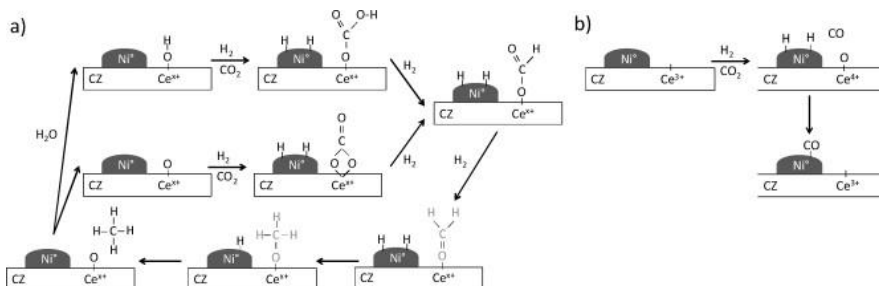


Figure 8.4. CO₂ mechanism through the direct hydrogenation of carbonate and formate species (a) CO formation on reduced ceria (b) [10].

The basicity associated to this kind of ceria-zirconia support seems to have a promotional effect on CO₂ methanation [10, 12]. This fact has been demonstrated comparing catalysts supported on that material with other supported on other supports such as SiO₂ or Al₂O₃. Aldana *et al.* [10] found that less carbonates are formed in Ni-SiO₂ sample due to its weaker basicity and that carbonyls on metallic Ni (Ni⁰) show a strong contribution above 150 °C. On the other hand, Pan *et al.* [12] highlight that the only difference between the mechanisms on Ni/Ce_{0.5}Zr_{0.5}O₂ and Ni/ γ -Al₂O₃ samples is the existence of reactive basic sites. CO₂ adsorption on medium basic sites of Ni/Ce_{0.5}Zr_{0.5}O₂ leads to the formation of monodentate carbonates, while CO₂ adsorbed on strong basic sites of Ni/ γ -Al₂O₃ will not participate in the reaction. Thus, medium basic sites promote CO₂ methanation activity [12].

On the opposite side of these studies, the results from Westermann *et al.* [13] can be found. In this study, a USY zeolite was used to limit the adsorption of CO₂. It seems that, in absence of basic sites, the mechanism does not probably pass through carbonate formation, but rather takes place with formate dissociation on Ni⁰ particles leading at low temperatures to CO formation and, in a minor way, to CH₄. At high temperature (above 350 °C) CO can also be formed by CO₂ dissociation onto metallic Ni. In conclusion, in absence of basic sites, CO seems to be the “true” intermediate in CO₂ methanation reaction [13].

In summary, CO₂ methanation mechanism is a current field of study in which there is still no consensus. Some studies evidence that the mechanism through which the reaction takes place depends greatly on the intrinsic properties of each catalyst. Furthermore, a deep understanding on how the catalyst works regarding the intermediates involved and the elementary steps for their formation as well as the identification of the active sites will enable a more successful design of the catalyst. With this aim, mechanistic studies have been performed to unravel the mechanism responsible for CO₂ methanation over some of the catalysts which have been used in the present work. Concretely, two different types of experiments have been performed. First, the feed flow with all reactants was introduced. Then, in the second type of experiment, CO₂ was fed into the system and, afterwards, CO₂ was removed to supply H₂. The concentrations of each gas have been the same than in catalytic activity tests using He as balance gas. Regarding

the materials, sepiolite and todorokite based catalysts have been selected for exhibiting the highest catalytic activity as it can be seen in Figure 8.5.

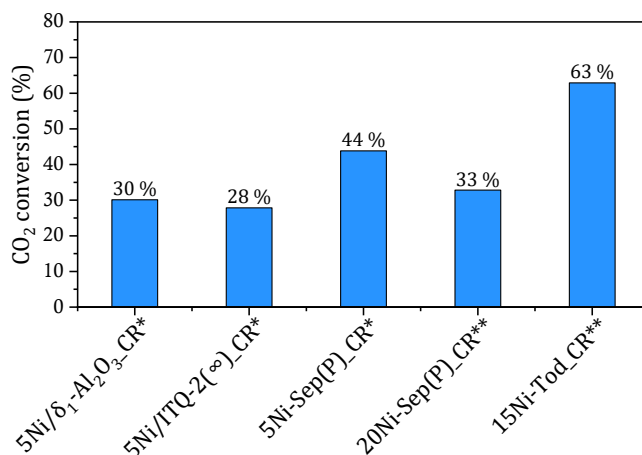


Figure 8.5. Comparison of CO₂ conversion obtained with the catalysts considered in this work. Reaction conditions: 300 °C, atmospheric pressure and *9000 or **36000 mL/(g_{cat}·h).

The catalysts considered in this chapter as well as their descriptions are presented in the following Table 8.1:

Table 8.1. Nomenclature of the sepiolite and structured manganese oxides based catalysts considered for mechanistic studies.

5Ni/Sep(I)	Sepiolite based catalyst with 5 wt.% Ni prepared by incipient wetness impregnation
5Ni-Sep(P)	Sepiolite based catalyst with 5 wt.% Ni prepared by precipitation
15Ni-Tod	Todorokite based catalyst (with ≈15 wt.% Ni)
Bir	Birnessite without Ni, reference material

At the end of the sample reference C or R can appear indicating that the catalyst has been calcined at 450 °C or reduced at the same temperature, respectively.

8.2. Sepiolite based catalysts

The *operando* DRIFT spectra of the sepiolite based catalysts prepared by incipient wetness impregnation (5Ni/Sep(I)) and precipitation (5Ni-Sep(P)) are shown in Figure 8.6(a).

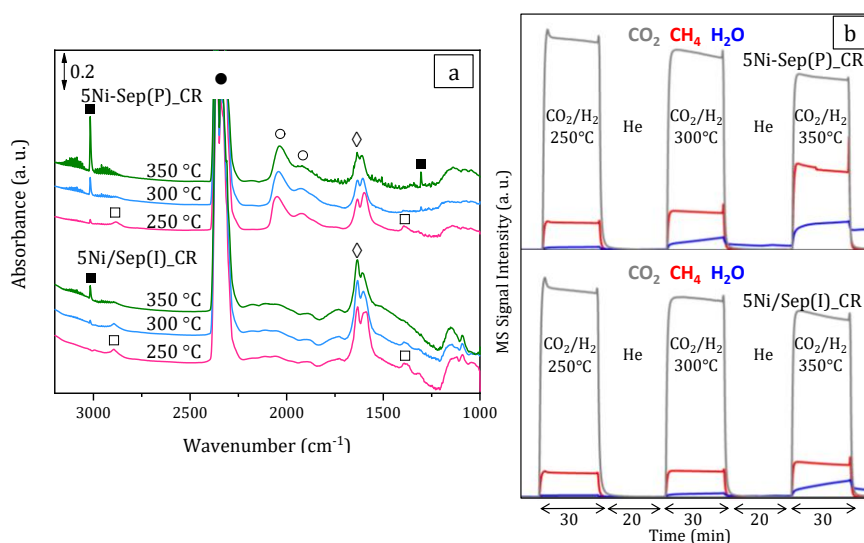


Figure 8.6. *Operando* DRIFT subtracted spectra of calcined and reduced sepiolite based catalysts (5Ni/Sep(I)_CR and 5Ni-Sep(P)_CR) recorded after 30 min exposure to the methanation feed (CO₂:H₂:He=18:72:10) at different temperatures (a) and MS profiles (b).

■: CH₄, ●: CO₂, ○: Ni⁰-CO, ◇: H₂O, □: formate species.

These spectra have been measured during methanation reaction at different temperatures. In Figure 8.6(a), bands for CO₂ (2349 cm⁻¹) [14] as well as bands corresponding to the products of the reaction, CH₄ (3016, 1305 cm⁻¹) [14] and H₂O (1634 cm⁻¹) are detected. In addition, other bands related to reaction intermediates can also be distinguished.

The bands at 2893/2882, 1382/1393 cm^{-1} , which are well observable for both samples in particular at low temperature, can be assigned to adsorbed formates [15, 16], while bands at 2048, 1922 cm^{-1} , clearly seen over 5Ni-Sep(P) catalyst, stem from CO adsorbed on metallic Ni (Ni^0), linearly or bridged bonded, respectively [17, 18].

Comparing the results for 5Ni-Sep(I) and 5Ni-Sep(P), some differences can be highlighted. Firstly, it can be concluded from DRIFT spectra (Figure 8.6(a)) and MS profiles (Figure 8.6(b)) that a higher production of CH_4 is obtained with the 5Ni-Sep(P) catalyst. This is perfectly coherent with the results of the catalytic tests in Chapter 6. Apart from this, both catalysts show different ability for Ni^0 carbonyls formation. The bands corresponding to these species (2048, 1922 cm^{-1}) are clearly seen in the 5Ni-Sep(P) catalyst, while these bands are practically not observable for 5Ni-Sep(I) catalyst (Figure 8.6(a)).

The methanation reaction has also been studied with calcined sepiolite without Ni. For this material, after the same reductive pretreatment used for the catalysts with Ni, no formation of carbonyl species has been observed. Furthermore, it has been found that sepiolite without Ni shows a preferential activity for CO formation, according the RWGS reaction, probably due to some impurities in the sepiolite, such as iron (Fe). These results suggest that the existence of Ni^0 is necessary for CO_2 dissociation and CH_4 formation.

In order to gain insight into the role of the detected species, transient experiments have been carried out. With this purpose, the reduced 5Ni-Sep(P) catalyst has been exposed to a mixture containing CO_2 and then to another containing H_2 . During the exposure to CO_2 , besides gaseous CO_2 (2349 cm^{-1}) [14], linearly (2045 cm^{-1}) and bridged (1908 cm^{-1}) bonded CO on Ni^0 [17, 18] and adsorbed water (1632/1611 cm^{-1}) are detected (Figure 8.7(a)). In Figure 8.7(a), it can also be seen that the formation of carbonyls proceeds very fast, being complete after 3 min of exposure to CO_2 .

After CO_2 adsorption step, H_2 is introduced to the cell and the formation of CH_4 takes place (Figure 8.7(a)). This CH_4 formation stops when carbonyl species are completely consumed, indicating that adsorbed CO reacts with activated H_2 and forms CH_4 . Furthermore, comparing the intensities of the Ni^0 -CO bands after CO_2 adsorption and

after 0.5 min of exposure to H₂ (Figure 8.7(b)), it can be seen that the band corresponding to linearly bonded CO (2048 cm⁻¹) significantly decreases while the intensity of the bridged bonded CO (1922 cm⁻¹) remains approximately constant. This finding suggests that rather linearly bonded CO reacts with H₂ to produce CH₄.

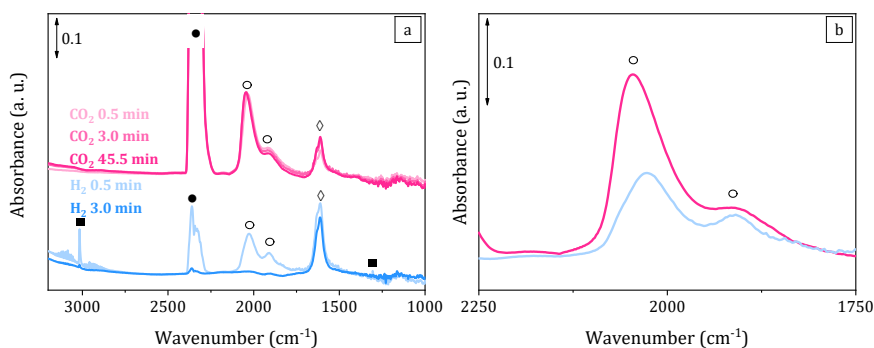


Figure 8.7. In situ DRIFT subtracted spectra of calcined and reduced sepiolite based catalyst (5Ni-Sep(P)_{CR}) recorded after exposure to firstly CO₂:He=18:82 and secondly to H₂:He=72:28 at 350 °C (a) and comparison of the Ni⁰-CO bands after adsorption of CO₂ and exposure to H₂ (b).

■: CH₄, ●: CO₂, ○: Ni⁰-CO, ◇: H₂O.

To complete the mechanistic study concerning sepiolite based catalysts, a final transient experiment has been carried out. In this test, an oxidative pretreatment using synthetic air has been applied to the 5Ni-Sep(P) catalyst instead of a reductive pretreatment as previously. Then, the catalyst has been exposed to CO₂ and, afterwards, to H₂. The results show that there is neither formation of carbonyls nor carbonates after exposure to CO₂ and no CH₄ production has been detected when H₂ is fed. Thus, these results confirm that the reductive pretreatment of the catalyst to obtain Ni⁰ is necessary for CO₂ dissociation and CH₄ formation in this type of catalysts.

8.3. Structured manganese oxides based catalysts

The recorded spectra of the 15Ni-Tod catalyst during methanation reaction at different temperatures are shown in Figure 8.8. Bands

related to CO_2 (2349 cm^{-1}) [14] and CH_4 ($3016, 1305\text{ cm}^{-1}$) [14] can be clearly seen. Apart from these bands, signals in the ranges of $2050\text{--}1750\text{ cm}^{-1}$ and $1700\text{--}1000\text{ cm}^{-1}$, which correspond principally to CO adsorbed on Ni^0 [17, 18] and different types of carbonate and formate species [15, 16, 19-21], respectively, are also detected. Because of the superimposed features of the signals in the range $1700\text{--}1000\text{ cm}^{-1}$, a clear band assignment is difficult. However, it can be said that these bands are probably related to adsorbed monodentate carbonate, bidentate carbonate, and monodentate formate species as well as possibly ionic carbonate [15, 16, 19-21].

