



Universidad del País Vasco
Euskal Herriko Unibertsitatea



ZTF-FCT
Zientzia eta Teknologia Fakultatea
Facultad de Ciencia y Tecnología



FACULTAD DE CIENCIA Y TECNOLOGÍA. LEIOA

TRABAJO FIN DE GRADO INGENIERÍA QUÍMICA

PRODUCCIÓN DE HIDRÓGENO POR
OXIDACIÓN PARCIAL DE METANO
SOBRE ESPINELAS DE ALUMINATO
DE NÍQUEL

Alumno/a *Astobiza Tamame, Amaia*

Fecha *Junio 2015*

Director/a
Dr. Rubén López Fonseca

Curso Académico
2014/15



FACULTAD DE CIENCIA Y TECNOLOGÍA. LEIOA

TRABAJO FIN DE GRADO INGENIERÍA QUÍMICA

PRODUCCIÓN DE HIDRÓGENO POR
OXIDACIÓN PARCIAL DE METANO
SOBRE ESPINELAS DE ALUMINATO
DE NÍQUEL

Alumno/a *Astobiza Tamame, Amaia*

Fecha *Junio 2015*

Director/a

Dr. Rubén López Fonseca

Curso Académico

2014/15

INDICE

1. INTRODUCCIÓN.....	1
1.1 EL HIDRÓGENO COMO COMBUSTIBLE.....	1
1.2 TÉCNICAS PARA LA OBTENCIÓN DE HIDRÓGENO.....	1
1.3 TECNOLOGÍAS DE REFORMADO DE METANO.....	3
1.3.1 Oxidación parcial, POX.....	3
1.3.2 Reformado con vapor, SR.....	4
1.3.3 Reformado Autotérmico, ATR.....	5
1.4 CRITERIOS DE ELECCIÓN DE LOS CATALIZADORES PARA EL REFORMADO.....	6
1.4.1 Actividad catalítica.....	6
1.4.2 Estabilidad.....	6
1.4.3 Selectividad.....	6
1.5 CATALIZADORES DE NÍQUEL PARA EL REFORMADO DE HIDROCARBUROS.....	6
2. OBJETIVOS.....	9
3. MATERIALES, METODOLOGÍA EXPERIMENTAL Y EQUIPOS.....	10
3.1 SÍNTESIS DE LOS CATALIZADORES.....	10
3.2 CARACTERIZACIÓN DE LOS CATALIZADORES.....	10
3.2.1 Difracción de rayos X.....	10
3.2.2 Fluorescencia de rayos X.....	11
3.2.3 Reducción a temperatura programada.....	11
3.2.4 Adsorción física de gases.....	12
3.3 EQUIPO Y PROCEDIMIENTO DE REACCIÓN.....	14
4. RESULTADOS.....	16
4.1 CARACTERIZACIÓN DE LOS CATALIZADORES.....	16
4.1.1 Propiedades estructurales.....	16
4.1.2 Propiedades texturales.....	21
4.2 COMPORTAMIENTO DE LOS CATALIZADORES.....	22
4.2.1 Actividad y estabilidad de los catalizadores.....	22
4.2.2 Caracterización de los catalizadores usados.....	25
5. RESUMEN Y CONCLUSIONES.....	28
5.1 RESUMEN.....	28

5.2 CONCLUSIONES	29
6. NOMENCLATURA.....	30
6.1 LETRAS GRIEGAS	31
6.2 ABREVIATURAS Y ACRÓNIMOS.....	31
7. BIBLIOGRAFÍA	33

1. INTRODUCCIÓN

1.1 EL HIDRÓGENO COMO COMBUSTIBLE

Los combustibles fósiles tradicionales, tales como el carbón, gas natural y petróleo, representan el porcentaje mayoritario de la demanda energética mundial actual. Este requerimiento se distribuye de forma desigual entre los diferentes sectores, siendo el petróleo el mayor proveedor en el sector del transporte. Esta elevada dependencia del sector del transporte se vuelve especialmente relevante cuando se produce un rápido avance del mismo, lo que provoca que prácticamente un tercio de la energía consumida a nivel mundial sea, precisamente, en este ámbito.

El uso excesivo del petróleo presenta una serie de inconvenientes de diverso carácter, tanto políticos, como económicos y ambientales, siendo el más relevante el correspondiente a la disponibilidad de los recursos fósiles, limitada por la cantidad y velocidad de consumo de los mismos, lo que podría derivar en un agotamiento o desaparición de este recurso en las próximas décadas. En lo referente a los problemas ambientales que presenta, el consumo de combustibles fósiles supone la emisión de grandes cantidades de dióxido de carbono, principal promotor del efecto invernadero.

Estas consecuencias ambientales han desembocado en una preocupación por la búsqueda de alternativas energéticas limpias, como sería el caso de los recursos renovables. Este tipo de frente presenta innumerables posibilidades, entre las que se encuentra el hidrógeno, ya que es el combustible más eficiente y limpio entre los existentes. La principal ventaja del hidrógeno radica en que, a partir de procesos electroquímicos puede transformarse en electricidad y vapor de agua, logrando eficacias superiores a las obtenidas mediante las transformaciones convencionales de combustibles fósiles.

De esta manera, durante las últimas décadas, el hidrógeno ha atraído la atención tanto de gobiernos como de empresas debido al rápido desarrollo que las pilas de combustible han mostrado, principalmente por sus posibles aplicaciones en el sector automovilístico, periodo durante el cual prácticamente todos los fabricantes de vehículos han mostrado sus prototipos empleando pilas de combustible (Barbir, 2013).

No obstante, la obtención de hidrógeno puro para la alimentación de las pilas de combustible presenta un problema ya que las fuentes existentes no están fácilmente disponibles o son difícilmente almacenables. Esto requiere que, al menos a corto plazo, el hidrógeno sea mayoritariamente adquirido mediante el reformado de hidrocarburos ligeros o hasta fracción gasolina (Holladay y cols., 2009).

1.2 TÉCNICAS PARA LA OBTENCIÓN DE HIDRÓGENO

El hidrógeno, pese a ser considerado el elemento más abundante de la corteza terrestre con una presencia del 92%, no es una fuente de energía primaria porque no se encuentra libre en la naturaleza.

Actualmente, más del 95% del hidrógeno se obtiene a partir de combustibles fósiles. Es un vector energético que está acaparando gran atención, ya que empleándolo, se reducen las emisiones de dióxido de carbono por presentar una combustión limpia, es decir, al darse la combustión con oxígeno, únicamente se produce agua. Además, si se compara con otros

combustibles, posee un nivel de ignición más elevado. No obstante, esta energía solo puede considerarse sostenible si la energía necesaria para su producción proviene de fuentes de energías renovables.

Cabe destacar también que, la producción del 95% de hidrógeno es de carácter cautivo, es decir, es consumido en el mismo sitio de su producción. Además, por otro lado, es usado principalmente en refinerías, aunque también se utiliza en la industria alimenticia, en la síntesis del amoníaco, en la obtención del peróxido de hidrógeno e, incluso, en la industria farmacéutica, química fina y electrónica. Además, en combinación con el monóxido de carbono (CO), forma el denominado gas de síntesis, ampliamente usado en la industria química, petroquímica, siderúrgica y en la industria del vidrio.

Existen diferentes fuentes de obtención de hidrógeno, pero, como se ha comentado anteriormente, las más comunes son el petróleo y el gas natural. La producción de hidrógeno elemental requiere métodos de reducción química que son energéticamente caros, ya que, en la mayoría de ellos ocurre la oxidación del H₂ lo que se traduce en que el consumo de energía necesario es más elevado que el obtenido.

Los principales métodos de producción de hidrógeno a nivel industrial son los siguientes:

- Craqueo con vapor (SR): Reformado con vapor de agua de gas natural o destilados ligeros a muy alta temperatura
- Oxidación parcial de hidrocarburos (POX)
- Reformado autotérmico de hidrocarburos (ATR)
- Descomposición catalítica del metano (DMC)
- Gasificación del carbón (CG)
- Electrólisis de vapor de alta temperatura (HTE)
- Gasificación del carbono combinada con electrólisis a alta temperatura.
- Craqueo térmico de gas natural (DCG)
- Proceso Hierro-Vapor
- Electrólisis del agua
- Gasificación y cambio electroquímico

De los métodos mencionados hasta el momento, el más habitual en la actualidad, es el reformado con vapor ya que es el más barato y tecnológicamente desplegado para la producción de hidrógeno a escala industrial. La principal desventaja que presenta esta tecnología es el encarecimiento del hidrógeno producido debido a la eliminación del dióxido de carbono generado, que supone un consumo de la energía del proceso de alrededor del 40% (Carrette y cols., 2001).

1.3 TECNOLOGÍAS DE REFORMADO DE METANO

En la actualidad, las fuentes de obtención de combustibles fósiles más empleadas son el petróleo, el gas natural y el metanol, siendo estas dos últimas las que presentan mayor interés. Por un lado, en el caso del gas natural, la fuente fósil de mayor abundancia, está constituido en su mayor parte por metano (>90%), por lo que presenta una alternativa óptima para la producción de hidrógeno dada su fácil disponibilidad, transporte y almacenamiento. Por otro lado, el metanol es también muy solicitado debido a su facilidad de almacenamiento, pero presenta una mayor toxicidad que los hidrocarburos líquidos presentes en los combustibles.

La conversión de metano a hidrógeno es una transformación complicada, ya que el metano es extremadamente poco reactivo. Sin embargo, entre los hidrocarburos, este compuesto es el que mayor relación H/C (H/C = 4) tiene sustancialmente, superior a la de n-heptano (H/C = 2,3), y mucho mayor que la de una gran estructura de aromáticos policíclicos como el coroneno (H/C = 0,5) (Navarro y cols., 2007).

La Figura 1 muestra un esquema en el que se observa que todas las tecnologías empleadas para la obtención de corrientes ricas en hidrógeno con diferentes proporciones de gas de síntesis se basan en la oxidación del hidrocarburo.

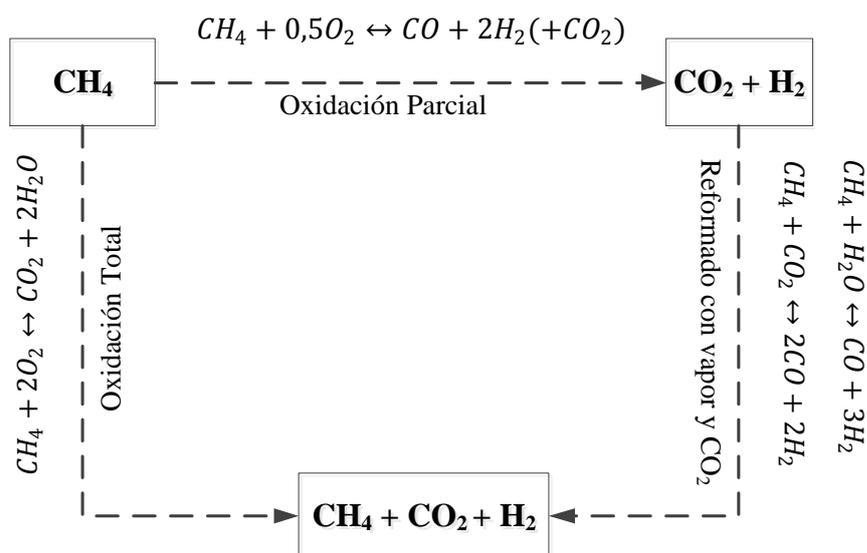
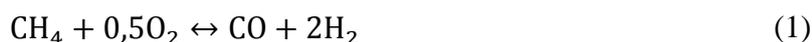


Figura 1. Tecnologías para la obtención de gas de síntesis.

1.3.1 Oxidación parcial, POX

La oxidación parcial se basa en la combustión incompleta del hidrocarburo con oxígeno. Es una opción atractiva para la producción de hidrógeno y monóxido de carbono.



La principal ventaja que presenta este método es que utiliza aire para la combustión en vez de vapor de agua. En los casos que se requiere que el hidrógeno obtenido sea muy puro suele emplearse oxígeno en vez de aire, para obtener así una menor cantidad de subproductos. Dado que la reacción es exotérmica, no se requiere aporte energético externo, y la temperatura de trabajo sería del orden de 600 °C.

Los equipos empleados son de menor tamaño que los de otros casos, lo cual se traduce en una disminución de los costes asociados y convierte a la oxidación parcial en un atractivo método desde el punto de vista económico, además del ahorro energético que presenta por ser una reacción exotérmica.

El inconveniente que muestra este método es que se produce menor cantidad de hidrógeno respecto a otros reformados, pero presenta una cinética rápida, lo cual compensa ese déficit en muchos aspectos. En los últimos años, su utilización ha disminuido debido a los problemas de desactivación de catalizadores que presenta.

Al igual que en el resto de reformados, en la oxidación parcial, como es lógico, se intenta aumentar la selectividad hacia la reacción principal, y disminuir la selectividad hacia las reacciones secundarias. Debido a la introducción de oxígeno en la alimentación, se producen reacciones secundarias como son (York y cols., 2003):

Combustión completa:



Además, dado que es una atmósfera multicomponente, pueden tener lugar numerosas reacciones secundarias más, siendo las siguientes las más importantes (Spivey y cols., 2011):

Hidrogenación de CO:



Descomposición de CH₄:



Reacción de Boudouard:



1.3.2 Reformado con vapor, SR

El reformado con vapor de metano ha sido durante décadas el método más utilizado industrialmente para la producción de hidrógeno. El metano reacciona con vapor de agua para dar monóxido de carbono e hidrógeno sobre la superficie de un catalizador, además de dióxido de carbono. En este proceso se llevan a cabo dos reacciones: la reacción principal, Ecuación (7), en la que el metano reacciona con vapor de agua para obtener gas de síntesis, y la reacción secundaria, Ecuación (8), en la que el monóxido de carbono reacciona con vapor de agua para obtener un aporte de hidrógeno adicional al de la primera reacción, además de dióxido de carbono. Las temperaturas de operación son elevadas, del orden de 700 y 900 °C.



La Ecuación (7) se corresponde con la ecuación principal o reacción de reformado de metano, altamente endotérmica, por lo que la producción de hidrógeno estará favorecida a altas temperaturas de reacción, bajas presiones y altas relaciones agua/carbono en la alimentación.

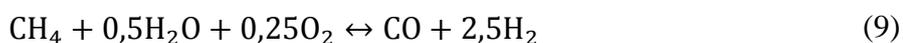
La Ecuación (8) se corresponde con una de las ecuaciones secundarias, y se considera una forma adicional de obtención de hidrógeno. Esta ecuación es conocida como *Water Gas Shift* y es un proceso exotérmico, pudiéndose emplear en distintos procesos para incrementar la relación H₂/CO.

El reformado con vapor de agua, genera corrientes con alto contenido en hidrógeno, pero es una estrategia que requiere un aporte energético externo considerable ya que se trata de un proceso endotérmico, como se ha comentado anteriormente. Aproximadamente, un 22% del poder calorífico del combustible a reformar es empleado en el proceso. A su vez, la cinética del proceso es lenta, requiriéndose tamaños de reactor superiores a los de la oxidación parcial para la misma alimentación. Por otra parte, es necesaria la introducción de agua al sistema, lo que añade un coste extra y una complejidad adicional al sistema (Navarro y cols., 2007).

Generalmente, el tamaño de los reactores empleados en el reformado con vapor es grande (tubos de unos 10-20 cm de diámetro y varios metros de largo). En el caso de la industria petroquímica, el reformado con vapor es el método más utilizado para la producción de hidrógeno con un rendimiento del 70-90%. El inconveniente de este reformado, es que los catalizadores se envenenan con gran facilidad, por lo que suele ser necesaria una etapa previa desulfuración.

1.3.3 Reformado Autotérmico, ATR

El reformado autotérmico es una combinación del reformado con vapor y de la oxidación parcial.



Como puede observarse en la reacción del reformado autotérmico, Ecuación (9), el metano reacciona con vapor de agua y aire para producir un gas rico en hidrógeno. Las reacciones de reformado con vapor y de oxidación parcial tienen lugar de forma simultánea. Debido al carácter endotérmico de la reacción de reformado con vapor y el exotérmico de la reacción de oxidación parcial, se debe controlar correctamente la alimentación de entrada, siendo suficiente el calor de la reacción de oxidación parcial para cubrir las necesidades caloríficas del reformado con vapor.

Los equipos de reformado autotérmico suelen operar a temperaturas de entre 800 y 1300 °C, que, en comparación con los reformadores con vapor de agua, la ventaja de operar a tan elevadas temperaturas, favorece que los sulfuros presentes en el hidrocarburo no sean tan venenosos para el catalizador.

Los inconvenientes principales que presenta este método están asociados al tamaño global de la instalación. Para llevar a cabo el proceso es imprescindible un sistema de recuperación de calor, con un equipo muy grande y de elevado coste. Por otra parte, es difícil vaporizar la alimentación cuando se procesan hidrocarburos pesados y resulta complicado asegurar un paso uniforme de la alimentación a través del lecho catalítico.

Además de las tres estrategias mencionadas para la producción de hidrógeno, se ha desarrollado una nueva tecnología catalítica conocida como el reformado en seco o *Dry Reforming*, donde

se hace reaccionar el hidrocarburo con un gas de efecto invernadero como es el dióxido de carbono. La reacción de este tipo de reformado sería la siguiente (Navarro y cols., 2007):



No obstante, como se ha comentado con anterioridad, la oxidación parcial (POX), es una de las formas de reformado menos selectiva para la obtención de hidrógeno (para SR, $\text{H}_2/\text{CO} = 3$, para ATR, $\text{H}_2/\text{CO} = 2,5$, mientras que para POX, $\text{H}_2/\text{CO} = 2$), pero a su vez, es la única reacción exotérmica de los diferentes reformados, por lo que no requiere aportes energéticos externos. Esto hace que los equipos y sistemas necesarios para llevar a cabo la reacción no sean tan complejos y, por tanto, reduzca el coste de la instalación. Respecto a la cantidad de hidrógeno obtenida, únicamente disminuye en una unidad respecto al reformado con vapor (SR) y en media respecto al reformado autotérmico (ATR). Realizando un análisis general, puede que económicamente el reformado POX sea una mejor alternativa.

1.4 CRITERIOS DE ELECCIÓN DE LOS CATALIZADORES PARA EL REFORMADO

En general, el mejor catalizador debe presentar una elevada actividad, debe ser selectivo hacia los productos de mayor interés, como son el hidrógeno y el monóxido de carbono, y producir la mínima cantidad posible de subproductos, es decir, productos de combustión completa, como son el dióxido de carbono y el agua.

1.4.1 Actividad catalítica

La actividad catalítica se refiere a la velocidad con la cual se induce a la reacción a seguir hacia el equilibrio químico y puede definirse como la propiedad de aumentar la velocidad de la reacción con respecto a la manifestada sin catalizador, en las mismas condiciones de temperatura, presión, concentración, etc. La actividad puede incrementarse usualmente elevando la temperatura, aunque de esta manera se puede acortar la vida del catalizador o favorecer reacciones indeseables.

1.4.2 Estabilidad

La estabilidad es la capacidad de un catalizador de mantener sus propiedades, en especial la actividad y la selectividad durante un tiempo de uso suficiente para aplicarlo industrialmente. En general, el catalizador pierde eficacia con el tiempo debido a cambios físicos o químicos ocurridos durante la reacción.

1.4.3 Selectividad

La selectividad es una medida de la velocidad con la que el catalizador acelera una reacción específica para formar uno o más de los productos deseados. Esta propiedad varía habitualmente con la presión, temperatura, composición de los reactivos, extensión de la conversión y naturaleza del catalizador, y por tanto se debe hablar de la selectividad de una reacción catalizada bajo condiciones específicas. Este parámetro se expresa como el porcentaje de reactivo consumido para formar los productos deseados (Carballo, 2005).

1.5 CATALIZADORES DE NÍQUEL PARA EL REFORMADO DE HIDROCARBUROS

Para llevar a cabo el reformado de hidrocarburos, en el presente informe se ha seleccionado el metano como reactivo. Debido a que el metano es una de las moléculas orgánicas más estables,

ya que su disociación térmica requiere temperaturas superiores a los 1000 °C, los catalizadores son el elemento principal a tener en cuenta para aumentar la reactividad del mismo.

Las reacciones de reformado se ven favorecidas en presencia de catalizadores metálicos, entre las cuales se distinguen dos tipos principales: los catalizadores de metales nobles y los catalizadores de níquel.

Por un lado, los catalizadores basados en metales nobles, son más activos que los basados en níquel para las reacciones de oxidación parcial, pero la principal desventaja que presentan es su elevado precio, que puede llegar a ser hasta 150 veces más caro con respecto a los de níquel. Los metales nobles más empleados para la síntesis de catalizadores serían: rutenio (Ru), rodio (Rh), iridio (Ir), platino (Pt).

Entre los ejemplos mencionados anteriormente, el rutenio es el más caro, pero también el que presenta mayor estabilidad cuando se trabaja a elevadas presiones de vapor, por lo que se están llevando a cabo numerosos estudios con él. Otra opción dentro de los metales nobles es el platino, ampliamente utilizado con soportes de ceria y óxidos de circonia, ya que muestran una mayor estabilidad que los soportados sobre alúmina.

Como alternativa a los metales nobles se encuentran los basados en níquel, que presentan un elevado interés para los procesos de reformado por ofrecer una buena actividad y selectividad a un bajo coste. Desde la década de los 90 numerosos estudios han avalado las buenas propiedades que ofrecen estos catalizadores para este tipo de procesos (Kim y cols., 2011).

Dentro de los numerosos catalizadores de níquel que se comercializan, se han realizado diversos análisis sobre los que poseen la formación de aluminato de níquel. El aluminato de níquel o espinela de níquel es un óxido ternario cuya fórmula química general es AB_2O_4 , donde A representa un catión de metal divalente que normalmente ocupa una posición tetraédrica y B representa cationes trivalentes de metales, que normalmente ocupan los sitios octaédricos de una red cúbica (Ribeiro y cols., 2010).

La espinela de níquel cada vez se utiliza con mayor frecuencia, ya que además de favorecer una mayor dispersión de las partículas de níquel, es un compuesto estable con alta resistencia a los ácidos y álcalis, posee puntos de fusión elevados. Se ha demostrado que la obtención de la espinela $NiAl_2O_4$ tiene un efecto positivo en la supresión de la deposición de carbono sobre el catalizador. Por otra parte, se ha observado que el níquel derivado del óxido de níquel y de la espinela de aluminato tienen diferentes actividades (Becerra y cols., 2005).

Por otro lado, los catalizadores de níquel o de aluminato de níquel también presentan interés debido a la versatilidad de su composición. Dependiendo del método de preparación utilizado, se pueden obtener partículas bimetálicas con estructuras diferentes, como es el caso del método de impregnación, que da lugar a una estructura con una superficie homogénea, o el de coprecipitación, a partir del cual se obtiene una estructura bien mezclada y homogénea. La preparación de catalizadores de espinela de níquel con estequiometría no estequiométrica pueden conducir a la formación de NiO, óxido de níquel, que después de la reducción, puede formar un níquel estable apoyado en una estructura espinela parcialmente invertida (Kim y cols., 2011).

La mayoría de estudios llevados a cabo sobre las espinelas de níquel se basan en soportes de alúmina, por los buenos resultados que presenta debido a su acción dual. Estos catalizadores

poseen un problema, y es que, expuestos a elevadas temperaturas, como es en el caso del reformado con vapor, se desactivan.

En la actualidad, los catalizadores de aluminato de níquel han demostrado poseer una mayor estabilidad que otros soportes y presentar buenos resultados en la oxidación parcial de hidrocarburos. Así como su forma principal no presenta una actividad catalítica relevante, su forma reducida ofrece buenos resultados de conversión y selectividad en la oxidación parcial de hidrocarburos, debido a que los cristalitos de níquel depositados sobre el aluminato presentan una estructura catalíticamente muy estable (Enger y cols., 2010).

En el presente trabajo, se ha partido de una espinela con un contenido en níquel estequiométrico del 33%. Se han evaluado los comportamientos de cinco catalizadores de tipo $\text{Ni}/\text{Al}_2\text{O}_3$ con contenido en níquel inferior al estequiométrico, observando la variación en la conversión y selectividad en función del porcentaje de níquel de cada uno de ellos. Se espera que con un contenido de níquel inferior al estequiométrico se puedan alcanzar resultados deseables para la producción de hidrógeno.