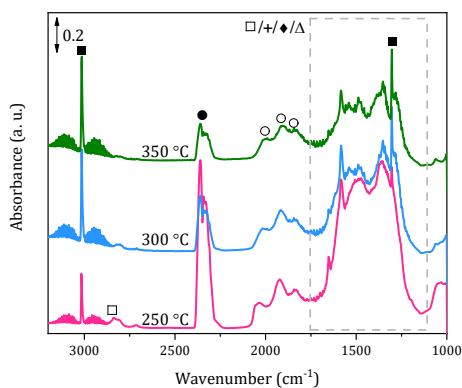


Figure 8.8. *In situ* DRIFT subtracted spectra of reduced todorokite based catalyst (15Ni-Tod_R) recorded after 0.5 min exposure to the methanation feed ($\text{CO}_2\text{:H}_2\text{:He}=18\text{:}72\text{:}10$) at different temperatures.

■: CH_4 , ●: CO_2 , ○: $\text{Ni}^0\text{-CO}$, □: formate species, + : monodentate carbonate, ◆: bidentate carbonate, Δ: ionic carbonate.

With the purpose of elucidating the role of the intermediate species and establishing a further identification of them, transient experiments have been performed. The reduced 15Ni-Tod catalyst has been exposed first to a CO_2 mixture and then to a mixture containing H_2 . During the CO_2 adsorption, bands of linearly (2052 cm^{-1}) and bridged bonded ($1924, 1759\text{ cm}^{-1}$) CO on Ni^0 [17, 18] appear as well as signals in the region $1700\text{--}1000\text{ cm}^{-1}$ (Figure 8.9(a)).

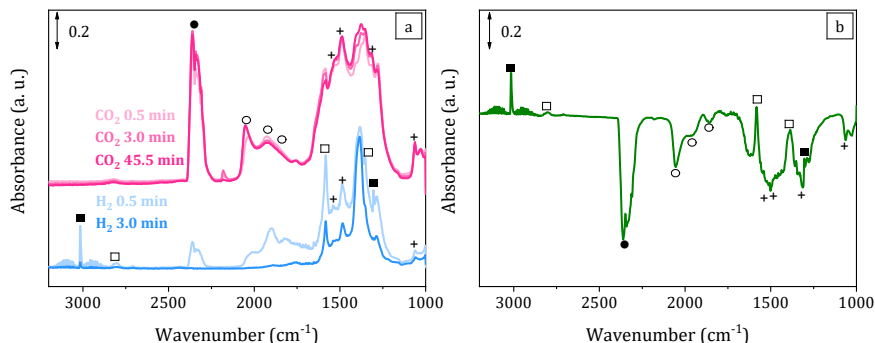


Figure 8.9. *In situ* DRIFT subtracted spectra of reduced todorokite based catalyst (15Ni-Tod_R) recorded after exposure to firstly CO₂:He=18:82 and secondly to H₂:He=72:28 at 350 °C (a) and spectrum resulting from subtraction of the spectrum measured after CO₂ adsorption from that measured after H₂ exposure (b).

■: CH₄, ●: CO₂, ○: Ni⁰-CO, □: formate species, + : monodentate carbonate.

By introducing H₂ mixture to the cell, a prompt formation of CH₄ is observed, while the intensities of the bands corresponding to CO adsorbed on Ni⁰ decrease (2052, 1924, 1759 cm⁻¹) (Figure 8.9(b)). Comparing the intensity changes of these latter bands, it can be observed that linearly adsorbed CO on Ni⁰ (2052 cm⁻¹) decreases to a higher extent than that of bridged bonded CO (1924 cm⁻¹), as already found for sepiolite based catalysts. On the other hand, the bands in the region 1700-1000 cm⁻¹ are more clearly distinguishable when H₂ is introduced. Then, the bands which are related to adsorbed monodentate carbonate species (1532/1488, 1314, 1063 cm⁻¹) [16, 21] decrease, while the bands of adsorbed formate species (2805, 1582, 1351 cm⁻¹) [15, 16] become more evident (Figure 8.9(b)).

To clarify the role of the support and Ni in the formation of intermediate species, a transient experiment has been made using a birnessite-type manganese oxide without Ni (Bir). In Figure 8.10(a), the DRIFT spectra during exposure to CO₂ are shown. Bands at 2584/2487, 2952/2845, 2115, 1773 and 1452 cm⁻¹ are clearly distinguished during this step and correspond to the formation of bulk carbonates [19, 20]. In addition to these bands, additional signals in the range 1700-1000 cm⁻¹, which are probably related to monodentate carbonates [16, 21], are detected.

By exposure to H_2 mixture and, in contrast to the results obtained for 15Ni-Tod catalyst, neither CH_4 formation nor changes in the bands formed during CO_2 adsorption have been observed (Figure 8.10(b)). Thus, the presence of Ni^0 not only influences CO_2 activation and adsorption but also is essential for the reduction of adsorbed carbonates through H_2 activation.

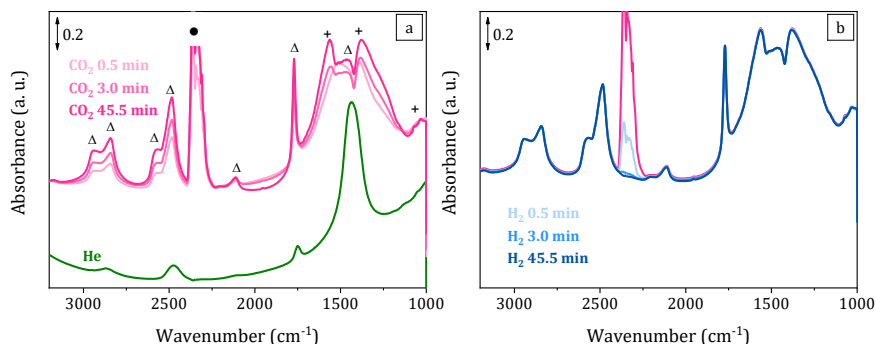


Figure 8.10. *In situ* DRIFT spectra of calcined and reduced birnessite catalyst (Bir_CR) recorded before and after exposure to firstly CO_2 :He=18:82 (a) and secondly to H_2 :He=72:28 at 350 °C (b).

●: CO_2 , + : monodentate carbonate, Δ: ionic carbonate.

8.4. Mechanistic considerations

The comparison of the results for the catalysts supported on sepiolite and todorokite show that more CH_4 is produced over 15Ni-Tod catalyst. This conclusion is extracted from DRIFT spectra (Figure 8.11(a)), MS profiles (Figure 8.11(b)) as well as from catalytic tests (Figure 8.5). Attending to DRIFT spectra (Figure 8.11(a)), only in the case of 15Ni-Tod bands stemming from carbonates (1700-1000 cm^{-1}) are detected, while on both catalysts bands related to CO adsorbed on Ni^0 species (2050-1750 cm^{-1}) are seen. On the other hand, it has been evidenced that the presence of Ni^0 is essential for both CO_2 dissociation and H_2 activation.

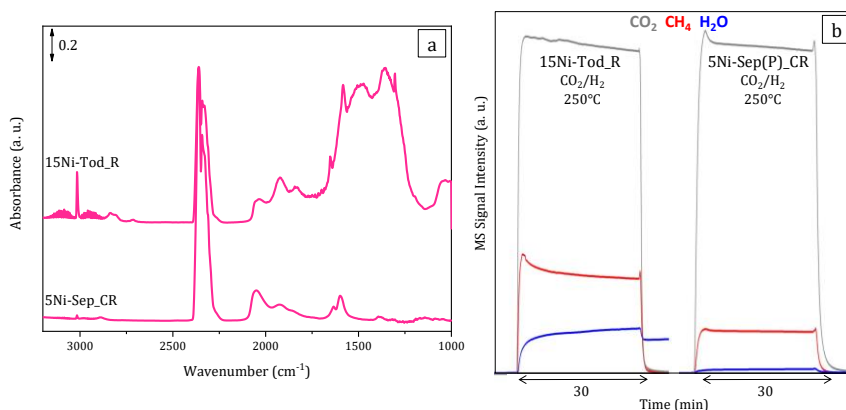


Figure 8.11. *Operando* DRIFT spectra of reduced sepiolite based catalyst (5Ni-Sep(P)_CR) and todorokite based catalyst (15Ni-Tod_R) recorded after 0.5 min exposure to the methanation feed ($\text{CO}_2:\text{H}_2:\text{He}=18:72:10$) at 250 °C (a) and MS profiles (b).

Taking into account these results, a simplified reaction pathway for CO_2 methanation is proposed in Figure 8.12. Pathway A shows that CO_2 is adsorbed dissociatively on reduced Ni catalysts forming CO and, by exposure to H_2 activated on Ni^0 particles, CH_4 is formed. Additionally to pathway A, carbonate species are also formed on 15Ni-Tod catalyst, mainly adsorbed on the MnO_x support (Pathway B). These carbonate species are reduced to formate species during exposure to H_2 and further hydrogenated to CH_4 either through CO_2/CO formation or directly. The direct hydrogenation of formate species or via the formation of CO_2/CO will depend on the temperature. At higher reaction temperatures, the partly decomposition of formate species into CO_2/CO has to be taken into account [22].

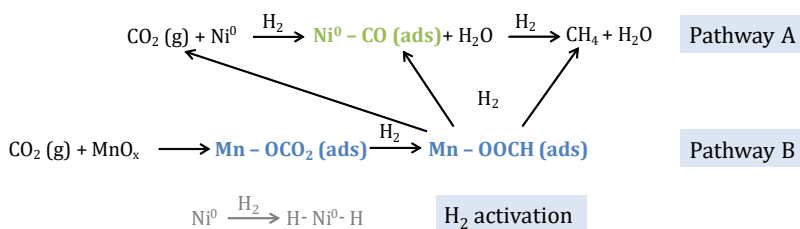


Figure 8.12. Proposed reaction pathways for CO_2 methanation over sepiolite and todorokite based catalysts.

In summary, methanation of CO₂ on sepiolite based catalysts proceeds fundamentally according to pathway A, while an additional pathway B is involved in the case of structured manganese oxides based catalysts. The existence of an additional way to activate CO₂ over 15Ni-Tod catalyst (pathway B) might explain its higher catalytic activity compared to sepiolite based catalysts.

The observed differences between these two types of catalyst evidence the influence of the catalyst support on the mechanism through which the reaction takes place. These kind of materials are studied here, for the first time, regarding their mechanism for CO₂ methanation.

8.5. Conclusions

The most active catalysts obtained during the Thesis (sepiolite and todorokite based catalysts) have been studied regarding their mechanism. The main conclusions are listed below:

- Mechanistic studies of CO₂ methanation on sepiolite and todorokite based catalysts are performed for the first time.
- DRIFT spectra show the formation of adsorbed CO on metallic Ni as reaction intermediate for Ni supported on sepiolite and todorokite. In addition, carbonate species have been identified in the case of todorokite based catalyst. The ability of this latter catalyst to activate CO₂ via a dissociative as well as an associative mechanism might explain its high catalytic performance.
- These results evidence the significant influence of the catalyst support on the reaction mechanism.

8.6. References

[1] B. Miao, S.S.K. Ma, X. Wang, H. Su, S.H. Chan, Catalysis mechanisms of CO₂ and CO methanation, *Catalysis Science & Technology*, 6 (2016) 4048-4058.

[2] J. Ren, H. Guo, J. Yang, Z. Qin, J. Lin, Z. Li, Insights into the mechanisms of CO₂ methanation on Ni(111) surfaces by density functional theory, *Applied Surface Science*, 351 (2015) 504-516.

[3] X. Su, J. Xu, B. Liang, H. Duan, B. Hou, Y. Huang, Catalytic carbon dioxide hydrogenation to methane: A review of recent studies, *Journal of Energy Chemistry*, 25 (2016) 553-565.

[4] F. Wang, S. He, H. Chen, B. Wang, L. Zheng, M. Wei, D.G. Evans, X. Duan, Active Site Dependent Reaction Mechanism over Ru/CeO₂ Catalyst toward CO₂ Methanation, *Journal of the American Chemical Society*, 138 (2016) 6298-6305.

[5] R. Zhou, N. Rui, Z. Fan, C.-j. Liu, Effect of the structure of Ni/TiO₂ catalyst on CO₂ methanation, *International Journal of Hydrogen Energy*, 41 (2016) 22017-22025.

[6] A. Karelovic, P. Ruiz, CO₂ hydrogenation at low temperature over Rh/ γ -Al₂O₃ catalysts: Effect of the metal particle size on catalytic performances and reaction mechanism, *Applied Catalysis B: Environmental*, 113-114 (2012) 237-249.

[7] A. Beuls, C. Swalus, M. Jacquemin, G. Heyen, A. Karelovic, P. Ruiz, Methanation of CO₂: Further insight into the mechanism over Rh/ γ -Al₂O₃ catalyst, *Applied Catalysis B: Environmental*, 113-114 (2012) 2-10.

[8] X. Wang, H. Shi, J.H. Kwak, J. Szanyi, Mechanism of CO₂ Hydrogenation on Pd/Al₂O₃ Catalysts: Kinetics and Transient DRIFTS-MS Studies, *ACS Catalysis*, 5 (2015) 6337-6349.

[9] H.C. Wu, Y.C. Chang, J.H. Wu, J.H. Lin, I.K. Lin, C.S. Chen, 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) 4154-4163.