2. OBJETIVOS

En la actualidad, la obtención de corrientes ricas en hidrógeno constituye un reto de alto interés industrial, ya que constituyen la alimentación de las pilas de combustible, los sistemas de producción de energía más prometedores a medio y largo plazo.

La implementación industrial de estos dispositivos depende, en gran medida, de la disponibilidad de fuentes de hidrogeno fácilmente accesibles y almacenables. Una de estas fuentes de obtención podría ser el gas natural. Este recurso es abundante y está constituido fundamentalmente por metano, el cual, realizando las pertinentes transformaciones químicas, puede satisfacer las necesidades.

En este informe se ha centrado la atención en la oxidación parcial catalítica del metano como una alternativa de procesado eficaz y económica con respecto a otras técnicas, como son el reformado con vapor, obteniendo también una relación H_2/CO interesante a nivel industrial.

Habitualmente, los catalizadores de la oxidación parcial están constituidos por metales nobles. Sin embargo, debido a su escasez y elevado precio, se deben encontrar alternativas viables que presenten prestaciones similares y coste moderado. En este sentido, los catalizadores de níquel aparecen como candidatos prometedores. La viabilidad del proceso requiere el diseño de un catalizador activo a temperaturas moderadas de en torno a 650-700 °C, selectivo hacia la formación de hidrógeno y estable durante periodos de operación relativamente prolongados.

El objetivo del presente trabajo se centra en el análisis de catalizadores de níquel, preparados utilizando como precursor la espinela de níquel, $NiAl_2O_4$. Empleando como ruta de síntesis la co-precipitación se han preparado, caracterizado y evaluado en reacción diferentes materiales con un contenido de níquel que oscila entre 31% (correspondiente a la espinela estequiométrica con relación Ni/Al de 1/2) y 27-11% (correspondientes a espinelas subestequiométricas con relaciones de Ni/Al entre 0,75/2 y 0,25/2).

3. MATERIALES, METODOLOGÍA EXPERIMENTAL Y EQUIPOS

3.1 SÍNTESIS DE LOS CATALIZADORES

El catalizador de espinela de níquel (NiAl_2O_4) empleado se ha sintetizado mediante el método de co-precipitación. Este método se basa en la disolución de sales de acetato de níquel tetrahidratado, $\text{Ni}(\text{CH}_3\text{-COO})_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$, y de nitrato de alúmina nonahidratado, $\text{Al}(\text{NO}_3)_3 \cdot 9\text{H}_2\text{O}$, en agua destilada. Tras la mezcla de estas disoluciones, se emplea un agente precipitante, que da lugar al precursor de la espinela de níquel.

Se pesan en dos vasos de precipitado cada una de las sales, cuya masa variará en función del catalizador que se desea sintetizar y que se recogen en la Tabla 1.

Tabla 1. Masa de reactivos empleada para la síntesis de cada catalizador.

Relación Ni/Al	Cont. Ni teórico (% peso)	PM $\text{Ni}_x\text{Al}_2\text{O}_4$ (g/mol)	Acetato de níquel (g)	Nitrato de aluminio (g)
1/2	33,2	176,65	7,04	21,24
0,75/2	27,2	161,98	5,76	23,16
0,60/2	23,0	153,18	4,87	24,49
0,50/2	19,9	147,31	4,22	25,47
0,25/2	11,0	132,63	2,35	28,28

Las sales se disuelven en 50 mL de agua destilada, para, posteriormente, mezclarlas en un vaso de precipitado de 1 L en el que se lleva a cabo la co-precipitación. Las dos sales disueltas se agitan vigorosamente durante 30 minutos para homogeneizar. Transcurrido este tiempo, se comienza la adición de la solución de amoníaco 0,6 M previamente preparada, dosificándola gota a gota mediante una bomba peristáltica a una velocidad constante. La dosificación se prolonga hasta que el pH de la mezcla sea 8 para generar $\text{Ni}(\text{OH})_2$, momento en el cual se detiene la dosificación. Manteniendo la agitación, la mezcla se deja envejeciendo en dicho pH 30 minutos más. A continuación, la suspensión resultante se filtra a vacío. La torta obtenida se lava con 1 L de agua a 120 °C para eliminar los posibles iones de amoníaco disueltos que puedan quedar retenidos en la misma.

Finalmente, la torta se seca en la estufa a 110 °C durante 48 horas para eliminar el agua de la misma. Una vez seca, ésta se muele hasta lograr un polvo fino y homogéneo, y se introduce en la mufla para calcinarla a 850 °C durante 4 horas, con una rampa de calentamiento de 10 °C min^{-1} . Por último, se empastilla, muele y tamiza a un tamaño de partícula de 0,3-0,5 mm.

3.2 CARACTERIZACIÓN DE LOS CATALIZADORES

Los catalizadores sintetizados se han caracterizado empleando diversas técnicas analíticas, con objeto de relacionar el comportamiento catalítico con sus propiedades físico-químicas.

3.2.1 Difracción de rayos X

La técnica de difracción de rayos X (XRD) se emplea para la determinación de las propiedades estructurales y cristalográficas de los catalizadores. Es una técnica ampliamente utilizada para la identificación de especies y estructuras cristalinas. Dichas especies cristalinas son unidades

básicas que se repiten en tres direcciones de forma irregular e indefinida, situándose unas al lado de otras.

Cuando el haz de rayos X de una determinada longitud de onda incide sobre la muestra, choca con la estructura cristalina, dispersando los rayos de una determinada forma, difractando o reflejando los rayos en función de la estructura cristalina del material. Siguiendo la Ley de Bragg, cada señal o pico del difractograma obtenido se asocia a una determinada familia de planos cristalinos identificados con los índices de Miller h , k y l , cuya posición angular es 2θ que, a su vez, depende del espacio interplanar d_{hkl} y de la longitud de onda de la radiación (λ). A partir de un espectro de difracción de rayos X, se obtiene información sobre la posición, intensidad integrada, anchura y forma de los picos.

Para identificar las especies cristalinas presentes en el catalizador y determinar las estructuras cristalinas, se compara con su difractograma en polvo. Esto se logra gracias al fichero de identificación comercializado por JCPDS (*Joint Comité on Powder Diffraction Standards*), el cual recoge información de aproximadamente 64000 espectros de difracción de diferentes materiales cristalinos.

Los análisis XRD del presente trabajo han sido realizados en los laboratorios del SGIKER de la Facultad de Ciencia y Tecnología de la Universidad del País Vasco.

3.2.2 Fluorescencia de rayos X

El método de fluorescencia de rayos X (WDXRF) sirve para determinar el contenido metálico de los catalizadores.

Una muestra de composición desconocida es irradiada por un haz de rayos X que origina la emisión de las radiaciones características de los elementos que la componen. Los rayos X generados, se utilizan para identificar los elementos presentes y establecer su concentración. Éstos se originan como consecuencia de choques inelásticos de los electrones incidentes que excitan los átomos de la muestra cediéndoles parte de su energía cinética. Cuando los átomos vuelven a su estado fundamental emiten radiación X característica. La detección de estos rayos X se realiza mediante espectrómetros de dispersión de longitudes de onda o mediante espectrómetros de dispersión de energías.

Los análisis han sido llevados a cabo en el Departamento de Mineralogía y Petrología de la Facultad de Ciencia y Tecnología de la Universidad del País Vasco.

3.2.3 Reducción a temperatura programada

La reducción a temperatura programada (en adelante TPR) es una técnica ampliamente utilizada en catálisis cuando el tipo de materiales a caracterizar son óxidos metálicos susceptibles a la reducción.

El principio de la TPR se basa en la detección de los gases desprendidos de la muestra durante el proceso de reducción, la capacidad de reducción del catalizador así como la temperatura necesaria para alcanzar un determinado grado de reducción (Bhatia y cols., 1990)

En este tipo de análisis, el sólido es reducido por la acción de una mezcla gaseosa con carácter reductor, generalmente hidrógeno, a medida que va aumentando la temperatura de forma lineal a una velocidad de calentamiento constante. Es un proceso de carácter destructivo y se mide la concentración en la fase gaseosa de salida mediante distintos analizadores. Por tanto, a medida

que avanza el proceso, se observan uno o varios consumos de hidrógeno a unas determinadas temperaturas características de las distintas especies presentes en la superficie.

Existen diversos factores que deben tenerse en cuenta a la hora de realizar un análisis. Entre ellos, destacan el caudal de gas reductor, la fracción molar de hidrógeno en el gas, la masa de la muestra, el tamaño de la partícula y del reactor, así como la velocidad de calentamiento, ya que dichos factores afectan a la precisión del análisis.

En cuanto al procedimiento experimental, los experimentos se han llevado a cabo en un equipo *Autochem II 2920 de Micromeritics*. En primer lugar se lleva a cabo una desgasificación de la muestra (30 mg). Así, se trata en un reactor tipo U con una corriente de 5%O₂/He a 550 °C durante una hora. A continuación, se enfría hasta alcanzar 30 °C, aproximadamente. Una vez alcanzada esta temperatura, se hace circular una mezcla de 5%H₂/Ar a través del lecho de catalizador situado en el reactor, desde una temperatura de 30 °C hasta 950 °C y 30 minutos de etapa isoterma. Durante la reducción, se produce agua, que quedará retenida en una trampa fría. Finalmente, el consumo de hidrógeno se obtiene a partir de la integración de los perfiles de TPR con el tiempo.

3.2.4 Adsorción física de gases

La adsorción física de gases, también llamada fisisorción, es una técnica empleada para la determinación del área superficial, el volumen de poro del catalizador e incluso el diámetro de poro. Es un proceso no destructivo que se basa en las interacciones que se dan entre el gas adsorbido y la superficie del catalizador, gracias a las fuerzas de bajo contenido energético presentes (fuerzas de *Van der Waals*).

El adsorbato más utilizado en la técnica de fisisorción es el nitrógeno líquido a -196 °C. A esta temperatura, las moléculas de nitrógeno forman una monocapa en la superficie del catalizador, dependiendo, directamente, de su tamaño de molécula y agrupándose las moléculas tan próximas como les sea posible. De esta manera, conociendo el número de moléculas adsorbidas para formar la monocapa, es posible determinar el área superficial del sólido.

La adsorción del nitrógeno en el soporte se caracteriza mediante una isoterma representativa de la cantidad de gas adsorbida en el catalizador a una determinada temperatura y en función de la presión. Representando el volumen total adsorbido y desorbido a las distintas presiones de equilibrio, se obtienen las curvas de adsorción y desorción. Estas isotermas varían en función de las características del sólido, entre las que se encuentra el tamaño de poro. La IUPAC clasifica los poros según su tamaño de acuerdo a la Tabla 2.

Tabla 2. Clasificación de los poros en función de su tamaño.

Tipo de poro	Diámetro (nm)
Microporos	< 20
Mesoporos	20 - 50
Macroporos	50

Esta clasificación en función del tamaño de poro puede verse representada en la Figura 2, donde se observa que las isotermas de tipo I pertenecen al caso de sólidos microporosos y las del caso IV, para los sólidos mesoporosos y macroporosos. Para este caso, el tipo de curva que correspondería sería el caso IV.

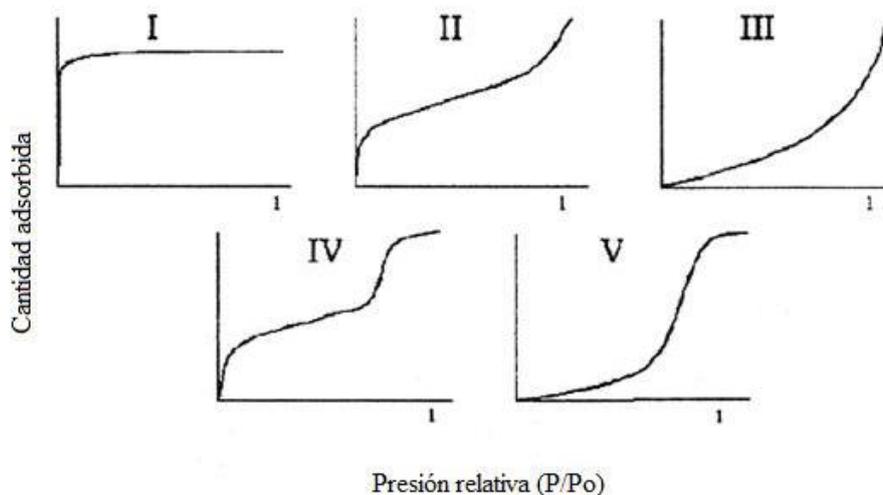


Figura 2. Clasificación de las isothermas BET.

Para describir analíticamente las isothermas y realizar el cálculo de su área superficial, se emplea la ecuación BET, descrita por Brunauer y cols. en 1938:

$$\frac{P}{V \cdot (P_0 - P)} = \frac{1}{V_a \cdot C} + \frac{C - 1}{V_a \cdot C} \cdot \frac{P}{P_0} \quad (11)$$

La Ecuación (11) es la ecuación de Brunauer en su forma linealizada, donde P es la presión de equilibrio para un recubrimiento dado de la superficie en un determinado volumen V , V_a es el volumen necesario de adsorbato (nitrógeno en este caso) para formar la monocapa. P_0 es la presión de saturación del adsorbato a la temperatura de operación y C es una constante relacionada con las entalpías de adsorción y desorción.

Para poder aplicar esta ecuación, primeramente, se deben conocer los datos de V y P , y, a partir de estos, pueden obtenerse los valores de la constante C y de V_a , teniendo en cuenta la ordenada en el origen y la pendiente de la representación gráfica de la Ecuación (11).

$$S_g = V_m \cdot \frac{N_A}{V_{mol}} \cdot A_m \quad (12)$$

Mediante la Ecuación (12) se calcula el área superficial del catalizador analizado, donde V_m es el volumen de la monocapa, V_{mol} es el volumen molar del adsorbato y N_A el número de Avogadro. El valor del área superficial determinado se divide entre la masa del catalizador, obteniendo así la superficie específica de la muestra analizada.

Para el cálculo del volumen de poro y la distribución del tamaño de poro se utiliza el método Barrer, Joyner y Halenda (BJH), donde el radio del poro se calcula mediante la Ecuación (13).

$$r_p = - \frac{2 \cdot \sigma_{sup} \cdot V_{mol} \cdot \cos\phi}{R \cdot T \cdot \ln \frac{P}{P_0}} \quad (13)$$

En la Ecuación (13), r_p corresponde al radio medio de poro, σ_{sup} a la tensión superficial del adsorbato, V_{mol} al volumen molar de la fase condensada y ϕ el ángulo de contacto entre la fase

condensada y las paredes del poro. Esta ecuación contempla la suposición de que los poros son completamente cilíndricos y que se encuentran completamente rellenos de adsorbato.

En cuanto al procedimiento experimental empleado para llevar a cabo la evaluación de las propiedades texturales de los catalizadores, se lleva a cabo en un equipo *Micromeritics* modelo *TRISTAR II 3020*, y los cálculos de los resultados obtenidos a partir de las ecuaciones descritas anteriormente.

Primeramente, antes de iniciar el análisis, las muestras son desgasificadas mediante un caudal de nitrógeno para eliminar la humedad, el aire retenido o, incluso, sustancias que pudieran estar adsorbidas sobre la superficie del sólido. Una vez desgasificada, la muestra se pesa para recalcular la masa real para la que se va a llevar a cabo la adsorción-desorción del gas. En el proceso de adsorción, se añaden volúmenes conocidos del adsorbato, es decir, nitrógeno líquido, y se obtienen los valores de la presión de equilibrio alcanzada en cada caso. A continuación, se realiza la desorción, donde se elimina el volumen conocido de gas hasta alcanzar la presión inicial del proceso. De esta manera, al finalizar ambos procesos se obtienen los datos necesarios para describir las isotermas de adsorción y desorción.

3.3 EQUIPO Y PROCEDIMIENTO DE REACCIÓN

El equipo de reacción empleado para el estudio del comportamiento de los catalizadores en el proceso de oxidación parcial de metano es un reactor de lecho fijo encamisado automatizado *Microactivity-Reference*, modelo MAP2GL1M5. Este es un sistema diseñado para la realización de estudios cinéticos heterogéneos que permite trabajar a alta presión (desde presión atmosférica hasta 100 bar), así como también a un amplio intervalo de temperaturas (desde temperatura ambiente hasta 800 °C) y alimentaciones líquidas y gaseosas. La unidad dispone de un sistema de alarmas de temperatura, presión, nivel y flujo.

Como puede observarse en la Figura 3, el dispositivo experimental está dividido en tres zonas diferenciadas: zona de alimentación, zona de reacción y zona de análisis.

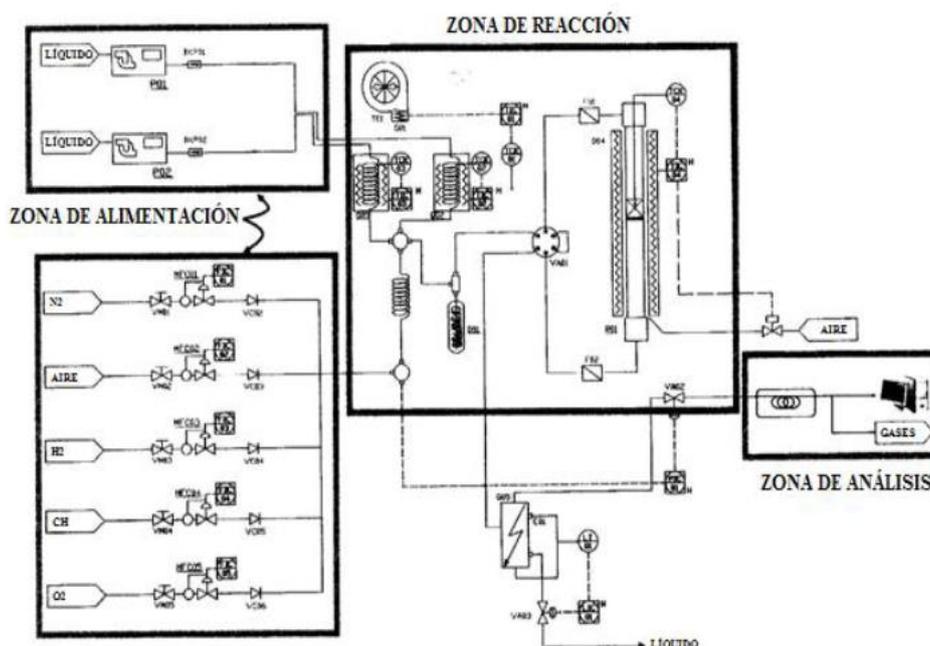


Figura 3. Diagrama de flujo del equipo experimental.

La zona de alimentación consta de un aparato para los de gases y otra zona de alimentación de líquidos.

La zona de reacción consiste en un reactor tubular de *Hastelloy X* cuyas dimensiones son 9 mm de diámetro interno, 14 mm de diámetro externo y 305 mm de longitud. A 138 mm de la parte superior del tubo de acero está ubicada una placa porosa que soporta el lecho catalítico.

El equipo de análisis consiste en un microcromatógrafo de gases (GC) *Agilent 3000* que consta de un inyector, 4 columnas (*Molecular Sieve, Plot U, Stabilwax DB* y *OV-1*), válvulas para el control de flujo y un detector de conductividad térmica (TCD). Gracias a este sistema se puede realizar un preciso seguimiento de los compuestos que intervienen en el proceso estudiado. El agua producida en la reacción se retira de la corriente gaseosa de salida por condensación en un refrigerador *Peltier*.

En lo que al procedimiento de reacción se refiere, primeramente, se pesan 0,125 g y se añade 0,875 g de cuarzo molido (1,0 – 1,25 mm) hasta alcanzar 1 g de lecho. A continuación, se coloca en el reactor con una pequeña cantidad de lana de cuarzo que actúa como placa porosa y con el termopar de tipo K introducido por la parte superior.

Una vez instalado el reactor en la posición adecuada y habiendo verificado la ausencia de fugas, el catalizador es activado mediante una reducción “in situ”, a una temperatura de 850 °C 2 horas, aplicando una rampa de subida de temperatura de 10 °C min⁻¹.

Las reacciones de oxidación parcial se han llevado a cabo a 650 y 700 °C, durante 3 horas a presión atmosférica. Primeramente, se realiza la reducción a 850 °C durante 2 horas, introduciendo una corriente de 5% H₂/N₂ con un caudal total de 200 mL min⁻¹. A continuación, para llevar a cabo la reacción de reformado de oxidación parcial, se introduce la alimentación constituida por 80 mL min⁻¹ CH₄, 190,5 mL min⁻¹ aire y 529,5 mL min⁻¹ N₂, es decir, un 10% de CH₄, un 5% de O₂ y un 85% de N₂. En total se alimenta un caudal de 800 mL min⁻¹ (38400 mL C g⁻¹ h⁻¹). La relación molar empleada es O/C = 1.

Para el cálculo de la conversión de metano, se emplea la expresión mostrada a continuación en la Ecuación (14):

$$X(\text{CH}_4) = \frac{F(\text{CO}_{2,f}) + F(\text{CO}_f)}{F(\text{CH}_{4,0})} \quad (14)$$

El rendimiento de hidrógeno, monóxido y dióxido de carbono se determinaría mediante la Ecuación (15), Ecuación (16) y Ecuación (17), respectivamente:

$$Y(\text{H}_{2,f}) = \frac{F(\text{H}_{2,f})}{2 \cdot F(\text{CH}_{4,0})} \quad (15)$$

$$Y(\text{CO}_{2,f}) = \frac{F(\text{CO}_{2,f})}{F(\text{CH}_{4,0})} \quad (16)$$

$$Y(\text{CO}_f) = \frac{F(\text{CO}_f)}{F(\text{CH}_{4,0})} \quad (17)$$

4. RESULTADOS

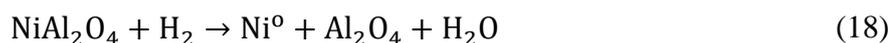
4.1 CARACTERIZACIÓN DE LOS CATALIZADORES

4.1.1 Propiedades estructurales

Las propiedades estructurales de los catalizadores sintetizados se han evaluado mediante la difracción de rayos X (XRD). Esta técnica de caracterización permite obtener información sobre la estructura cristalina y la homogeneidad de los catalizadores. En la Figura 4, se muestran los difractogramas obtenidos para los diferentes catalizadores estudiados, tanto en estado calcinado como reducido. En el caso de los difractogramas de los catalizadores calcinados, (a), las señales más intensas corresponden a los valores de $2\theta = 19,20^\circ, 31,62^\circ, 37,04^\circ, 45^\circ, 59,86^\circ$ y $65,61^\circ$. Aunque presumiblemente la fase más abundante es la espinela (NiAl_2O_4), no es posible confirmarlo porque estos picos solapan con los correspondientes a la alúmina (Al_2O_3). No obstante, la ausencia visible de señales de NiO ($2\theta = 43^\circ$ y 63°) sí parece sugerir la formación masiva de NiAl_2O_4 . En las muestras subestequiométricas es previsible que las señales $2\theta = 19,42^\circ, 31,97^\circ, 37,68^\circ, 45,80^\circ, 60,70^\circ$ y $66,78^\circ$ tengan su origen en la presencia simultánea tanto de Al_2O_3 como NiAl_2O_4 , debido a la deficiencia de níquel (Zhang y cols., 2009). La difracción de rayos X sólo puede detectar cristalitas metálicas cuyo tamaño sea superior a 2-5 nm, y por tanto, es posible que exista NiO en el catalizador pero con tamaños de cristal inferiores a los detectables (Li, G. y cols, 2006).

Además en la Figura 4 a) se puede que, tomando como referencia el difractograma de la espinela estequiométrica, a medida que disminuye el contenido en níquel, los picos se desplazan hacia la derecha. Esto es un indicio de la formación de materiales subestequiométricos para relaciones Ni/Al inferiores a 0,5.

Para el caso de los difractogramas de los catalizadores reducidos, Figura 4 (b), se observan cambios significativos en los mismos comparándolos con los de los catalizadores calcinados, observándose picos más definidos y en posiciones más precisas.