[10] P.A.U. Aldana, F. Ocampo, K. Kobl, B. Louis, F. Thibault-Starzyk, M. Daturi, P. Bazin, S. Thomas, A.C. Roger, Catalytic CO₂ valorization into CH₄ on Ni-based ceria-zirconia. Reaction mechanism by operando IR spectroscopy, *Catalysis Today*, 215 (2013) 201-207.

[11] J. Ashok, M.L. Ang, S. Kawi, Enhanced activity of CO₂ methanation over Ni/CeO₂-ZrO₂ catalysts: Influence of preparation methods, *Catalysis Today*, 281 (2017) 304-311.

[12] Q. Pan, J. Peng, T. Sun, S. Wang, S. Wang, Insight into the reaction route of CO₂ methanation: Promotion effect of medium basic sites, *Catalysis Communications*, 45 (2014) 74-78.

[13] A. Westermann, B. Azambre, M.C. Bacariza, I. Graça, M.F. Ribeiro, J.M. Lopes, C. Henriques, Insight into CO₂ methanation mechanism over NiUSY zeolites: An operando IR study, *Applied Catalysis B: Environmental*, 174-175 (2015) 120-125.

[14] K. Nakamoto, *Infrared and Raman Spectra of Inorganic and Coordination Compounds, Part A: Theory and Applications in Inorganic Chemistry*, John Wiley & Sons 2008.

[15] K.K. Bando, K. Sayama, H. Kusama, K. Okabe, H. Arakawa, In-situ FT-IR study on CO₂ hydrogenation over Cu catalysts supported on SiO₂, Al₂O₃, and TiO₂, *Applied Catalysis A: General*, 165 (1997) 391-409.

[16] G. Busca, V. Lorenzelli, Infrared spectroscopic identification of species arising from reactive adsorption of carbon oxides on metal oxide surfaces, *Materials Chemistry*, 7 (1982) 89-126.

[17] G.A. Mills, F.W. Steffgen, Catalytic Methanation, *Catalysis Reviews*, 8 (1974) 159-210.

[18] J.T. Yates, C.W. Garland, Infrared studies of carbon monoxide chemisorbed on nickel and on mercury-poisoned nickel surfaces 1, *The Journal of Physical Chemistry*, 65 (1961) 617-624.

[19] H. Ehrhardt, H. Seidel, H. Schweer, Hochdrucksynthesen einiger Carbonate mit überkritischem CO₂, *Zeitschrift für anorganische und allgemeine Chemie*, 462 (1980) 185-198.

[20] G.A. Mutch, J.A. Anderson, D. Vega-Maza, Surface and bulk carbonate formation in calcium oxide during CO₂ capture, *Applied Energy*, 202 (2017) 365-376.

[21] A. Davydov, *Molecular Spectroscopy of Oxide Catalyst Surfaces*, John Wiley & Sons 2003.

[22] H. Kalies, N. Pinto, G.M. Pajonk, D. Bianchi, Hydrogenation of formate species formed by CO chemisorption on a zirconia aerogel in the presence of platinum, *Applied Catalysis A: General*, 202 (2000) 197-205.

Capítulo 9 - Chapter 9
Tests for catalysts
application

9.1. Preamble

The potential application of catalytic materials depends heavily on other variables apart from their catalytic activity, such as the stability or the operating conditions selected for the reaction. Furthermore, other compounds different from the reactants or the products of the reaction can be present in the feed gas to the reactor and might affect the performance of the catalyst.

To explore the potential application of the most active catalysts developed throughout this thesis, additional catalytic tests have been performed. For this kind of tests, sepiolite and todorokite based catalysts have been selected for showing the highest level of CO₂ conversion (Figure 8.5). These additional tests include stability tests, tests with different GHSV or contact time and tests in which CO₂ has been replaced by a synthetic biogas (CO₂+CH₄).

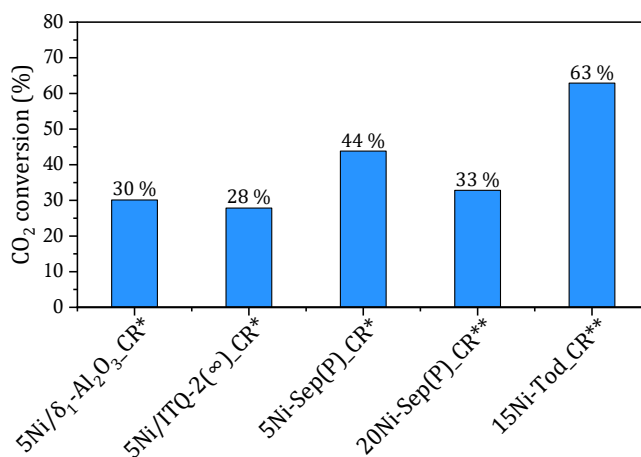


Figure 9.1. Comparison of CO₂ conversion obtained with the catalysts considered in this work. Reaction conditions: 300 °C, atmospheric pressure and *9000 or **36000 mL/(g_{cat}·h).

The catalysts considered in this chapter as well as their descriptions are presented in the following Table 9.1:

Table 9.1. Nomenclature of the sepiolite and todorokite based catalysts considered for additional tests.

20Ni-Sep(P)	Sepiolite based catalyst with 20 wt.% Ni prepared by precipitation
15Ni-Tod	Todorokite based catalyst (with ≈ 15 wt.% Ni)

At the end of the sample reference C, R or ® can appear indicating that the catalyst has been calcined at 450 °C, reduced at the same temperature or that it is the material recovered after reaction, respectively.

9.2. Stability tests

Apart from possessing a high catalytic activity, it is relevant how this catalytic activity evolves with time. With this purpose, stability tests in which catalytic activity has been measured during 24 h have been performed.

9.2.1. Sepiolite based catalysts

The 20Ni-Sep(P) catalyst has been chosen from the sepiolite based catalysts for showing the highest values of catalytic activity in CO₂ methanation with the lower content of Ni. The stability test results for 20Ni-Sep(P) catalyst are shown in Figure 9.2.

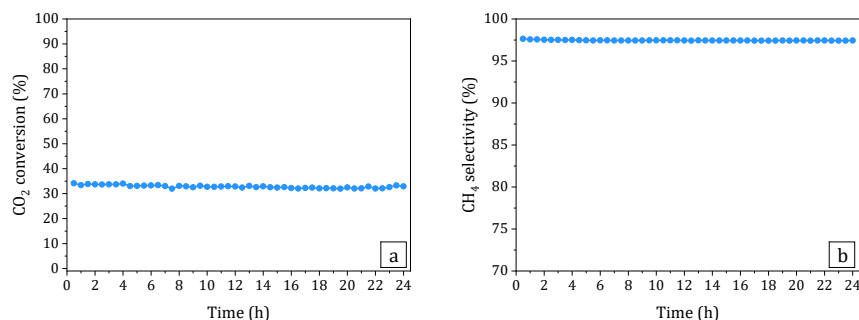


Figure 9.2. Evolution with time of CO₂ conversion (a) and CH₄ selectivity (b) of the 20Ni-Sep(P)_{CR} catalyst. Reaction conditions: 300 °C, atmospheric pressure and 36000 mL/(g_{cat}·h).

As it can be observed, the 20Ni-Sep(P) catalyst maintains its activity during 24 h. During this time, the mean values of CO₂ conversion and CH₄ selectivity are 33 and 97.5 %, respectively.

The catalyst used in this stability test has been characterized after reaction by XRD, elemental analysis, N₂ adsorption and FESEM. In Figure 9.3, it is observed that the 20Ni-Sep(P) catalyst preserves its structure as the X-ray diffractograms of the sample before and after reaction are practically identical. However, some differences when attending to the peaks corresponding to metallic Ni ($2\theta=44.5^\circ$ and 51.9°) can be detected. The calculation of crystal size for Ni⁰ for the 20Ni-Sep(P) catalyst before and after reaction gives as result 11.6 and 14.1 nm, respectively, showing a sintering of 22 % of the Ni⁰ particles during reaction (Table 9.2).

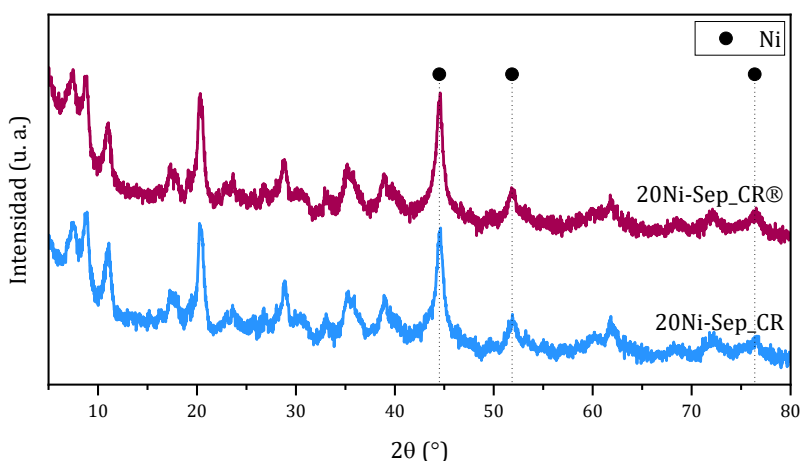


Figure 9.3. X-ray diffraction patterns of 20Ni-Sep(P) catalyst before (20Ni-Sep(P)_CR) and after (20Ni-Sep(P)_CR®) stability test.

Regarding elemental analysis, the results show that the sample after reaction contains around 0.4 wt.% of C, indicating that no significant C formation occurs during the test (Table 9.2). In addition, the S_{BET} of the catalyst after reaction slightly decreases (Table 9.2). This reduction in S_{BET} could be due either to the stability test or to the reductive pretreatment of the sample before reaction.

Table 9.2. Ni⁰ crystal size, C content and S_{BET} determined by Scherrer equation [1], elemental analysis and N₂ adsorption-desorption, respectively, of 20Ni-Sep(P) catalyst after calcination (20Ni-Sep(P)_C), before (20Ni-Sep(P)_CR) and after (20Ni-Sep(P)_CR*) stability test.

Catalyst	Ni ⁰ size (nm)	C (wt.%)	S _{BET} (m ² /g)
20Ni-Sep(P)_C	-	-	137
20Ni-Sep(P)_CR	11.6	-	-
20Ni-Sep(P)_CR®	14.1	0.422	119
20Ni-Sep(P)_CR®		0.410	

Finally, FESEM images (Figure 9.4) confirm that the catalyst after reaction does not show significant structural changes. This observation is coherent with the good results obtained with this catalyst at the stability test (Figure 9.2) and the characterization results presented (Figure 9.3 and Table 9.2).

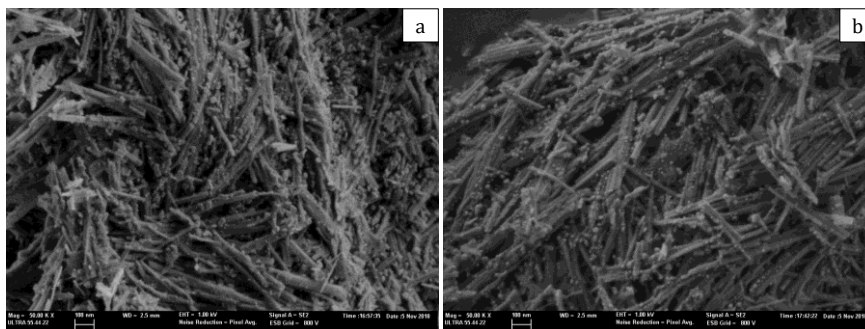


Figure 9.4. FESEM images of 20Ni-Sep(P) catalyst before (a) and after (b) stability test.

9.2.2. Structured manganese oxides based catalysts

The 15Ni-Tod catalyst is the most active catalysts among structured manganese oxides based catalysts and, for that reason, it has been chosen to carry out the stability test. The results for this test can be found in Figure 9.5 and demonstrate that the activity of 15Ni-Tod

catalyst is stable during 24 h. The mean values for CO₂ conversion and CH₄ selectivity during the reaction are 77 and 99.6 %, respectively.

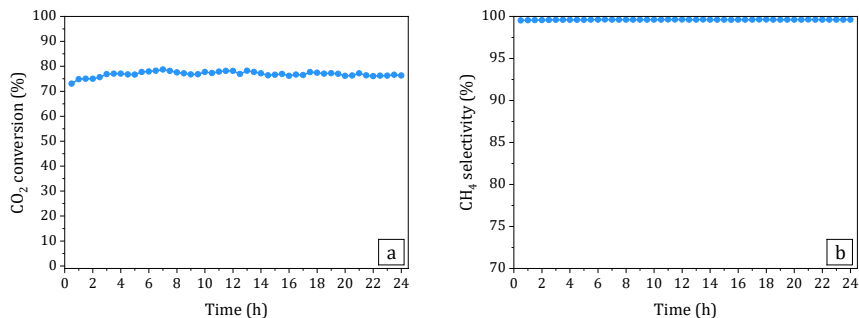


Figure 9.5. Evolution with time of CO₂ conversion (a) and CH₄ selectivity (b) of the 15Ni-Tod_R catalyst. Reaction conditions: 300 °C, atmospheric pressure and 36000 mL/(g_{cat}·h).

The catalyst obtained after this test has been characterized by XRD, elemental analysis, N₂ adsorption-desorption, FESEM and HR-TEM. The X-ray patterns of the catalyst before and after reaction are presented in Figure 9.6. Although the diffractions peaks are maintained and, therefore, the catalyst structure preserved, a sintering of the phases is evidenced attending to X-ray diffractograms in Figure 9.6. In particular, for MnO phase ($2\theta=35.2^\circ$, 40.8° and 59.1°) a cristal growth from 15.0 to 21.9 nm is calculated using Scherrer equation [1] (Table 9.3), which entails a sintering of 46 %. In the case of Ni⁰ phase, the cristal size has not been calculated because of the low intensity of the peaks corresponding to this phase ($2\theta=44.5^\circ$).