La reducción de los catalizadores produce cambios significativos ya que se produce una desaparición simultánea del Ni^{2+} presente en forma de NiAl_2O_4 y NiO, en menor proporción, siguiendo las reacciones descritas en las Ecuaciones (18) y (19). A partir de esta transformación completa del Ni^{2+} aparecen picos de Ni^0 . Además, no se observa un desplazamiento en la posición de los picos, pero si se aprecia un aumento en la intensidad de los picos de alúmina en el caso del catalizador con menor contenido en níquel.

$$d_p(\text{\AA}) = \frac{K \cdot \lambda}{\beta \cdot \cos\theta} = \frac{K \cdot \lambda}{(\beta_{\text{obs}} - \beta_{\text{ins}}) \cdot \cos\theta} \quad (20)$$

La estimación del tamaño de cristal metálico de níquel para cada uno de los catalizadores reducidos se realiza mediante la aplicación de la Ecuación (20), ecuación de *Scherrer*. En esta ecuación K es el factor de forma, que para el caso de partículas esféricas tendría un valor constante de 0,9, λ la longitud de onda de la radiación X utilizada, que para este caso sería de 1,5418 Å correspondiente a un tubo de cobre y θ es el ángulo de difracción del pico. β

corresponde a la anchura del pico a la altura media expresada en radianes, que se calcula como la diferencia entre β_{obs} y β_{ins} (Gazelot, 1984).

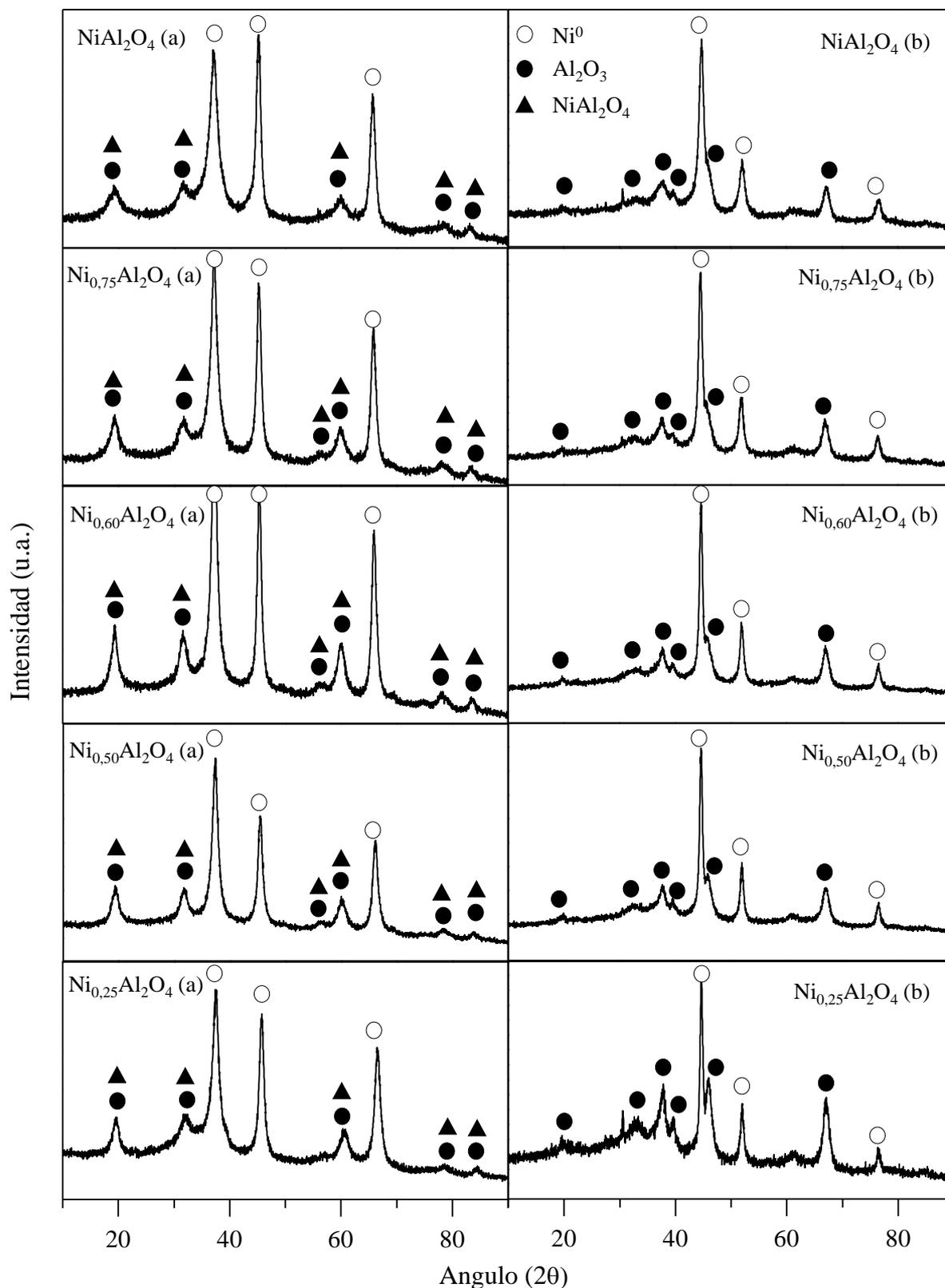


Figura 4. Difractogramas correspondientes a los catalizadores estudiados. (a) Muestras calcinadas (b) Muestras reducidas.

Para la determinación del tamaño de cristal de níquel, es habitual emplear el pico correspondiente a níquel metálico (Ni^0) de mayor intensidad [111] Sin embargo, dicho pico se encuentra influenciado por la presencia de Al_2O_3 , por lo que se ha empleado el segundo pico de mayor intensidad del níquel metálico [200] el cual no se encuentra influenciado por la contribución de ninguna otra especie.

Tabla 3. Tamaño del cristal de níquel en los catalizadores reducidos.

Catalizador	Cont. Ni (% peso)	Tamaño Ni^0 (nm)
NiAl_2O_4	30,9	9
$\text{Ni}_{0,75}\text{Al}_2\text{O}_4$	25,6	11
$\text{Ni}_{0,60}\text{Al}_2\text{O}_4$	22,3	14
$\text{Ni}_{0,50}\text{Al}_2\text{O}_4$	19,3	15
$\text{Ni}_{0,25}\text{Al}_2\text{O}_4$	11,1	15

Al analizar el tamaño de cristal de Ni^0 , Tabla 3, puede afirmarse que no existe una diferencia relevante entre los tamaños de cristal de los catalizadores debido a que la diferencia presente entre los valores puede deberse al error experimental que el método de determinación presenta. No obstante, existe un leve aumento en el tamaño de cristal a medida que desciende el contenido de níquel.

El método seleccionado para la determinación de las propiedades reductoras de los catalizadores ha sido la reducción a temperatura programada (TPR) hasta 950 °C. Este método es el más empleado para analizar la reducibilidad de un material. En este caso, el proceso se ha llevado a cabo empleando un 5% de hidrógeno en argón (5% H_2/Ar). De este modo, se han determinado las especies reducibles de níquel presentes en los catalizadores, así como la influencia del déficit de níquel metálico en cada uno de ellos.

Mediante este método también se determinan las fases de níquel presentes en la muestra analizada, presentes en la Figura 5. Dado que la espinela de níquel ha demostrado ser una estructura altamente estable, se esperan temperaturas de reducción elevadas. Las especies níquel-NiO formado se puede clasificar de la siguiente manera: α , β y γ (López-Fonseca y cols., 2012). Los picos localizados en una región de baja temperatura (450 °C aproximadamente) se asignan a especies de NiO tipo α , que se corresponden con especies de óxido de níquel libres (Zou y cols., 2010). El pico a temperatura media (600 °C) representa las especies de NiO tipo β (Koo y cols., 2008; Zhang y cols., 2005). Finalmente el pico a alta temperatura se relaciona con especies NiO tipo γ atribuidas a la fase de aluminato de níquel altamente estable con una estructura tipo espinela (Koo y cols., 2008; Kim y cols., 2004).

En el caso de la espinela estequiométrica, ésta presenta un pico de reducción principal de NiAl_2O_4 a 775 °C, aproximadamente. Además se distingue a más baja temperatura α -NiO no incorporado en torno a 400 °C. Este NiO se reduce completamente a 450 °C (Sahli y cols., 2006). En cambio, para el resto de los catalizadores sintetizados, no se observa presencia de α -NiO, únicamente se detecta la reducción de la espinela, como se podía apreciar en los resultados de difracción de rayos X.

Tal y como se observa en la Figura 5, la reducción de las especies se produce a altas temperaturas. Con objeto de caracterizar el tipo de especies de níquel reducibles se ha realizado una deconvolución de los picos de reducción de tipo *Gaussiana*. Como se ha comentado anteriormente, el óxido de níquel se clasifica en los tipos β y γ , además del óxido de níquel presente únicamente en la formulación estequiométrica, que correspondería a α -NiO.

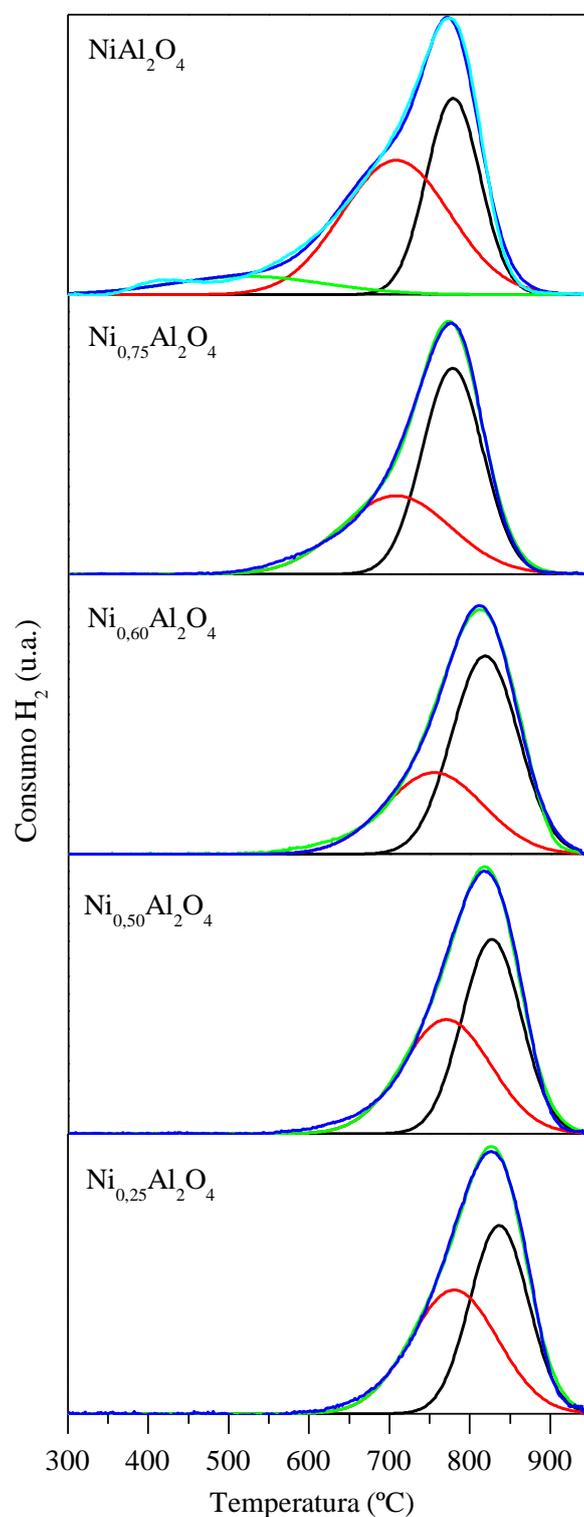


Figura 5. Perfiles de reducción de los catalizadores estudiados.

Las espinelas con cantidades de níquel inferiores a la estequiométrica presentan las dos regiones de β y γ NiO descritas anteriormente. Para el caso de la espinela de $\text{Ni}_{0,75}\text{Al}_2\text{O}_4$, el pico principal de reducción aparece a una temperatura similar a la estequiométrica, es decir, $775\text{ }^\circ\text{C}$, pero no presenta α -NiO en su composición. Las configuraciones $\text{Ni}_{0,60}\text{Al}_2\text{O}_4$, $\text{Ni}_{0,50}\text{Al}_2\text{O}_4$ y $\text{Ni}_{0,25}\text{Al}_2\text{O}_4$ contienen también las estructuras β -NiO y γ -NiO, aunque las temperaturas de reducción son crecientes, es decir, el pico de NiAl_2O_4 se desplaza más hacia la derecha cuanto menor es la cantidad de níquel metálico de la muestra analizada. Esta información se encuentra recogida en la Tabla 4, donde se muestra el contenido relativo de NiO y NiAl_2O_4 , así como sus temperaturas de reducción.