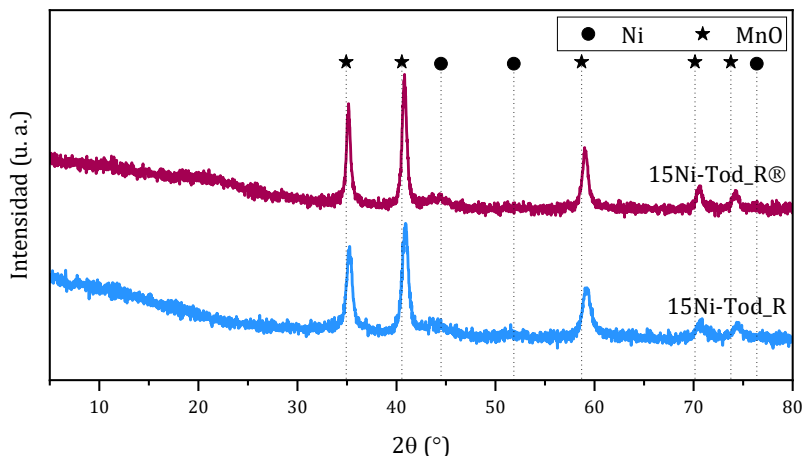


Figure 9.6. X-ray diffraction patterns of 15Ni-Tod catalyst before (15Ni-Tod_R) and after (15Ni-Tod_R@) stability test.

Concerning elemental analysis results, a low content of C has been detected for the catalyst after reaction (Table 9.3). Additionally, results for S_{BET} show that the used catalyst has a higher surface area than the fresh catalyst (Table 9.3). This difference could be related to the stability test or the reductive pretreatment which is carried out before reaction. FESEM images presented in Chapter 7 for this catalyst before and after the reduction show that small pores are formed with this treatment. Hence, the decrease of S_{BET} observed for the catalyst 15Ni-Tod after stability test can be more probably attributed to pretreatment.

Table 9.3. MnO crystal size, C content and S_{BET} determined by Scherrer equation [1], elemental analysis and N_2 adsorption-desorption, respectively, of 15Ni-Tod catalyst as synthesized (15Ni-Tod), before (15Ni-Tod_R) and after (15Ni-Tod_R*) stability test.

Catalyst	MnO size (nm)	C (wt.%)	S_{BET} (m^2/g)
15Ni-Tod	-	-	18
15Ni-Tod_R	15.0	-	-
15Ni-Tod_R@	21.9	0.443	35
15Ni-Tod_R@		0.511	

Finally, no differences have been observed by FESEM (Figure 9.7) and HR-TEM (Figure 9.8) for this catalyst with the stability test, explaining the good results obtained at the stability test (Figure 9.5) and the absence of significant changes which is demonstrated by characterization results (Figure 9.6 and Table 9.3).

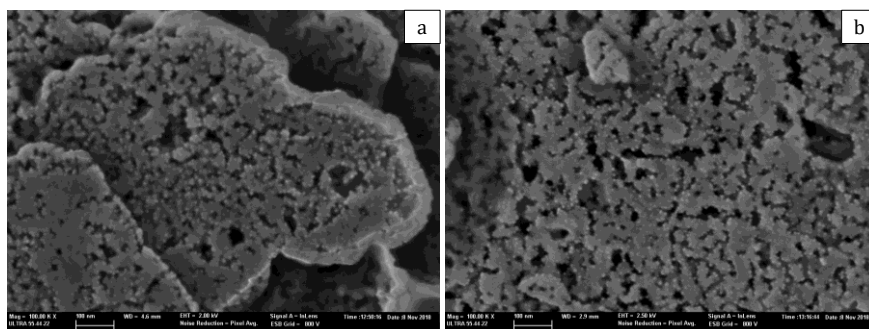


Figure 9.7. FESEM images of 15Ni-Tod catalyst before (a) and after (b) stability test.

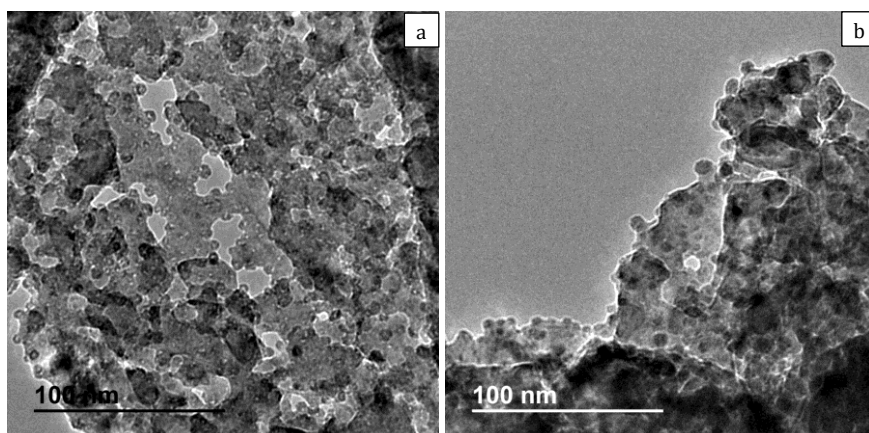


Figure 9.8. HR-TEM images of 15Ni-Tod catalyst before (a) and after (b) stability test.

9.3. Influence of Gas Hourly Space Velocity (GHSV)

The 15Ni-Tod catalyst has been used in this study because of its higher catalytic activity compared to the sepiolite based catalysts, as the results of the section 9.2 and Figure 8.5 show. With this sample, two

tests with different quantities of catalyst (0.1875 and 0.375 g) have been performed to evaluate the influence of GHSV or contact time on catalytic activity. Then, in each experiment, the total flow ($\text{CO}_2:\text{H}_2:\text{N}_2=18:72:10$) has been varied achieving GHSV between 18000 and 252000 $\text{mL}/(\text{g}_{\text{cat}}\cdot\text{h})$.

The results (Figure 9.9) show that, at low GHSV (18000 $\text{mL}/(\text{g}_{\text{cat}}\cdot\text{h})$), CO_2 conversion reaches nearly equilibrium values [2]. For higher GHSV, CO_2 conversion decreases with GHSV, as expected [3, 4]. Furthermore, as the same values of conversion are obtained in both tests at 36000 $\text{mL}/(\text{g}_{\text{cat}}\cdot\text{h})$, the existence of external diffusion problems can be discarded [5]. Regarding the data for GHSV above 144000 $\text{mL}/(\text{g}_{\text{cat}}\cdot\text{h})$, they are not presented because of the unreliable temperature control under those conditions.

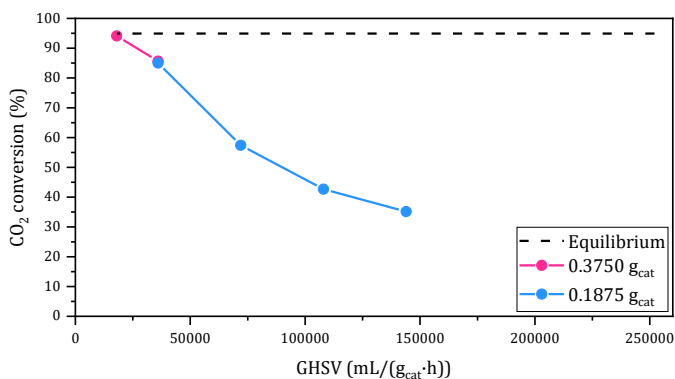


Figure 9.9. CO_2 conversion of reduced 15Ni-Tod catalyst (15Ni-Tod_R) as a function of gas hourly space velocity (GHSV). The quantity of catalyst and the total feed flow have been varied to achieve different GHSV. Reaction conditions: 300 °C and atmospheric pressure. Equilibrium data: [2].

Calculating the contact time for the results shown in Figure 9.9, it is found that CO_2 conversion increases monotonically with contact time approaching asymptotically equilibrium (Figure 9.10).

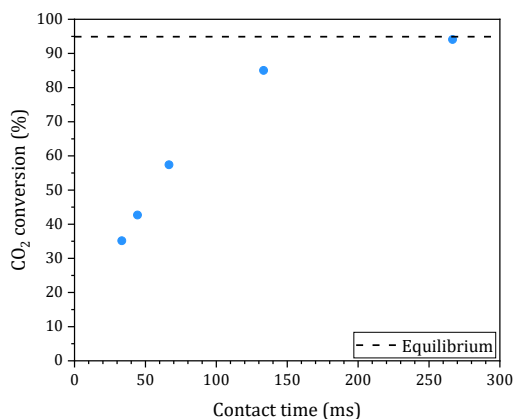


Figure 9.10. Influence of contact time on CO₂ conversion for reduced 15Ni-Tod catalyst (15Ni-Tod_R). Reaction conditions: 300 °C and atmospheric pressure.

9.4. Tests with synthetic biogas as feed

Nowadays, biogas is considered a clean and renewable form of energy, which is generated from the anaerobic digestion of organic compounds such as food wastes, cellulosic biomass and animal waste [6-8]. Their main components are CH₄ and CO₂ and it might contain other impurities such as hydrogen sulfide, water, ammonia, hydrogen, nitrogen or oxygen (Table 9.4) [6-8].

Table 9.4. Composition of biogas and natural gas [8].

Component	Biogas	Natural Gas
Methane (%)	40-75	87-97
Carbon dioxide (%)	25-55	0.1-1.0
Hydrogen sulfide (pm)	50-5000	NA
Ammonia (%)	0-1	NA
Water (%)	0-10	NA
Nitrogen (%)	0-5	0.2-5.5
Oxygen (%)	0-2	0.01-0.1
Hydrogen (%)	0-1	Trace-0.02

For biogas application, its quality in both CH_4 content and purity is crucial. Hence, cleaning and purification methods are necessary [6, 8]. Also, CO_2 can be converted into CH_4 through CO_2 methanation, enabling not only to reduce CO_2 emissions related to biogas production, but also to obtain a biogas with higher CH_4 content and, thus, energy content.

Biogas is one of the options to apply CO_2 methanation catalysts, because it is a concentrated and localised source of CO_2 . The results shown in section 9.2 and in Figure 8.5 demonstrate that 15Ni-Tod catalyst possesses the highest catalytic activity among the studied catalysts. Thus, this catalyst could be a promising candidate for biogas upgrading. In the test performed, first, the reduced 15Ni-Tod catalyst has been used for CO_2 methanation and, afterwards, a CH_4 flow in the proportion $\text{CO}_2:\text{CH}_4=40:60$ has been added to the total flow to simulate a synthetic mixture of biogas. As it can be seen in Figure 9.11, the CO_2 conversion decreases from 52 to 48 % with the introduction of CH_4 in the feed gas, while the CH_4 selectivity is maintained around 99 %.

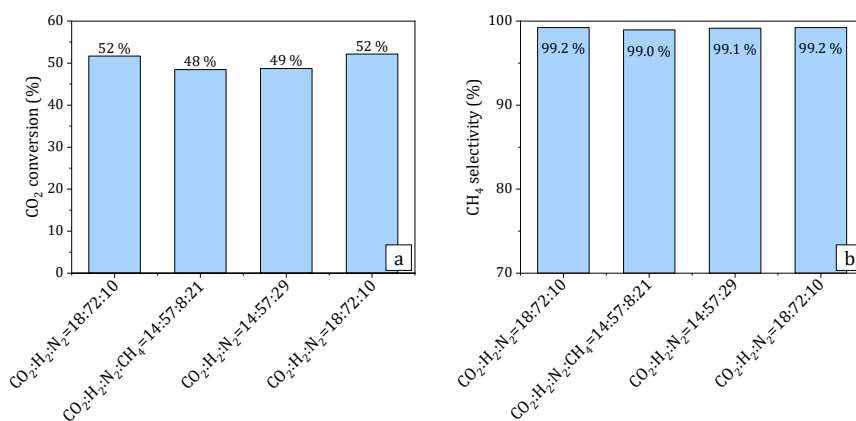


Figure 9.11. Influence of feed composition on CO_2 conversion (a) and CH_4 selectivity (b) of reduced 15Ni-Tod catalyst (15Ni-Tod_R). Reaction conditions: 280 °C, atmospheric pressure and 36000 mL/(g_{cat}·h).

When CH_4 is added to the total flow of reactants, the partial pressures of the other gases of the mixture (CO_2 , H_2 , N_2) are varied and it is known that a variation in the partial pressure of either the reactants or the

products of the reaction might have an effect on the reaction rate. In general, an increase in the partial pressure of the reactants is accompanied by an increase in the reaction rate, while the partial pressure of a reaction product has an inhibitory effect [9, 10].

In the case of this study, the introduction of CH_4 produces both a decrease in the partial pressures of the reactants and an increase in the partial pressure of one of the reaction products. To check whether the decrease in CO_2 conversion is related with the variation of the partial pressure of the reactants or CH_4 , N_2 has been used instead of CH_4 . In this case, the CO_2 conversion is practically equal to the value obtained when CH_4 is introduced (Figure 9.11). Thus, it can be concluded that the variation in CO_2 conversion when CH_4 is introduced is due to the decrease in the partial pressures of the reactants, CO_2 and H_2 . To complete the experiment, the standard CO_2 methanation has been carried out without CH_4 or additional N_2 (Figure 9.11).