Tabla 4. Contenido de Ni y temperaturas de reducción de los catalizadores estudiados.

Catalizador	Cont. Ni peso)	(%	α -NiO		β -NiO		γ -NiO	
			%	T ($^\circ\text{C}$)	%	T ($^\circ\text{C}$)	%	T ($^\circ\text{C}$)
NiAl_2O_4	30,9	10	450	52	710	38	775	
$\text{Ni}_{0,75}\text{Al}_2\text{O}_4$	25,6	-	-	41	710	59	775	
$\text{Ni}_{0,60}\text{Al}_2\text{O}_4$	22,3	-	-	38	761	62	810	
$\text{Ni}_{0,50}\text{Al}_2\text{O}_4$	19,3	-	-	47	770	53	820	
$\text{Ni}_{0,25}\text{Al}_2\text{O}_4$	11,1	-	-	49	783	51	830	

Este desplazamiento puede observarse en la gráfica de la Figura 6, donde se puede especificar que como el pico de reducción del catalizador $\text{Ni}_{0,60}\text{Al}_2\text{O}_4$ se observa a $810\text{ }^\circ\text{C}$ y, por el contrario $\text{Ni}_{0,25}\text{Al}_2\text{O}_4$, se reduce a una temperatura de $830\text{ }^\circ\text{C}$. Este desplazamiento puede ser debido a que, a menor cantidad de níquel, la estructura de la espinela sea más estable ya que en los ensayos de reducción a temperatura programada, la temperatura de reducción aumenta cuanto más estable sea la estructura de la fase formada (Sahli y cols., 2006).

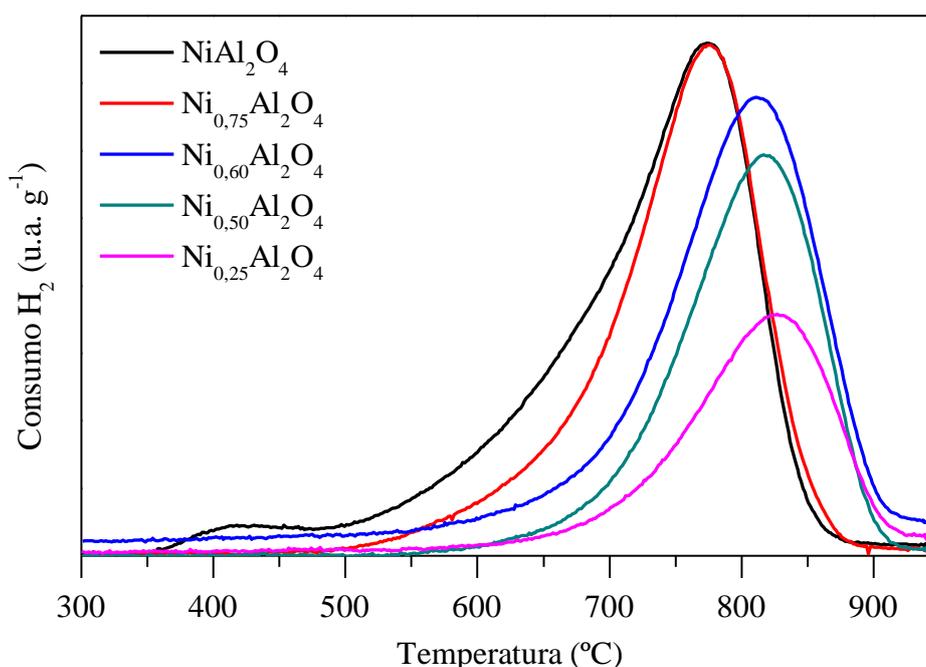


Figura 6. Evolución de los perfiles de reducción de los catalizadores estudiados respecto a la temperatura.

Comparando los valores de consumo de hidrógeno obtenidos tras la reducción a temperatura programada, se puede determinar si la reducción del níquel presente ha sido completa. De este modo, si el consumo experimental obtenido es igual o ligeramente superior al teórico implica que todo el níquel se ha reducido. Los resultados mostrados en la Tabla 5 confirman la reducción total. Por otra parte, evidentemente, a menor cantidad de níquel en la composición del catalizador, menor consumo de hidrógeno ya que hay menos cantidad de elemento que reducir.

Tabla 5. Consumo teórico y experimental obtenido en reducción a temperatura programada.

Catalizador	Consumo H ₂ (mmol H ₂ g ⁻¹)	
	Teórico	Experimental
NiAl ₂ O ₄	5,3	5,1
Ni _{0,75} Al ₂ O ₄	4,4	4,3
Ni _{0,60} Al ₂ O ₄	3,8	3,9
Ni _{0,50} Al ₂ O ₄	3,3	3,2
Ni _{0,25} Al ₂ O ₄	1,9	1,8

4.1.2 Propiedades texturales

La adsorción física de gases, también llamada fisisorción es la principal técnica utilizada para la determinación de las propiedades texturales de los catalizadores. Es una técnica no destructiva ya que el catalizador mantiene sus propiedades una vez realizado el ensayo. A -196 °C las moléculas de nitrógeno, el adsorbato utilizado, forman una monocapa en la superficie del catalizador, dando como resultado isothermas que representan la cantidad de gas adsorbido en el sólido en el equilibrio a una temperatura dada y en función de la presión.

Tabla 6. Resultados BET de las isothermas de adsorción – desorción de N₂. (a) Muestras calcinadas (b) Muestras reducidas.

Catalizador	S _{BET} (m ² g ⁻¹)	V _P (mL g ⁻¹)	d _p (Å)
NiAl ₂ O ₄ (a)	87	0,30	102
NiAl ₂ O ₄ (b)	78	0,30	118
Ni _{0,75} Al ₂ O ₄ (a)	108	0,32	90
Ni _{0,75} Al ₂ O ₄ (b)	96	0,33	101
Ni _{0,60} Al ₂ O ₄ (a)	105	0,32	91
Ni _{0,60} Al ₂ O ₄ (b)	92	0,32	101
Ni _{0,50} Al ₂ O ₄ (a)	116	0,31	83
Ni _{0,50} Al ₂ O ₄ (b)	102	0,32	91
Ni _{0,25} Al ₂ O ₄ (a)	103	0,29	86
Ni _{0,25} Al ₂ O ₄ (b)	100	0,31	92

En la Tabla 6 se muestran los resultados correspondientes a la caracterización textural de los catalizadores estudiados, tanto en estado calcinado como reducido (área específica, volumen de poro y diámetro promedio de poro).

En cuanto a los valores de área obtenidos, si se analizan los resultados de los catalizadores calcinados, se observa un ligero aumento en la superficie de los mismos, comparando el catalizador de composición estequiométrica siendo máximo en la muestra $\text{Ni}_{0,50}\text{Al}_2\text{O}_4$. Esta misma tendencia se aprecia del análisis de los catalizadores reducidos, donde también aumenta el área y es máximo para el catalizador $\text{Ni}_{0,50}\text{Al}_2\text{O}_4$.

4.2 COMPORTAMIENTO DE LOS CATALIZADORES

4.2.1 Actividad y estabilidad de los catalizadores

En este apartado se realiza un análisis de la actividad y estabilidad de los catalizadores estudiados, a partir de la conversión de metano obtenida y los rendimientos de los productos de reacción principales obtenidos, que son el hidrógeno, monóxido de carbono y dióxido de carbono. El estudio se ha realizado mediante la oxidación parcial de metano a dos temperaturas, 650 °C y 700 °C durante un periodo de reacción de 3 horas. Los valores de rendimiento y conversión se compararán con sus correspondientes valores de equilibrio a dichas temperaturas, además de citar la relación H_2/CO obtenida en cada caso.

Otro aspecto importante a tener en cuenta es la selectividad del catalizador durante la reacción de oxidación. Este estudio cobra especial relevancia cuando se trata de maximizar la producción de corrientes ricas en hidrógeno, ya que los catalizadores deben ser selectivos hacia los productos de oxidación parcial CO y H_2 , evitando o minimizando todo lo posible la formación de los compuestos no deseados como son el CO_2 y H_2O .

Antes de comenzar el proceso de oxidación parcial, el catalizador es activado mediante una etapa de reducción “in situ” a una temperatura de 850 °C. Se realiza una subida de temperatura a 10 °C min^{-1} , desde temperatura ambiente. Para la reducción se ha empleado una corriente de $5\% \text{H}_2/\text{N}_2$ con un caudal total de 200 mL min^{-1} durante 2 horas.

Tras esta etapa de activación, como se ha confirmado por XRD (Figura 4), se ha reducido la totalidad del níquel Ni^{2+} a Ni^0 . Así aparecen los picos correspondientes al níquel metálico, con la consecuente desaparición de los picos correspondientes a la especie Ni^{2+} . En estos catalizadores el área específica es la suma de las contribuciones de la superficie de la fase espinela y de la alúmina.

Inicialmente las muestras se han evaluado a 700 °C durante 3 horas (Figura 7). A excepción de la muestra con el menor contenido de níquel, $\text{Ni}_{0,25}\text{Al}_2\text{O}_4$, los valores de conversión alcanzada oscilan entre 74 y 80% para los catalizadores con un contenido de níquel entre 19 y 31% en peso. Esperadamente, los valores de rendimiento a H_2 son también relativamente similares, oscilando entre 0,56 y 0,60 (Tabla 7).

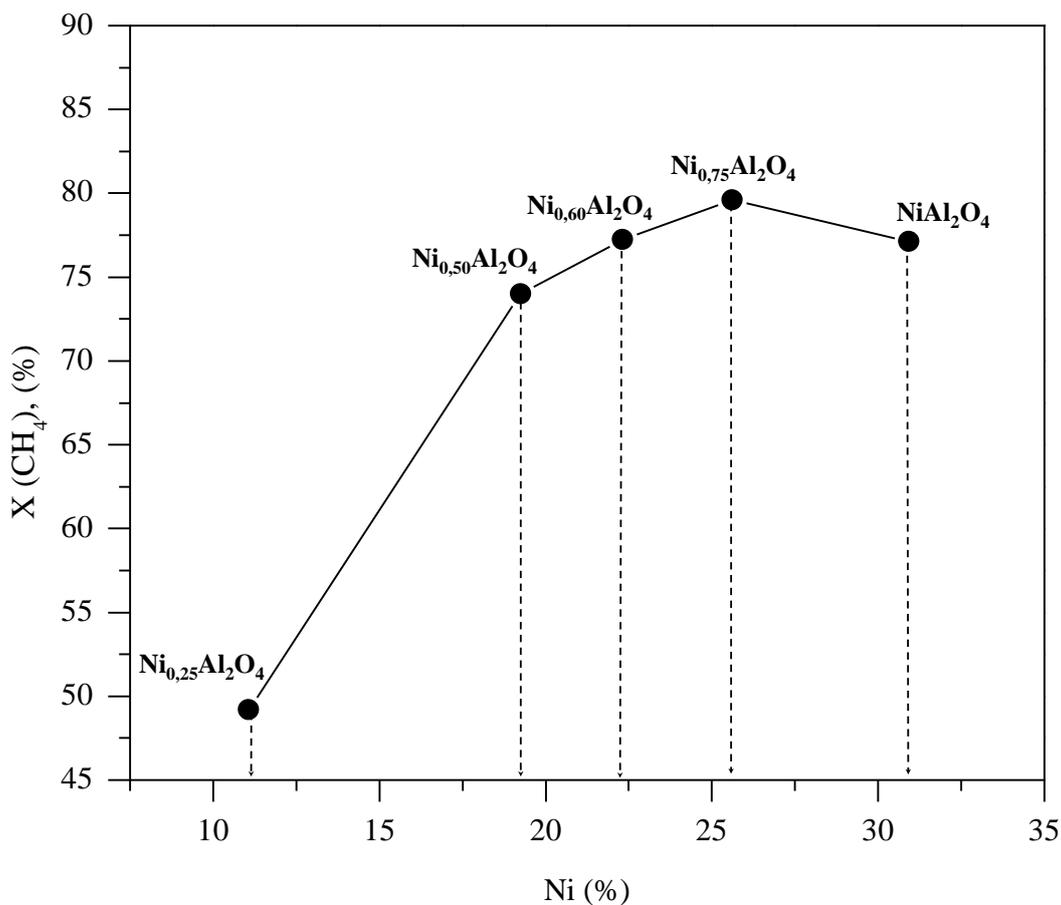


Figura 7. Resultados de conversión de metano para oxidación parcial de los catalizadores estudiados a 700 °C.

Tabla 7. Resultados de conversión de metano, rendimientos de H₂, CO y CO₂, y relación H₂/CO, de los catalizadores estudiados y el equilibrio tras 3 horas de reacción a 700 °C.

Catalizador	Cont. Ni (% peso)	X (CH ₄), (%)	Y (H ₂)	Y (CO)	Y (CO ₂)	H ₂ /CO
Equilibrio	-	86	0,92	0,81	0,06	2,3
NiAl ₂ O ₄	30,9	77	0,55	0,66	0,12	1,7
Ni _{0,75} Al ₂ O ₄	25,6	80	0,60	0,70	0,09	1,7
Ni _{0,60} Al ₂ O ₄	22,3	77	0,57	0,67	0,10	1,7
Ni _{0,50} Al ₂ O ₄	19,3	74	0,56	0,59	0,15	1,9
Ni _{0,25} Al ₂ O ₄	11,1	49	0,33	0,37	0,12	1,8

En base a estos resultados la discriminación entre los catalizadores a este nivel térmico resulta complicada. Por este motivo, se ha decidido evaluar las muestras a una temperatura inferior, 650 °C. Los resultados alcanzados se muestran en la Figura 8 y la Tabla 8. A esta temperatura, las diferencias entre las muestras son más notorias, distinguiéndose un comportamiento óptimo para los catalizadores Ni_{0,60}Al₂O₄ y Ni_{0,50}Al₂O₄, con un nivel de conversión de entre 71-72%.

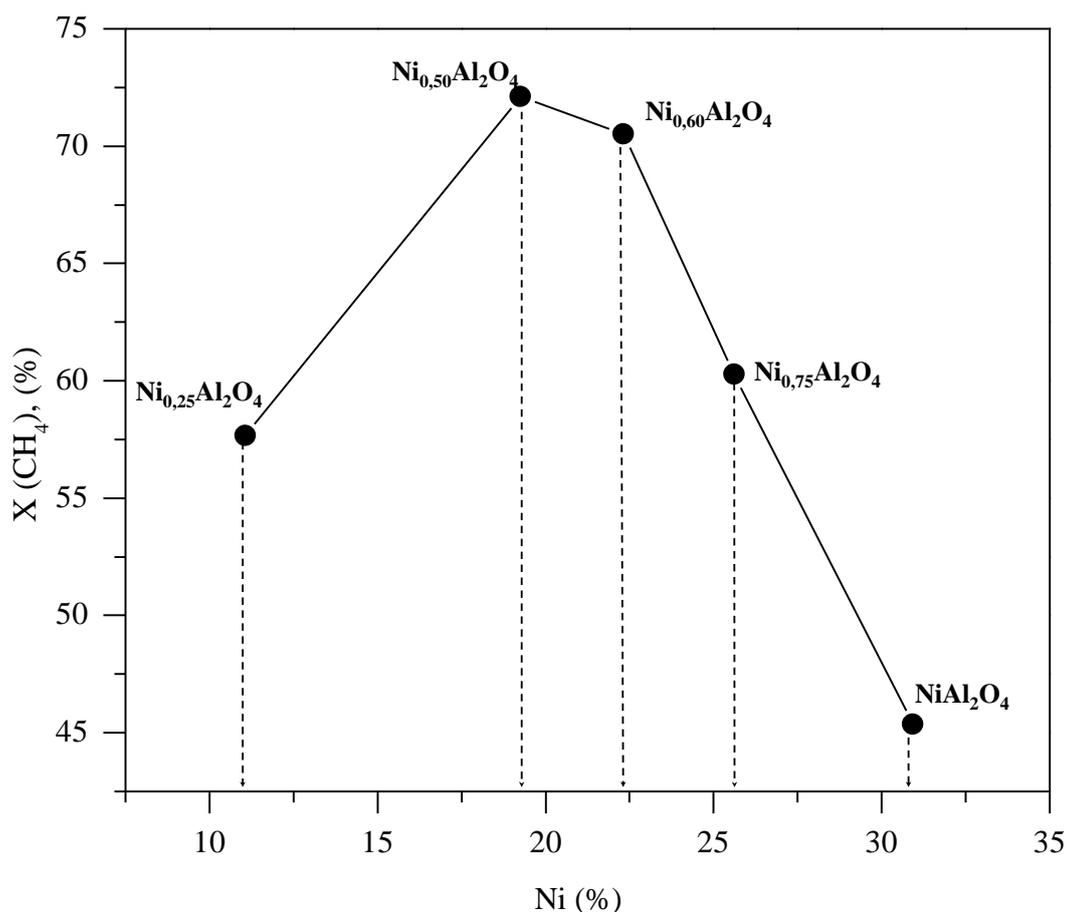


Figura 8. Resultados de conversión de metano para oxidación parcial de los catalizadores estudiados a 650 °C.

Tabla 8. Resultados de conversión de metano, rendimientos de H₂, CO y CO₂, y relación H₂/CO, de los catalizadores estudiados y equilibrio tras 3 horas de reacción a 650 °C.

Catalizador	Cont. Ni (% peso)	X (CH ₄), (%)	Y (H ₂)	Y (CO)	Y (CO ₂)	H ₂ /CO
Equilibrio		74	0,86	0,63	0,11	2,7
NiAl ₂ O ₄	30,9	45	0,31	0,31	0,14	2,0
Ni _{0,75} Al ₂ O ₄	25,6	60	0,43	0,40	0,21	2,1
Ni _{0,6} Al ₂ O ₄	22,3	71	0,53	0,54	0,17	2,0
Ni _{0,5} Al ₂ O ₄	19,3	72	0,53	0,57	0,15	1,8
Ni _{0,25} Al ₂ O ₄	11,1	58	0,42	0,37	0,21	2,3

Cabe mencionar que no se podría realizar una prueba a temperatura inferior de 600 °C ya que dicha temperatura sería el límite para que las espinelas de níquel activen el metano para la reacción de oxidación parcial del mismo (Enger y cols., 2010). Así, se puede definir como el catalizador óptimo que proporciona el mejor compromiso entre actividad y contenido metálico la muestra Ni_{0,50}Al₂O₄.

4.2.2 Caracterización de los catalizadores usados

Como se ha comprobado en el apartado anterior, los catalizadores presentan una estabilidad adecuada a lo largo del proceso de reacción. No obstante, tras quedar expuestos a un periodo de reacción, las propiedades texturales y estructurales de los catalizadores pueden modificarse. Así, se ha procedido a caracterizar los catalizadores una vez usados en reacciones tanto a 650 °C como a 700 °C, mediante fisisorción de N₂ a baja temperatura y difracción de rayos X.

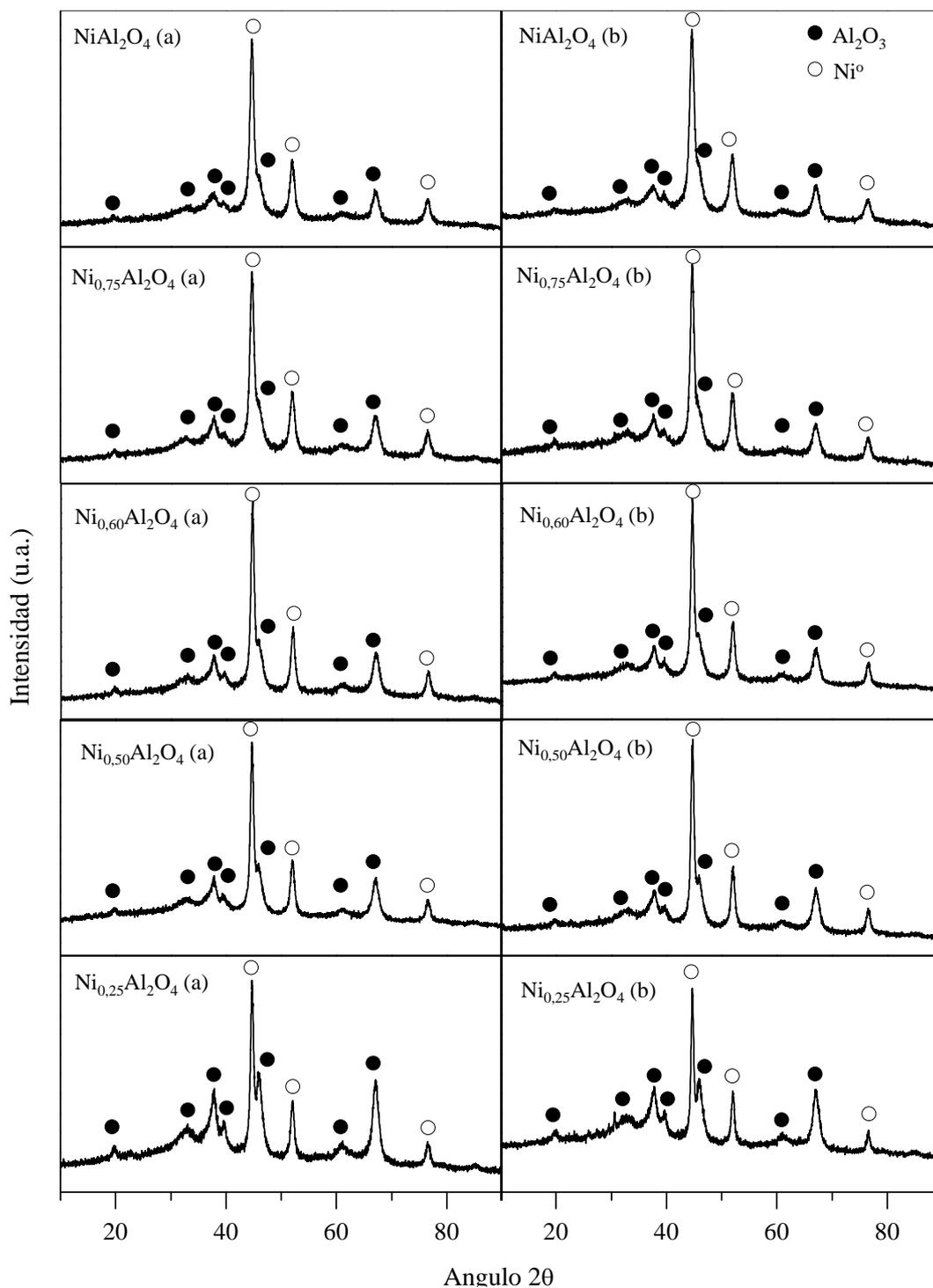


Figura 9. Difractogramas correspondientes a los catalizadores estudiados. (a) Muestras usadas a 650 °C (b) Muestras usadas a 700 °C.

Observando los difractogramas, Figura 9, se puede concluir que no hay presencia de óxido de níquel. Esto revela que el níquel se ha mantenido redispersado después de reaccionar. Se ha estimado el tamaño de cristal por lo que todo el Ni^{2+} se habrá reducido a Ni^0 en ambas temperaturas de reacción. Además, tal y como se podía observar en la Figura 4, los picos de alúmina siguen presentando mayor intensidad en el caso del catalizador con menor cantidad de níquel. El difractograma de ambas condiciones de reacción es muy similar y no presenta cambios significativos.

Empleando la ecuación de Scherrer, Ecuación (20), se obtienen los valores de los cristales correspondientes a los catalizadores usados recogidos en la Tabla 9.

Tabla 9. Tamaño del cristal de níquel en los catalizadores usados a 650 y 700 °C.