Finally, a test introducing CH_4 in the feed gas has been performed to check the stability of the 15Ni-Tod catalyst in these conditions. The results show that 15Ni-Tod catalyst exhibits a stable activity during 24 h with mean values of CO_2 conversion and CH_4 selectivity of 47 and 99.6 %, respectively (Figure 9.12).

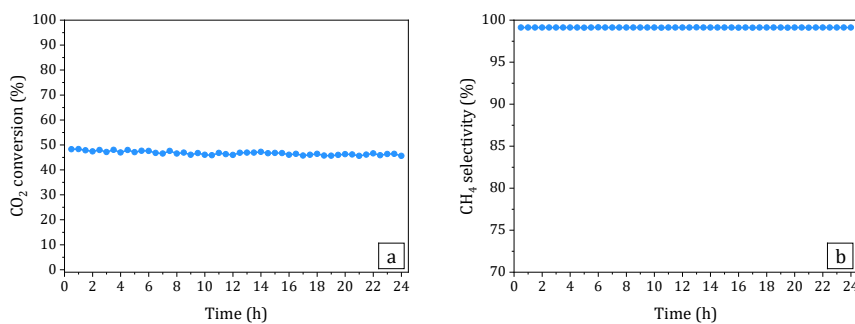


Figure 9.12. Evolution with time of CO_2 conversion (a) and CH_4 selectivity (b) of reduced 15Ni-Tod catalyst (15Ni-Tod_R) with a synthetic biogas as feed. Reaction conditions: 280 °C, atmospheric pressure and 36000 mL/(g_{cat}·h).

Attending to these results, it can be confirmed that a reduction of around 50 % in CO_2 emissions can be achieved using this catalyst. This

decrease in CO₂ emissions would be accompanied by an increase of CH₄ concentration in the biogas from 60 % to 79 %, increasing also the energy content of this biogas. These values are not enough to reach the minimum requirements of natural gas (Table 9.4). However, if temperature is increased just 20 °C, GHSV is slightly decreased and supposing that almost no variation in CO₂ conversion takes place when CH₄ is introduced in these conditions, a reduction of CO₂ emissions of around 75 % will be obtained. Moreover, the CO₂, which will not be emitted, will lead to an improvement in CH₄ concentration up to approximately 90 %, surpassing the minimum content of CH₄ of natural gas (Table 9.4).

These preliminary results show that 15Ni-Tod catalyst can be suitable for biogas upgrading. Concerning this application, further studies will be performed during a recently approved project, funded by the “*Ministerio de Ciencia, Innovación y Universidades de España*” (RTI2018-102161-B-I00). In particular, different concentrations of CH₄ in the feed gas, as well as the presence of characteristic impurities of the biogas (Table 9.4) will be studied. In addition, reaction conditions will be optimised and the use of membranes to separate the different gases will be considered, with the purpose of obtaining high values of CH₄ content in the resulting biogas and enhancing the overall efficiency of the process.

9.5. Conclusions

The most active catalysts obtained during the Thesis (sepiolite and todorokite based catalysts) have been studied from the point of view of their potential applicability. The main conclusions are listed below:

- The catalysts with 20 and 15 wt.% of Ni supported on sepiolite and todorokite, respectively, are stable attending to CO₂ conversion and CH₄ selectivity during 24 h at 36000 mL/(g_{cat}·h), 300 °C and atmospheric pressure. The content of C, the surface area and the phases characteristic of the catalysts before reaction do not change significantly during the test.

- The activity of the catalyst supported on todorokite with 15 wt.% of Ni decreases when the gas hourly space velocity increases.
- With the catalyst supported on todorokite with 15 wt.% of Ni, no significant variation in catalytic performance has been detected when CH₄ is introduced in the feed with a proportion typical from biogas (CO₂:CH₄=40:60). This catalyst is also stable using this feed composition.
- Thus, the use of this catalyst in biogas upgrading allows to reduce CO₂ emissions by approximately 50 %, increasing CH₄ concentration in biogas from 60 to 79 %, at 36000 mL/(g_{cat}·h), 280 °C and atmospheric pressure. Furthermore, a decrease in gas hourly space velocity and an increase in temperature will probably result in higher values of activity and, in this way, a biogas with a higher CH₄ concentration and energy content can be produced.

9.6. References

[1] P. Scherrer, Bestimmung der Größe und der inneren Struktur von Kolloidteilchen mittels Röntgenstrahlen, Nachrichten von der Gesellschaft der Wissenschaften zu Göttingen, Mathematisch-Physikalische Klasse, 1918 (1918) 98-100.

[2] S. Sahebdehfar, M. Takht Ravanchi, Carbon dioxide utilization for methane production: A thermodynamic analysis, Journal of Petroleum Science and Engineering, 134 (2015) 14-22.

[3] S. Abelló, C. Berruenco, D. Montané, High-loaded nickel–alumina catalyst for direct CO₂ hydrogenation into synthetic natural gas (SNG), Fuel, 113 (2013) 598-609.

[4] C. Janke, M.S. Duyar, M. Hoskins, R. Farrauto, Catalytic and adsorption studies for the hydrogenation of CO₂ to methane, Applied Catalysis B: Environmental, 152-153 (2014) 184-191.

[5] C. Perego, S. Peratello, Experimental methods in catalytic kinetics, Catalysis Today, 52 (1999) 133-145.

[6] N. Abatzoglou, S. Boivin, A review of biogas purification processes, *Biofuels, Bioproducts and Biorefining*, 3 (2009) 42-71.

[7] M. Balat, H. Balat, Biogas as a renewable energy source—a review, *Energy Sources, Part A*, 31 (2009) 1280-1293.

[8] R. Kadam, N.L. Panwar, Recent advancement in biogas enrichment and its applications, *Renewable and Sustainable Energy Reviews*, 73 (2017) 892-903.

[9] M.S. Duyar, A. Ramachandran, C. Wang, R.J. Farrauto, Kinetics of CO₂ methanation over Ru/ γ -Al₂O₃ and implications for renewable energy storage applications, *Journal of CO₂ Utilization*, 12 (2015) 27-33.

[10] J. Yang Lim, J. McGregor, A.J. Sederman, J.S. Dennis, Kinetic studies of CO₂ methanation over a Ni/ γ -Al₂O₃ catalyst using a batch reactor, *Chemical Engineering Science*, 141 (2016) 28-45.

Capítulo 10 - Chapter 10

General conclusions

With the aim of developing efficient catalysts for CO₂ methanation reaction, different materials have been studied attending to their physicochemical properties and catalytic activity throughout this Thesis. Among them, the most active materials have been also considered for mechanistic studies and further catalytic tests regarding their applicability. The results obtained and presented in the different chapters of this Thesis have led to the following conclusions:

- (i) Alumina-based catalysts
 - The effect of the surface area and the phase of the alumina used as support has been studied.
 - The reducibility of Ni supported on alumina increases when alumina surface area decreases. Thus, more active catalysts are obtained with aluminas of low surface area.
 - Catalysts based on phases γ and δ of alumina show higher content of metallic Ni and higher catalytic activity than materials supported on phase θ .
- (ii) Zeolite-based catalysts
 - Two types of zeolites: ZSM-5 and ITQ-2, with different Si/Al ratios have been considered as supports.
 - For both zeolites, a low content of Al (high Si/Al ratio) favours Ni reducibility and the removal of water from active sites, giving catalysts with an improved catalytic activity.
 - Ni supported on pure silica ITQ-2, without Al, shows higher catalytic activity than ZSM-5 based catalysts. Its better performance can be attributed to the lower particle size of Ni species in the ITQ-2 sample and, thus, higher number of active sites where the methanation reaction can take place.
- (iii) Sepiolite-based catalysts
 - The influence of the method used to introduce Ni to sepiolite and the Ni loading has been investigated.
 - Ni incorporation by incipient wetness impregnation results in a catalyst with higher thermal stability than sepiolite. However, using precipitation method a catalyst with higher

reduction degree, metallic surface and catalytic activity is obtained.

- The increase of Ni loading up to 20 wt.% promotes the formation of Ni reducible at lower temperature. Hence, metallic surface and catalytic activity increase.

(iv) Structured manganese oxides based catalysts

- Manganese oxide-based catalysts with different structures have been successfully prepared.
- Todorokite-based catalyst shows the highest catalytic activity among all the catalysts studied in this Thesis. In this material, the reduction of the support leads to the formation of small (≈ 5 nm) Ni metallic particles highly dispersed.

(v) Mechanistic studies

- Different mechanism have been proposed for sepiolite and todorokite-based catalysts.
- CO₂ adsorbs dissociatively on both catalysts. The formed CO reacts with activated H₂, leading to CH₄. In the case of todorokite-based catalysts, an additional pathway for adsorption of CO₂ as carbonates exists.
- The ability of todorokite-based catalysts to activate CO₂ via a dissociative as well as an associative mechanism might explain their excellent catalytic performance.

(vi) Tests for catalysts application

- The most active catalysts (sepiolite with 20 wt.% Ni and todorokite with 15 wt.% Ni) maintain their high catalytic activity during 24 h.
- The catalyst supported on todorokite has potential application in biogas upgrading. Its catalytic activity shows no significant variation when CH₄ is introduced in the feed gas and it presents an excellent stability under the studied reaction conditions. In this way, a biogas with a higher concentration of CH₄ and energy content can be obtained.

Anexos

Anexo I: Índice de figuras (*)

Figura 1.1. Emisiones anuales de gases de efecto invernadero: F-Gases (gases fluorados), N ₂ O (óxido nitroso), CH ₄ (metano), CO ₂ FOLU (dióxido de carbono de silvicultura y otros usos del suelo), CO ₂ Fossil fuel and industrial processes (dióxido de carbono de combustibles fósiles y procesos industriales) [4].....	16
Figura 1.2. Variación de indicadores de cambio climático: variación de la temperatura media global terrestre y de la superficie de los océanos (a), variación del nivel del mar (b) y variación de la concentración de gases de efecto invernadero (c) [4].	17
Figura 1.3. Indicadores de cambio climático [4].....	18
Figura 1.4. Emisiones anuales de gases de efecto invernadero: N ₂ O (óxido nitroso), CH ₄ (metano), CO ₂ (dióxido de carbono). Emisiones por habitante (CO ₂ eq/cap) y por producto interior bruto (CO ₂ eq/GDP) [6].	19
Figura 1.5. Emisiones anuales de gases de CO ₂ (dióxido de carbono) en función de su origen. Emisiones por habitante (CO ₂ eq/cap) y por producto interior bruto (CO ₂ eq/GDP) [7].....	19
Figura 1.6. Emisiones anuales de gases de CO ₂ (dióxido de carbono) en función del país emisor [7].	20
Figura 1.7. Concentración atmosférica de CO ₂ registrada en el observatorio en Mauna Loa (Hawái) [8].....	21
Figura 1.8. Variación de energía libre de Gibbs para la formación de compuestos C1 en función del estado de oxidación del C [21].	26
Figura 1.9. Estrategias para reducir emisiones de CO ₂ . <i>Carbon Capture and Storage</i> (CCS) y <i>Carbon Capture and Utilization</i> (CCU).....	27
Figura 1.10. Ciclo de reutilización del C para reducir el uso de fuentes naturales de C y la contribución a las emisiones de CO ₂ [21].....	27
Figura 1.11. Ejemplo de tecnología de <i>Power to Gas</i> (P2G) para convertir el exceso de energía procedente de energía renovables en CH ₄	28
Figura 1.12. Fracciones molares de los compuestos que intervienen en la metanación de CO ₂ en el equilibrio [30].	30

(*) Las figuras incluidas cuentan con los correspondientes permisos.

Figura 1.13. Efecto de la presión y la temperatura sobre la conversión de CO ₂ (a) y la selectividad a CH ₄ (b) en la metanación de CO ₂ [30].	31
Figura 1.14. Efecto de la relación H ₂ :CO ₂ , la presión y la temperatura sobre la conversión de CO ₂ (a) y la selectividad a CH ₄ (b) en la metanación de CO ₂ [30].	31
Figura 1.15. Conversión de CO ₂ (a) y selectividad a CH ₄ (b) de catalizadores de Ni soportado sobre diferentes óxidos en función de la temperatura, a presión atmosférica y 10000 h ⁻¹ [46].	36
Figura 1.16. Estabilidad de catalizadores de Co soportado sobre diferentes óxidos a 400 °C, presión de 3 MPa y 4600 mL/(g _{cat} ·h) [48].	37
Figura 1.17. Conversión de CO ₂ (a) y selectividad a CH ₄ (b) de catalizadores de Ni soportado Al ₂ O ₃ derivado de hidrotalcita (1) y preparado por impregnación con el mismo tamaño de partícula de Ni que el anterior (2) y con la misma carga metálica (3) en función de la temperatura, a presión atmosférica y 75000 mL/(g _{cat} ·h) [65].	38
Figura 1.18. Conversión de CO ₂ (a) y selectividad a CH ₄ (b) de catalizadores de Ni soportado sobre diferentes óxidos, materiales mesoporosos y microporosos en función de la temperatura, a presión atmosférica y 2400 h ⁻¹ [68].	39
Figura 1.19. Influencia del tamaño de partícula de Pd en la formación de productos en la metanación de CO ₂ [77].	41
Figura 1.20. Comparación de la selectividad a los productos obtenidos en la metanación de CO ₂ con catalizadores de Ni/SiO ₂ con diferentes porcentaje en peso a 350 °C y una conversión de CO ₂ del ≈10 % a 350 °C y presión atmosférica [76].	41
Figura 1.21. Conversión de CO ₂ de catalizadores de Ni soportado sobre óxido de Ce y Zr en los que el Ni se introduce por impregnación (IMP), deposición-precipitación (DP) o combustión en urea (UC) en función de la temperatura, a presión de 3,0 MPa y 20000 h ⁻¹ [78].	42
Figura 1.22. Conversión de CO ₂ de catalizadores de Ni soportado sobre ZrO ₂ sintetizado por impregnación (imp) o por combustión en urea (U), glicerol (G2), glicol (G1), etanol (E) o n-propanol (P) en función	

de la temperatura, a presión atmosférica y 48000 mL/(g _{cat} ·h) [83].	44
Figura 1.23. Conversión de CO ₂ y selectividad a CH ₄ de catalizadores de Ni soportado sobre nanotubos de C (CNT) y Al ₂ O ₃ en función de la temperatura, a presión atmosférica y 30000 mL/(g _{cat} ·h). Efecto promotor del Ce [58].	45
Figura 1.24. Conversión de CO ₂ de catalizadores de Ni derivados de hidrotalcita en función de la temperatura y 12000 h ⁻¹ . Efecto promotor del La [53].	46
Figura 1.25. Conversión de CO ₂ (a) y selectividad a CH ₄ (b) de catalizadores de NiMgO _x en función de la temperatura, a presión atmosférica y 40000 h ⁻¹ . Efecto de la adición de diferentes elementos [52].	47
Figura 1.26. Conversión de CO ₂ (a) y selectividad a CH ₄ (b) de catalizadores de Ni derivados de hidrotalcita en función de la temperatura, a presión atmosférica y 75000 mL/(g _{cat} ·h). Efecto promotor del K [65].	48
Figura 1.27. Estabilidad de catalizadores de Ni soportado sobre Ce _{0,72} Zr _{0,28} O ₂ sin promotor, con un 0,5 % en peso de Ru y con un 0,5 % en peso de Rh a 300 °C, presión atmosférica y 43000 h ⁻¹ [49].	49
Figura 1.28. Representación esquemática de los mecanismos de reacción de CO ₂ [88].	50
Figura 1.29. Esquema de la planta de e-gas de Audi [92].	51
Figura 3.1. Programa de calcinación de los catalizadores.	71
Figura 3.2. Haces dispersados tras la reflexión que están en fase (a) y que no están en fase (b) [3].	77
Figura 3.3. Clasificación de isoterma de adsorción según la IUPAC [7].	81
Figura 3.4. Espectro electromagnético [12].	89
Figura 3.5. Bandas de absorción de enlaces en moléculas orgánicas [15].	93

Figura 3.6. Adsorción de CO relativo a Ni soportado sobre Al_2O_3 y las correspondientes frecuencias a las que aparece en cm^{-1} [21].	96
Figura 3.7. Interacción del haz de electrones con la muestra [22].	97
Figura 3.8. Esquema del sistema de reacción.	101
Figura 3.9. Reactor tubular de lecho fijo.	102
Figura 3.10. Cromatogramas correspondientes a un análisis de bypass de los detectores TCD (a) y FID (b).	105
Figura 3.11. Cromatogramas correspondientes a un análisis de reacción de los detectores TCD (a) y FID (b).	106
Figura 3.12. Reflectancia especular (a) y difusa (b).	112
Figura 3.13. Identificación de los componentes del equipo DRIFTS (a) y recorrido del haz de infrarrojo (b).	113
Figura 4.1. Rutas de transformación entre precursores y la fase estable $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ a través de las diferentes alúminas de transición [3].	121
Figura 4.2. Difractogramas de rayos X de las $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ con diferente área ($\gamma_x\text{-Al}_2\text{O}_3$) empleadas como soporte en la preparación de catalizadores basados en Al_2O_3 .	127
Figura 4.3. Difractogramas de rayos X de los catalizadores basados en $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ con diferente área ($\gamma_x\text{-Al}_2\text{O}_3$) calcinados (5Ni/ $\gamma_x\text{-Al}_2\text{O}_3\text{-C}$).	128
Figura 4.4. Perfiles de TPR de los catalizadores basados en $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ con diferente área ($\gamma_x\text{-Al}_2\text{O}_3$) calcinados (5Ni/ $\gamma_x\text{-Al}_2\text{O}_3\text{-C}$).	130
Figura 4.5. Conversión de CO_2 (a) y selectividad a CH_4 (b) en función de la temperatura de reacción de los catalizadores basados en $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ con diferente área ($\gamma_x\text{-Al}_2\text{O}_3$) calcinados y reducidos (5Ni/ $\gamma_x\text{-Al}_2\text{O}_3\text{-CR}$). Condiciones de reacción: 250-450 °C, presión atmosférica y 9000 mL/(g _{cat} ·h). Datos equilibrio: [58].	132
Figura 4.6. Conversión de CO_2 (a) y selectividad a CH_4 (b) en función de la S_{BET} de la $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ utilizada como soporte y los moles de Ni por unidad de superficie de los catalizadores basados en $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ con diferente área calcinados y reducidos. Condiciones de reacción: 350 °C, presión atmosférica y 9000 mL/(g _{cat} ·h).	133

Figura 4.7. Difractogramas de rayos X de las Al_2O_3 con diferente fase ($x\text{-Al}_2\text{O}_3$) empleadas como soporte en la preparación de catalizadores basados en Al_2O_3	135
Figura 4.8. Difractogramas de rayos X utilizados como referencia [3].	136
Figura 4.9. Difractogramas de rayos X de los catalizadores basados en Al_2O_3 con diferente fase ($x\text{-Al}_2\text{O}_3$) calcinados ($5\text{Ni}/x\text{-Al}_2\text{O}_3\text{-C}$).....	137
Figura 4.10. Perfiles de TPR de los catalizadores basados en Al_2O_3 con diferente fase ($x\text{-Al}_2\text{O}_3$) calcinados ($5\text{Ni}/x\text{-Al}_2\text{O}_3\text{-C}$).....	138
Figura 4.11. Conversión de CO_2 (a) y selectividad a CH_4 (b) en función de la temperatura de reacción de los catalizadores basados en Al_2O_3 con diferente fase ($x\text{-Al}_2\text{O}_3$) calcinados y reducidos ($5\text{Ni}/x\text{-Al}_2\text{O}_3\text{-CR}$). Condiciones de reacción: 250-450 °C, presión atmosférica y 9000 mL/($\text{g}_{\text{cat}}\cdot\text{h}$). Datos equilibrio: [58].....	140
Figura 4.12. Variación de la conversión de CO_2 de los diferentes catalizadores basados en alúmina utilizados en los estudios sobre la influencia de área y fase con respecto a la muestra $5\text{Ni}/\gamma_1\text{-Al}_2\text{O}_3$ tomada como referencia. Condiciones de reacción: 350 °C, presión atmosférica y 9000 mL/($\text{g}_{\text{cat}}\cdot\text{h}$).....	141
Figura 5.1. Representación esquemática de la estructura de la zeolita ZSM-5 [10].....	154
Figura 5.2. Representación esquemática de la estructura de la zeolita ITQ-2 [11, 12].....	155
Figura 5.3. Difractogramas de rayos X de las zeolitas ZSM-5 de diferente relación Si/Al (x) comerciales (ZSM-5(x)N) y calcinadas (ZSM-5(x)H).....	161
Figura 5.4. Difractogramas de rayos X de los catalizadores basados en zeolitas ZSM-5 de diferente relación Si/Al (x) calcinados ($5\text{Ni}/\text{ZSM-5}(x)\text{H}_\text{C}$) y las zeolitas empleadas como soporte ($\text{ZSM-5}(x)\text{H}$).....	162
Figura 5.5. Perfiles de TPR de los catalizadores basados en zeolitas ZSM-5 de diferente relación Si/Al (x) calcinados ($5\text{Ni}/\text{ZSM-5}(x)\text{H}_\text{C}$).....	165

- Figura 5.6. Región entre 1400-1600 cm^{-1} a diferentes temperaturas de desorción de los catalizadores basados en zeolitas ZSM-5 de diferente relación Si/Al (x) calcinados (5Ni/ZSM-5(x)H_C) y las zeolitas empleadas como soporte (ZSM-5(x)H)..... 166
- Figura 5.7. Conversión de CO_2 (a) y selectividad a CH_4 (b) en función de la temperatura de reacción de los catalizadores basados en zeolitas ZSM-5 de diferente relación Si/Al (x) calcinados y reducidos (5Ni/ZSM-5(x)H_CR). Condiciones de reacción: 250-450 °C, presión atmosférica y 9000 mL/(g_{cat}·h). Datos equilibrio: [73]. 167
- Figura 5.8. Conversión de CO_2 (a) y selectividad a CH_4 (b) de los catalizadores basados en zeolitas ZSM-5 de diferente relación Si/Al calcinados y reducidos en función de la relación Si/Al de la ZSM-5 utilizada como soporte, a 350 °C, presión atmosférica y 9000 mL/(g_{cat}·h)..... 168
- Figura 5.9. Difractogramas de rayos X de los catalizadores basados en zeolitas ITQ-2 de diferente relación Si/Al (x) calcinados (5Ni/ITQ-2(x)_C) y las zeolitas empleadas como soporte (ITQ-2(x)). 169
- Figura 5.10. Perfiles de TPR de los catalizadores basados en zeolitas ITQ-2 de diferente relación Si/Al (x) calcinados (5Ni/ITQ-2(x)_C). 172
- Figura 5.11. Región entre 1400-1600 cm^{-1} a diferentes temperaturas de desorción de los catalizadores basados en zeolitas ITQ-2 de diferente relación Si/Al (x) calcinados (5Ni/ITQ-2(x)_C). 172
- Figura 5.12. Conversión de CO_2 (a) y selectividad a CH_4 (b) en función de la temperatura de reacción de los catalizadores basados en zeolitas ITQ-2 de diferente relación Si/Al (x) calcinados y reducidos (5Ni/ITQ-2(x)_CR). Condiciones de reacción: 250-450 °C, presión atmosférica y 9000 mL/(g_{cat}·h). Datos equilibrio: [73]. 174
- Figura 5.13. Conversión de CO_2 (a) y selectividad a CH_4 (b) en función de la temperatura de reacción de los catalizadores basados en zeolitas ZSM-5 e ITQ-2 de relación Si/Al elevada calcinados y reducidos (5Ni/ZSM-5(140)H_CR, 5Ni/ITQ-2(∞)_CR). Condiciones de reacción: 250-450 °C, presión atmosférica y 9000 mL/(g_{cat}·h). Datos equilibrio: [73]. 175

Figura 6.1. Representación esquemática de la estructura de la sepiolita formada por bloques compuestos por una capa octaédrica que contiene Mg entre dos capas tetraédricas con Si y canales o túneles ocupados por agua zeolítica [2].....	188
Figura 6.2. Difractogramas de rayos X de los catalizadores basados en sepiolita preparados por impregnación a humedad incipiente (I) y precipitación (P) (5Ni/Sep(I) y 5Ni-Sep(P)) y de la sepiolita empleada como soporte (Sep).	194
Figura 6.3. Difractogramas de rayos X de los catalizadores basados en sepiolita preparados por impregnación a humedad incipiente (I) y precipitación (P) calcinados (5Ni/Sep(I)_C y 5Ni-Sep(P)_C) y de la sepiolita empleada como soporte sin calcinar (Sep) y calcinada (Sep_C450).....	195
Figura 6.4. Difractogramas de rayos X de los catalizadores basados en sepiolita preparados por impregnación a humedad incipiente (I) y precipitación (P) calcinados y reducidos (5Ni/Sep(I)_CR y 5Ni-Sep(P)_CR) y de la sepiolita empleada como soporte calcinada y reducida (Sep_C450R).....	196
Figura 6.5. Difractogramas de rayos X de la sepiolita sin calcinar (Sep), calcinada a 150 °C (Sep_C150), a 350 °C (Sep_C350), a 450 °C (Sep_C450) y a 850 °C (Sep_C850).....	197
Figura 6.6. Región Ni2p (a), Si2p (b) y Mg1s (c) de los espectros de XPS de los catalizadores basados en sepiolita preparados por impregnación a humedad incipiente (I) y precipitación (P) calcinados (5Ni/Sep(I)_C y 5Ni-Sep(P)_C) y reducidos (5Ni/Sep(I)_CR y 5Ni-Sep(P)_CR).....	200
Figura 6.7. Región Ni2p3/2 de los espectros de XPS de los catalizadores basados en sepiolita preparados por impregnación a humedad incipiente (I) y precipitación (P) calcinados (5Ni/Sep(I)_C y 5Ni-Sep(P)_C) y reducidos (5Ni/Sep(I)_CR y 5Ni-Sep(P)_CR).....	201
Figura 6.8. Espectros de adsorción de CO a -150 °C (a) y -100 °C (b) de los catalizadores basados en sepiolita preparados por impregnación a humedad incipiente (I) y precipitación (P) calcinados (5Ni/Sep(I)_C y 5Ni-Sep(P)_C).....	203

Figura 6.9. Perfiles de TPR de los catalizadores basados en sepiolita preparados por impregnación a humedad incipiente (I) y precipitación (P) calcinados (5Ni/Sep(I)_C y 5Ni-Sep(P)_C).	204
Figura 6.10. Imágenes obtenidas mediante HR-TEM en modo STEM de los catalizadores basados en sepiolita preparados por impregnación a humedad incipiente (I) y precipitación (P) calcinados y reducidos (5Ni/Sep(I)_CR (a) y 5Ni-Sep(P)_CR (b)).....	205
Figura 6.11. Conversión de CO ₂ (a) y selectividad a CH ₄ (b) en función de la temperatura de reacción de los catalizadores basados en sepiolita preparados por impregnación a humedad incipiente (I) y precipitación (P) calcinados y reducidos (5Ni/Sep(I)_CR y 5Ni-Sep(P)_CR). Condiciones de reacción: 250-450 °C, presión atmosférica y 9000 mL/(g _{cat} ·h). Datos equilibrio: [66].	206
Figura 6.12. Selectividad a CH ₄ de los catalizadores basados en sepiolita preparados por impregnación a humedad incipiente (I) y precipitación (P) calcinados y reducidos (5Ni/Sep(I)_CR y 5Ni-Sep(P)_CR) obtenida al mismo nivel de conversión de CO ₂ (15 %) y temperatura (300 °C).....	207
Figura 6.13. Difractogramas de rayos X de los catalizadores basados en sepiolita con diferente porcentaje en peso de Ni (x) preparados por precipitación tras la incorporación de Ni (xNi-Sep(P)) y de la sepiolita empleada como soporte (Sep).....	209
Figura 6.14. Difractogramas de rayos X de los catalizadores basados en sepiolita con diferente porcentaje en peso de Ni (x) preparados por precipitación calcinados (xNi-Sep(P)_C) y de la sepiolita empleada como soporte calcinada (Sep_C450).....	210
Figura 6.15. Difractogramas de rayos X de los catalizadores basados en sepiolita con diferente porcentaje en peso de Ni (x) preparados por precipitación calcinados y reducidos (xNi-Sep(P)_CR) y de la sepiolita empleada como soporte calcinada y reducida (Sep_C450R).	211
Figura 6.16. Región Ni2p (a), Si2p (b) y Mg1s (c) de los espectros de XPS de los catalizadores basados en sepiolita con diferente porcentaje en peso de Ni (x) preparados por precipitación calcinados (xNi-Sep(P)_C) y reducidos (xNi-Sep(P)_CR).....	214

Figura 6.17. Región Ni2p3/2 de los espectros de XPS de los catalizadores basados en sepiolita con diferente porcentaje en peso de Ni (x) preparados por precipitación calcinados (xNi-Sep(P)_C) y reducidos (xNi-Sep(P)_CR).....	216
Figura 6.18. Perfiles de TPR de los catalizadores basados en sepiolita con diferente porcentaje en peso de Ni (x) preparados por precipitación y calcinados (xNi-Sep(P)_C).....	217
Figura 6.19. Perfiles de TPR deconvolucionados de los catalizadores basados en sepiolita con diferente porcentaje en peso de Ni (x) preparados por precipitación calcinados (5Ni-Sep(P)_C (a) y 30Ni-Sep(P)_C (b)).....	218
Figura 6.20. Conversión de CO ₂ (a) y selectividad a CH ₄ (b) en función del contenido de Ni de los catalizadores basados en sepiolita preparados por precipitación calcinados y reducidos (xNi-Sep(P)_CR). Condiciones de reacción: 300-400 °C, presión atmosférica y 36000 mL/(g _{cat} ·h).....	220
Figura 6.21. Selectividad a CH ₄ de los catalizadores basados en sepiolita con diferente porcentaje en peso de Ni (x) preparados por precipitación calcinados y reducidos (xNi-Sep(P)_CR) obtenida al mismo nivel de conversión de CO ₂ (15 %) y temperatura (300 °C).	221
Figura 7.1. Estructuras laminares (OL) y de túnel (OMS) formadas por octaedros de óxido de Mn (MnO ₆ ^{x-}) [6].....	234
Figura 7.2. Estructura y distancia entre láminas de birnesita deshidratada (a), birnesita (b), buserita (c) [9].	234
Figura 7.3. Etapas de la síntesis del material todorokita con un metal (M) [36].....	237
Figura 7.4. Difractogramas de rayos X de los catalizadores basados en óxidos de manganeso estructurados obtenidos en diferentes fases durante la síntesis de 15Ni-Tod (7Ni-Bus/Bir, 15Ni-Bus, 15Ni-Tod) y del material de referencia sin Ni (Bir).	239
Figura 7.5. Difractogramas de rayos X del catalizador basado en el óxido de manganeso estructurado tipo todorokita calcinado (15Ni-Tod_C),	

calcinado y reducido (15Ni-Tod_CR) y solo reducido (15Ni-Tod_R).	240
Figura 7.6. Región Ni2p (a) y Mn2p (b) de los espectros de XPS del catalizador basado en el óxido de manganeso estructurado tipo todorokita tal cual fue sintetizado (15Ni-Tod), calcinado (15Ni-Tod_C) y de los materiales anteriores reducidos (15Ni-Tod_R y 15Ni-Tod_CR).....	243
Figura 7.7. Región Mn3s de los espectros de XPS del catalizador basado en el óxido de manganeso estructurado tipo todorokita tal cual fue sintetizado (15Ni-Tod) y reducido (15Ni-Tod_R).....	245
Figura 7.8. Región Ni2p3/2 de los espectros de XPS del catalizador basado en el óxido de manganeso estructurado tipo todorokita tal cual fue sintetizado (15Ni-Tod), calcinado (15Ni-Tod_C) y de los materiales anteriores reducidos (15Ni-Tod_R y 15Ni-Tod_CR)....	246
Figura 7.9. Región O1s de los espectros de XPS del catalizador basado en el óxido de manganeso estructurado tipo todorokita tal cual fue sintetizado (15Ni-Tod) y calcinado (15Ni-Tod_C).....	247
Figura 7.10. Perfiles de TPR de los catalizadores basados en óxidos de manganeso estructurados obtenidos en diferentes fases durante la síntesis de 15Ni-Tod_C (15Ni-Bus, 15Ni-Tod, 15Ni-Tod_C).....	249
Figura 7.11. Perfil de TPR deconvolucionado del catalizador basado en el óxido de manganeso estructurado tipo todorokita tal cual fue sintetizado (15Ni-Tod). Los parámetros de la deconvolución se muestran en la Tabla 7.5.....	250
Figura 7.12. Perfil de TPR deconvolucionado del catalizador basado en el óxido de manganeso estructurado tipo buserita tal cual fue sintetizado (15Ni-Bus). Los parámetros de la deconvolución se muestran en la Tabla 7.6.....	252
Figura 7.13. Imágenes obtenidas mediante FESEM del catalizador basado en el óxido de manganeso estructurado tipo todorokita tal cual fue sintetizado (15Ni-Tod) (a) y reducido (15Ni-Tod_R) (b y c).....	253
Figura 7.14. Imágenes obtenidas mediante HR-TEM del catalizador basado en el óxido de manganeso estructurado tipo todorokita reducido (15Ni-Tod_R) (a y b).....	254

Figura 7.15. Conversión de CO ₂ (a) y selectividad a CH ₄ (b) en función de la temperatura de reacción de los catalizadores basados en óxidos de manganeso estructurados obtenidos en diferentes fases durante la síntesis de 15Ni-Tod_C reducidos (15Ni-Bus_R, 15Ni-Tod_R, 15Ni-Tod_CR) y del material de referencia sin Ni calcinado y reducido (Bir_CR). Condiciones de reacción: 250-450 °C, presión atmosférica y 36000 mL/(g _{cat} ·h). Datos equilibrio: [62].	255
Figure 8.1. Schematic diagram of CO ₂ methanation reaction mechanisms [1].	267
Figure 8.2. CO ₂ mechanism via CO formation by direct dissociation of CO ₂ [7].	269
Figure 8.3. CO ₂ mechanism via CO formation by decomposition of formate species decomposition (consecutive pathway) or through the direct hydrogenation of formate species (parallel pathway) [9].	270
Figure 8.4. CO ₂ mechanism through the direct hydrogenation of carbonate and formate species (a) CO formation on reduced ceria (b) [10].	270
Figure 8.5. Comparison of CO ₂ conversion obtained with the catalysts considered in this work. Reaction conditions: 300 °C, atmospheric pressure and *9000 or **36000 mL/(g _{cat} ·h).	272
Figure 8.6. <i>Operando</i> DRIFT subtracted spectra of calcined and reduced sepiolite based catalysts (5Ni/Sep(I)_CR and 5Ni-Sep(P)_CR) recorded after 30 min exposure to the methanation feed (CO ₂ :H ₂ :He=18:72:10) at different temperatures (a) and MS profiles (b).	273
Figure 8.7. In situ DRIFT subtracted spectra of calcined and reduced sepiolite based catalyst (5Ni-Sep(P)_CR) recorded after exposure to firstly CO ₂ :He=18:82 and secondly to H ₂ :He=72:28 at 350 °C (a) and comparison of the Ni ⁰ -CO bands after adsorption of CO ₂ and exposure to H ₂ (b).	275
Figure 8.8. <i>In situ</i> DRIFT subtracted spectra of reduced todorokite based catalyst (15Ni-Tod_R) recorded after 0.5 min exposure to the	

methanation feed (CO₂:H₂:He=18:72:10) at different temperatures.
..... 276

Figure 8.9. *In situ* DRIFT subtracted spectra of reduced todorokite based catalyst (15Ni-Tod_R) recorded after exposure to firstly CO₂:He=18:82 and secondly to H₂:He=72:28 at 350 °C (a) and spectrum resulting from subtraction of the spectrum measured after CO₂ adsorption from that measured after H₂ exposure (b). . 277

Figure 8.10. *In situ* DRIFT spectra of calcined and reduced birnessite catalyst (Bir_CR) recorded before and after exposure to firstly CO₂:He=18:82 (a) and secondly to H₂:He=72:28 at 350 °C (b)..... 278

Figure 8.11. *Operando* DRIFT spectra of reduced sepiolite based catalyst (5Ni-Sep(P)_CR) and todorokite based catalyst (15Ni-Tod_R) recorded after 0.5 min exposure to the methanation feed (CO₂:H₂:He=18:72:10) at 250 °C (a) and MS profiles (b)..... 279

Figure 8.12. Proposed reaction pathways for CO₂ methanation over sepiolite and todorokite based catalysts..... 279

Figure 9.1. Comparison of CO₂ conversion obtained with the catalysts considered in this work. Reaction conditions: 300 °C, atmospheric pressure and *9000 or **36000 mL/(g_{cat}·h)..... 287

Figure 9.2. Evolution with time of CO₂ conversion (a) and CH₄ selectivity (b) of the 20Ni-Sep(P)_CR catalyst. Reaction conditions: 300 °C, atmospheric pressure and 36000 mL/(g_{cat}·h)..... 288

Figure 9.3. X-ray diffraction patterns of 20Ni-Sep(P) catalyst before (20Ni-Sep(P)_CR) and after (20Ni-Sep(P)_CR®) stability test. 289

Figure 9.4. FESEM images of 20Ni-Sep(P) catalyst before (a) and after (b) stability test..... 290

Figure 9.5. Evolution with time of CO₂ conversion (a) and CH₄ selectivity (b) of the 15Ni-Tod_R catalyst. Reaction conditions: 300 °C, atmospheric pressure and 36000 mL/(g_{cat}·h)..... 291

Figure 9.6. X-ray diffraction patterns of 15Ni-Tod catalyst before (15Ni-Tod_R) and after (15Ni-Tod_R®) stability test..... 292

Figure 9.7. FESEM images of 15Ni-Tod catalyst before (a) and after (b) stability test. 293

Figure 9.8. HR-TEM images of 15Ni-Tod catalyst before (a) and after (b) stability test.....	293
Figure 9.9. CO ₂ conversion of reduced 15Ni-Tod catalyst (15Ni-Tod_R) as a function of gas hourly space velocity (GHSV). The quantity of catalyst and the total feed flow have been varied to achieve different GHSV. Reaction conditions: 300 °C and atmospheric pressure. Equilibrium data: [2].	294
Figure 9.10. Influence of contact time on CO ₂ conversion for reduced 15Ni-Tod catalyst (15Ni-Tod_R). Reaction conditions: 300 °C and atmospheric pressure.	295
Figure 9.11. Influence of feed composition on CO ₂ conversion (a) and CH ₄ selectivity (b) of reduced 15Ni-Tod catalyst (15Ni-Tod_R). Reaction conditions: 280 °C, atmospheric pressure and 36000 mL/(g _{cat} ·h).....	296
Figure 9.12. Evolution with time of CO ₂ conversion (a) and CH ₄ selectivity (b) of reduced 15Ni-Tod catalyst (15Ni-Tod_R) with a synthetic biogas as feed. Reaction conditions: 280 °C, atmospheric pressure and 36000 mL/(g _{cat} ·h).	297

Anexo II: Índice de tablas

Tabla 1.1. Producción de compuestos a partir de CO ₂ y CO ₂ consumido [20].....	26
Tabla 1.2. Reacciones relacionadas con la metanación de CO ₂ [30].....	29
Tabla 1.3. Catalizadores para la metanación de CO ₂ . Resultados catalíticos y condiciones de reacción.....	34
Tabla 3.1. Catalizadores basados en alúmina.....	71
Tabla 3.2. Catalizadores basados en zeolitas.....	71
Tabla 3.3. Catalizadores basados en sepiolita.....	72
Tabla 3.4. Catalizadores basados en óxidos de manganeso estructurados.	72
Tabla 3.5. Resumen de condiciones de reacción de los ensayos catalíticos.....	107
Tabla 4.1. Nomenclatura de los catalizadores basados en alúmina con diferente área y fase, preparados por impregnación a humedad incipiente y con un 5 % en peso de Ni.....	125
Tabla 4.2. Nomenclatura de las alúminas empleadas como soporte para la preparación de catalizadores basados en alúmina con diferente área y fase.....	126
Tabla 4.3. S _{BET} determinada por adsorción-desorción de N ₂ de los catalizadores basados en γ -Al ₂ O ₃ con diferente área calcinados (5Ni/ γ _x -Al ₂ O ₃ _C) y de las γ -Al ₂ O ₃ con diferente área (γ _x -Al ₂ O ₃) empleadas como soporte.....	128
Tabla 4.4. Composición química determinada por ICP-OES de los catalizadores basados en γ -Al ₂ O ₃ con diferente área (γ _x -Al ₂ O ₃) calcinados (5Ni/ γ _x -Al ₂ O ₃ _C).....	129
Tabla 4.5. Porcentaje de Ni reducido determinado por TPR de los catalizadores basados en γ -Al ₂ O ₃ con diferente área (γ _x -Al ₂ O ₃) calcinados y reducidos (5Ni/ γ _x -Al ₂ O ₃ _CR).....	131
Tabla 4.6. S _{BET} determinada por adsorción-desorción de N ₂ de los catalizadores basados en Al ₂ O ₃ con diferente fase (x-Al ₂ O ₃)	

calcinados (5Ni/x-Al ₂ O ₃ _C) y de las Al ₂ O ₃ con diferente fase (x-Al ₂ O ₃) empleadas como soporte (x-Al ₂ O ₃).	137
Tabla 4.7. Composición química determinada por ICP-OES de los catalizadores basados en Al ₂ O ₃ con diferente fase (x-Al ₂ O ₃) calcinados (5Ni/x-Al ₂ O ₃ _C).	138
Tabla 4.8. Porcentaje de Ni reducido determinado por TPR de los catalizadores basados en Al ₂ O ₃ con diferente fase (x-Al ₂ O ₃) calcinados y reducidos (5Ni/x-Al ₂ O ₃ _CR).	139
Tabla 5.1. Nomenclatura de los catalizadores basados en zeolita ZSM-5 e ITQ-2 de diferente relación Si/Al, preparados por impregnación a humedad incipiente y con un 5 % en peso de Ni.	159
Tabla 5.2. Tamaño de cristal de la fase NiO calculada mediante la ecuación de Scherrer [60] de los catalizadores basados en zeolitas ZSM-5 de diferente relación Si/Al (x) calcinados (5Ni/ZSM-5(x)H_C).	162
Tabla 5.3. Propiedades texturales determinadas por adsorción-desorción de N ₂ de los catalizadores basados en zeolitas ZSM-5 de diferente relación Si/Al (x) calcinados (5Ni/ZSM-5(x)H_C) y las zeolitas comerciales (ZSM-5(x)N).	163
Tabla 5.4. Composición química determinada por ICP-OES de los catalizadores basados en zeolitas ZSM-5 de diferente relación Si/Al (x) calcinados (5Ni/ZSM-5(x)H_C) y las zeolitas empleadas como soporte (ZSM-5(x)H).	164
Tabla 5.5. Cantidad de piridina adsorbida a diferentes temperaturas de desorción de los catalizadores basados en zeolitas ZSM-5 de diferente relación Si/Al (x) calcinados (5Ni/ZSM-5(x)H_C) y las zeolitas empleadas como soporte (ZSM-5(x)H).	166
Tabla 5.6. Propiedades texturales determinadas por adsorción-desorción de N ₂ de los catalizadores basados en zeolitas ITQ-2 de diferente relación Si/Al (x) calcinados (5Ni/ITQ-2(x)_C) y las zeolitas empleadas como soporte (ITQ-2(x)).	170
Tabla 5.7. Composición química determinada por ICP-OES de los catalizadores basados en zeolitas ITQ-2 de diferente relación Si/Al	

(x) calcinados (5Ni/ITQ-2(x)_C) y las zeolitas empleadas como soporte (ITQ-2(x)).....	171
Tabla 5.8. Cantidad de piridina adsorbida a diferentes temperaturas de desorción de los catalizadores basados en zeolitas ITQ-2 de diferente relación Si/Al (x) calcinados (5Ni/ITQ-2(x)_C).....	173
Tabla 6.1. Nomenclatura de los catalizadores basados en sepiolita, preparados con diferentes métodos y contenido de Ni.	193
Tabla 6.2. Propiedades texturales determinadas por adsorción-desorción de N ₂ de la sepiolita sin calcinar (Sep), calcinada a 150 °C (Sep_C150), a 350 °C (Sep_C350), a 450 °C (Sep_C450) y a 850 °C (Sep_C850).....	197
Tabla 6.3. Propiedades texturales determinadas por adsorción-desorción de N ₂ de los catalizadores basados en sepiolita preparados por impregnación a humedad incipiente (I) y precipitación (P) calcinados (5Ni/Sep(I)_C y 5Ni-Sep(P)_C).....	198
Tabla 6.4. Composición química determinada por ICP-OES de los catalizadores basados en sepiolita preparados por impregnación a humedad incipiente (I) y precipitación (P) calcinados (5Ni/Sep(I)_C y 5Ni-Sep(P)_C) y de la sepiolita empleada como soporte sin calcinar (Sep) y calcinada (Sep_C450).....	199
Tabla 6.5. Composición química en <i>bulk</i> y en superficie determinada por ICP-OES y XPS, respectivamente, de los catalizadores basados en sepiolita preparados por impregnación a humedad incipiente (I) y precipitación (P) calcinados (5Ni/Sep(I)_C y 5Ni-Sep(P)_C) y reducidos (5Ni/Sep(I)_CR y 5Ni-Sep(P)_CR).....	200
Tabla 6.6. Superficie metálica activa determinada por quimisorción de H ₂ de los catalizadores basados en sepiolita preparados por impregnación a humedad incipiente (I) y precipitación (P) calcinados y reducidos (5Ni/Sep(I)_CR y 5Ni-Sep(P)_CR).	205
Tabla 6.7. Tamaño de cristal de la fase NiO y Ni metálico calculado mediante la ecuación de Scherrer [68] de los catalizadores basados en sepiolita con diferente porcentaje en peso de Ni (x) preparados por precipitación calcinados (xNi-Sep(P)_C) y reducidos (xNi-Sep(P)_CR). La abreviatura n. d. se refiere a no detectado.....	211

Tabla 6.8. Propiedades texturales determinadas por adsorción-desorción de N ₂ de los catalizadores basados en sepiolita con diferente porcentaje en peso de Ni (x) preparados por precipitación calcinados (xNi-Sep(P)_C) y de la sepiolita empleada como soporte calcinada (Sep_C450).....	212
Tabla 6.9. Composición química determinada por ICP-OES de los catalizadores basados en sepiolita con diferente porcentaje en peso de Ni (x) preparados por precipitación y calcinados (xNi-Sep(P)_C) y de la sepiolita empleada como soporte sin calcinar (Sep) y calcinada (Sep_C450).....	213
Tabla 6.10. Composición química en <i>bulk</i> y en superficie determinada por ICP-OES y XPS, respectivamente, de los catalizadores basados en sepiolita con diferente porcentaje en peso de Ni (x) preparados por precipitación calcinados (xNi-Sep(P)_C) y reducidos (xNi-Sep(P)_CR).....	214
Tabla 6.11. Superficie metálica activa determinada por quimisorción de H ₂ de los catalizadores basados en sepiolita con diferente porcentaje en peso de Ni (x) preparados por precipitación calcinados (xNi-Sep(P)_C).....	219
Tabla 7.1. Nomenclatura de los catalizadores basados en óxidos de manganeso estructurados, preparados por un procedimiento descrito en bibliografía [36] y con diferente contenido de Ni.	237
Tabla 7.2. . S _{BET} determinada por adsorción-desorción de N ₂ de los catalizadores basados en óxidos de manganeso estructurados tal cual fueron sintetizados (15Ni-Bus, 15Ni-Tod), calcinados (15Ni-Tod_C) y del material de referencia sin Ni calcinado (Bir_C).....	241
Tabla 7.3. Composición química determinada por ICP-OES de los catalizadores basados en óxidos de manganeso estructurados obtenidos en diferentes fases durante la síntesis de 15Ni-Tod_C (7Ni-Bus/Bir, 15Ni-Bus, 15Ni-Tod, 15Ni-Tod_C) y del material de referencia sin Ni (Bir).....	242
Tabla 7.4. Composición química en <i>bulk</i> y en superficie determinada por ICP-OES y XPS, respectivamente, del catalizador basado en el óxido de manganeso estructurado tipo todorokita tal cual fue sintetizado	

(15Ni-Tod), calcinado (15Ni-Tod_C) y de los materiales anteriores reducidos (15Ni-Tod_R y 15Ni-Tod_CR).	244
Tabla 7.5. Parámetros de la deconvolución mostrada en la Figura 7.11 del perfil de TPR del catalizador basado en el óxido de manganeso estructurado tipo todorokita tal cual fue sintetizado (15Ni-Tod).	250
Tabla 7.6. Parámetros de la deconvolución mostrada en la Figura 7.12 del perfil de TPR del catalizador basado en el óxido de manganeso estructurado tipo buserita tal cual fue sintetizado (15Ni-Bus).....	252
Table 8.1. Nomenclature of the sepiolite and structured manganese oxides based catalysts considered for mechanistic studies.	272
Table 9.1. Nomenclature of the sepiolite and todorokite based catalysts considered for additional tests.	288
Table 9.2. Ni ⁰ crystal size, C content and S _{BET} determined by Scherrer equation [1], elemental analysis and N ₂ adsorption-desorption, respectively, of 20Ni-Sep(P) catalyst after calcination (20Ni-Sep(P)_C), before (20Ni-Sep(P)_CR) and after (20Ni-Sep(P)_CR*) stability test.....	290
Table 9.3. MnO crystal size, C content and S _{BET} determined by Scherrer equation [1], elemental analysis and N ₂ adsorption-desorption, respectively, of 15Ni-Tod catalyst as synthesized (15Ni-Tod), before (15Ni-Tod_R) and after (15Ni-Tod_R*) stability test.....	292
Table 9.4. Composition of biogas and natural gas [8].....	295

Anexo III: Producción científica

Publicaciones:

- (i) Cerdá-Moreno, C., Da Costa-Serra, J. F., & Chica, A. (2019). Co and La supported on Zn-Hydrotalcite-derived material as efficient catalyst for ethanol steam reforming. *International Journal of Hydrogen Energy*, 44(25), 12685-12692.
- (ii) Cerdá-Moreno, C., Chica, A., Keller, S., Rautenberg, C., Bentrup, U. Ni-Sepiolite and Ni-Todorokite as efficient CO₂ methanation catalysts: Mechanistic insight by *operando* DRIFTS. *Applied Catalysis B: Environmental*. (Enviado. Pendiente de contestación).
- (iii) *In situ* water removal from CO₂ methanation process with a polymeric thin film composite membrane. (En fase de elaboración).

Congresos:

- (i) Cerdá-Moreno, C., Da Costa-Serra, J. F., Concepción, P., Rautenberg, C., Bentrup, U., Chica, A. Metanación de CO₂ mediante catalizadores de Ni soportados sobre sepiolita natural. Incorporación del Ni, actividad catalítica y mecanismo de reacción.
(Póster) - Congreso de la Sociedad Española de Catálisis (24/06/2019 - 26/06/2019). Córdoba (España).
- (ii) Cerdá-Moreno, C., Chica, A., Rautenberg, C., Bentrup, U. Ni-promoted sepiolite as efficient catalyst for CO₂ methanation: a catalytic and *operando* drift spectroscopic study.
(Póster) - 52. Jahrestreffen Deutscher Katalytiker (13/03/2019 - 15/03/2019). Weimar (Alemania).
- (iii) Cerdá-Moreno, C., Concepción, P., Chica, A. Metanación de CO₂ sobre catalizadores de Ni soportado en sepiolita natural. Influencia del contenido de Ni y mecanismo de reacción.
(Oral) - XXVI Congresso Ibero-Americano De Catálise (09/09/2018 - 14/09/2018). Coimbra (Portugal).

- (iv) Cerdá-Moreno, C., Chica, A. Metanación de CO₂ sobre catalizadores de Ni soportado en Al₂O₃. Influencia de las fases cristalinas de Al₂O₃ presentes.
(Oral) - III Encuentro De Jóvenes Investigadores de la Sociedad Española de Catálisis (25/06/2018 - 27/06/2018). Valencia (España).
- (v) Cerdá-Moreno, C., Chica, A. Sepiolite clay promoted with nickel as efficient catalyst to produce methane from CO₂.
(Oral) - International Clay Conference (17/07/2017 - 21/07/2017). Granada (España).
- (vi) Cerdá-Moreno, C., Chica, A. Obtención de CH₄ a partir de la hidrogenación de CO₂ mediante catalizadores de níquel soportados sobre sepiolita natural.
(Oral) - Congreso de la Sociedad Española de Catálisis (26/06/2017 - 28/06/2017). Oviedo (España).
- (vii) Cerdá-Moreno, C., Chica, A. Valorización de CO₂ por hidrogenación utilizando catalizadores de Ni soportados sobre sepiolita natural.
(Póster) - Aportando valor al CO₂ (09/05/2017 - 10/05/2017). Tarragona (España).
- (viii) Cerdá-Moreno, C., Chica, A. Hidrogenación selectiva de CO₂ mediante catalizadores de níquel soportados sobre sepiolita natural.
(Póster) II Encuentro De Jóvenes Investigadores de la Sociedad Española de Catálisis (27/06/2016 - 29/06/2016). Ciudad Real (España).

Patentes:

- (i) Cristina Cerdá-Moreno, Antonio Chica. Catalizadores basados en óxidos de manganeso estructurados (laminares y porosos) aplicados a la metanación de CO₂. Española. (En revisión).