Catalizador	Tamaño Ni^0 frescos (nm)	Tamaño Ni^0 usados (nm)	
		650 °C	700 °C
NiAl_2O_4	9	10	8
$\text{Ni}_{0,75}\text{Al}_2\text{O}_4$	11	10	10
$\text{Ni}_{0,60}\text{Al}_2\text{O}_4$	14	11	12
$\text{Ni}_{0,50}\text{Al}_2\text{O}_4$	15	12	13
$\text{Ni}_{0,25}\text{Al}_2\text{O}_4$	15	14	17

A la vista de los resultados obtenidos en la Tabla 9, se observa únicamente un ligero aumento en el tamaño de cristal metálico en el caso del catalizador de menor contenido en níquel empleado a 700 °C. Para el resto de las muestras la diferencia no es muy relevante con respecto a los resultados obtenidos en la Tabla 3 para los catalizadores frescos. Por tanto, se puede concluir que las espinelas muestran una elevada resistencia a la sinterización.

En lo que a las propiedades texturales se refiere, en la Tabla 10 se puede observar que se mantienen inalterables tanto en los catalizadores usados a 700 °C como en los de 650 °C, ya que los valores difieren poco entre las muestras frescas y usadas. Este comportamiento pone de manifiesto la buena estabilidad de las espinelas. Comparando estos valores con los obtenidos para los catalizadores frescos en la Tabla 6 no se observa una notable disminución en la superficie BET ni en el diámetro de poro, de manera que no se aprecian fenómenos de desactivación por sinterización tras su uso.

Tabla 10. Resultados BET de las isotermas de adsorción – desorción de N₂. (a) Muestras usadas a 700 °C (b) Muestras usadas a 650 °C (c) Muestras frescas.

Catalizador	S_{BET} (m² g⁻¹)	V_P (mL g⁻¹)	d_p (Å)
NiAl ₂ O ₄ (a)	81	0,31	121
NiAl ₂ O ₄ (b)	77	0,30	120
NiAl ₂ O ₄ (c)	87	0,30	102
Ni _{0,75} Al ₂ O ₄ (a)	97	0,33	100
Ni _{0,75} Al ₂ O ₄ (b)	84	0,28	98
Ni _{0,75} Al ₂ O ₄ (c)	108	0,32	90
Ni _{0,60} Al ₂ O ₄ (a)	94	0,31	102
Ni _{0,60} Al ₂ O ₄ (b)	88	0,30	100
Ni _{0,60} Al ₂ O ₄ (c)	105	0,32	101
Ni _{0,50} Al ₂ O ₄ (a)	96	0,30	94
Ni _{0,50} Al ₂ O ₄ (b)	100	0,31	92
Ni _{0,50} Al ₂ O ₄ (c)	116	0,31	83
Ni _{0,25} Al ₂ O ₄ (a)	86	0,28	95
Ni _{0,25} Al ₂ O ₄ (b)	94	0,30	94
Ni _{0,25} Al ₂ O ₄ (c)	103	0,29	86

5. RESUMEN Y CONCLUSIONES

5.1 RESUMEN

El deseo actual de lograr una nueva forma de producción y consumo energético limpio, seguro y fiable ha impulsado el hidrógeno como una fuente de energía alternativa y prometedora debido a su transformación en electricidad por medio de las pilas de combustible.

Desde el punto de vista de sostenibilidad ambiental, sería deseable que el hidrógeno destinado a la alimentación de las pilas de combustible se obtuviera de materias primas de origen renovable, como serían los derivados de la biomasa. No obstante, a corto plazo, dicho objetivo es difícil de cumplir, de manera que, la obtención de hidrógeno a partir del reformado de hidrocarburos como el metano, recurso abundante en el gas natural, todavía representa una vía económicamente atractiva.

La oxidación parcial de metano, pese a no ser la técnica mediante la cual se obtiene mayor cantidad de hidrógeno, presenta ciertas ventajas sobre el reformado con vapor de agua, lo cual conlleva unos menores requerimientos energéticos y costes asociados a la alimentación de vapor de agua. El principal punto de mejora de este proceso radica en el diseño de catalizadores activos y estables a elevadas velocidades espaciales y temperaturas de reacción, además de resistentes a la formación de coque o al menos con una susceptibilidad reducida si la deposición de coque es inevitable. Tradicionalmente, se han empleado catalizadores de metales nobles para este proceso, obteniendo resultados correctos, pero suponen un elevado coste para el proceso debido al elevado precio de venta de dichos metales. Los catalizadores de níquel son sistemas potenciales para esta aplicación debido a que, optimizando su preparación para la consecución de resultados tan deseables como los obtenidos con los metales nobles, supondría una disminución razonable en el coste de producción de hidrógeno.

En este proyecto se propone el estudio del aluminato de níquel (NiAl_2O_4) sintetizado por el método de co-precipitación, como precursor catalítico para la obtención de catalizadores de níquel activos en la oxidación parcial de metano. Se analiza la influencia de una variación subestequiométrica en la cantidad de níquel presente en cada uno de los catalizadores. De esta manera, se aborda el estudio de los siguientes cinco catalizadores: NiAl_2O_4 , $\text{Ni}_{0,75}\text{Al}_2\text{O}_4$, $\text{Ni}_{0,6}\text{Al}_2\text{O}_4$, $\text{Ni}_{0,5}\text{Al}_2\text{O}_4$ y $\text{Ni}_{0,25}\text{Al}_2\text{O}_4$. Las muestras han sido activadas por calcinación a $850\text{ }^\circ\text{C}$, seguidas por un tratamiento de reducción a la misma temperatura.

Los catalizadores sintetizados han sido caracterizados empleando fisisorción de N_2 a baja temperatura para determinar sus propiedades texturales, fluorescencia de rayos X de dispersión por longitud de onda (WDXRF) para su composición, difracción de rayos X (XRD) para sus propiedades estructurales y reducción a temperatura programada con hidrógeno (TPR) para analizar su reducibilidad.

El comportamiento catalítico se ha estudiado en un reactor tubular de lecho fijo automatizado acoplado a un microcromatógrafo de gases. La reacción de oxidación parcial de metano se ha llevado a cabo a dos temperaturas constantes (650 y $700\text{ }^\circ\text{C}$) a presión atmosférica y durante un periodo de reacción de 3 horas. La alimentación, en estado gaseoso, ha estado compuesta por un 10%, 5% y 85% de metano, oxígeno (aire) y nitrógeno, respectivamente.

Por último, con objeto de conocer los posibles cambios sufridos por los catalizadores a las dos temperaturas de reacción llevadas a cabo, los catalizadores usados en la oxidación parcial de

metano han sido caracterizados mediante fisisorción de N_2 a baja temperatura y difracción de rayos X.

5.2 CONCLUSIONES

Tras realizar el estudio sobre el comportamiento catalítico de los diversos catalizadores sintetizados en la oxidación parcial y determinar sus diferentes propiedades texturales y estructurales, se pueden extraer las siguientes conclusiones:

Las espinelas subestequiométricas sintetizadas pueden suponer una correcta alternativa para catalizar las reacciones de reformado por oxidación parcial de metano. La actividad es relativamente elevada a las dos temperaturas probadas, mostrando también una relevante selectividad por el hidrógeno. El catalizador que mejor rendimiento ha mostrado sería $Ni_{0,5}Al_2O_4$, logrando una conversión de un 74% a 700 °C y 72% a 650 °C. Esto mostraría que la conversión no se ve afectada de forma importante con una relevante disminución en el contenido de níquel, lo cual presenta interés para reducir los costes de operación.

Los estudios de difracción de rayos X de las distintas espinelas muestran la presencia de numerosas estructuras de Ni^{2+} en forma de aluminato de níquel, además de alúmina no incorporada correctamente en la estructura de la espinela. Tras la activación de las muestras bajo atmósfera reductora, éstas sufren una transformación casi completa a níquel metálico y Al_2O_3 , ya que no se muestran señales de aluminato en los difractogramas reducidos, lo cual demuestra que se ha logrado correctamente la estructura deseada. Los tamaños de cristal permanecen constantes en todos los casos, de manera que indicaría la formación de una estructura cristalina homogénea.

En cuanto a las propiedades estructurales, la superficie BET de los catalizadores estudiados es muy similar, mostrando un ligero aumento en el caso de los catalizadores con déficit de níquel. Para este caso, el catalizador $Ni_{0,5}Al_2O_4$ muestra el mayor valor de superficie BET, lo cual concordaría con los resultados obtenidos de actividad para este caso. El volumen de poro y el diámetro de poro permanecen prácticamente constantes sin notables variaciones.

Realizando un análisis a las propiedades texturales, se puede afirmar que la espinela de níquel preparada por co-precipitación presenta una elevada homogeneidad estructural, lo cual se traduce en una alta estabilidad del catalizador. Esto se comprueba debido a que la temperatura de reducción es elevada (del orden de 800 °C). Un descenso en el contenido de níquel en los catalizadores conlleva un aumento de la temperatura para la reducción del catalizador resultante, que resulta más evidente para los catalizadores con un contenido de níquel inferior al 20% en peso. Durante la reducción se ha comprobado la presencia de pequeñas cantidades de NiO másico en el caso de la espinela estequiométrica únicamente, pero que será fácilmente reducida.

En conclusión, las variantes subestequiométricas del catalizador $NiAl_2O_4$ son una opción interesante como alternativa para reducir costes de operación en el reformado catalítico, debido a que presentan estabilidad a baja temperatura y elevada dispersión del NiO en la estructura, lo cual regula la formación de partículas más grandes que reduzcan su actividad.

6. NOMENCLATURA

[hkl]	Índices de Miller
A_m	Área de la sección transversal del adsorbato
C	Constante asociada a las entalpías de adsorción y desorción del adsorbato
d_{hkl}	Espacio interplanar
d_p	Diámetro de poro
$F(\text{CH}_{4,0})$	Caudal molar de metano a la entrada
$F(\text{CH}_{4,f})$	Caudal molar de metano a la salida
$F(\text{CO}_f)$	Caudal molar de monóxido de carbono a la salida
$F(\text{CO}_{2,f})$	Caudal molar de dióxido de carbono a la salida
$F(\text{H}_{2,f})$	Caudal molar de hidrógeno salida
N_A	Número de Avogadro
P	Presión de equilibrio
P_0	Presión de saturación del adsorbato a la temperatura de operación
r_p	Radio medio de poro
R	Constante universal de los gases ideales
S_{BET}	Superficie específica de BET
S_g	Área superficial del catalizador
T	Temperatura
t	Tiempo
V	Volumen
V_a	Volumen de adsorbato requerido para formar la monocapa
V_m	Volumen monocapa
V_{mol}	Volumen molar del gas
V_p	Volumen del poro
$Y(\text{CO})$	Rendimiento hacia monóxido de carbono
$Y(\text{CO}_2)$	Rendimiento hacia dióxido de carbono

Y(H₂) Rendimiento hacia hidrógeno

X(CH₄) Conversión de metano

6.1 LETRAS GRIEGAS

σ_{sup} Tensión superficial del adsorbato

α, β, γ Especies reducibles de NiO

β Anchura del pico a media altura

ϕ Ángulo de contacto entre la fase condensada y las paredes del poro

λ Longitud de onda

θ Posición angular

6.2 ABREVIATURAS Y ACRÓNIMOS

ATR Reformado autotérmico

BET Brunauer, Emmett y Teller

BJH Barrer, Joyner y Halenda

CG Gasificación de carbón (*Coal Gasification*)

CG-HTE Gasificación del carbón combinada con electrólisis de alta temperatura (*Coal Gasification combined with High Temperature Electrolysis*)

DCG Craqueo térmico de gas natural (*Thermal Cracking of natural Gas*)

DMC Descomposición catalítica de metano (*Catalytic decomposition of methane*)

FWHM Anchura de pico a mitad de altura (*Full Width at Half Maximum*)

HTE Electrólisis de vapor de alta temperatura (*High Temperature Electrolysis*)

IUPAC Unión internacional de química pura y aplicada (*International Union of Pure and Applied Chemistry*)

JCPDS Comité mixto de estándares de difracción de rayos (*Joint Committee on Powder Diffraction Standards*)

POX Oxidación parcial

SR Reformado con vapor de agua

TPR Reducción a temperatura programada

u.a. Unidades arbitrarias

WDXRF	Fluorescencia de rayos X de dispersión por longitud de onda
WGS	Reacción de desplazamiento del agua (<i>Water Gas Shift</i>)
XRD	Difracción de rayos X

7. BIBLIOGRAFÍA

Barbir, F., 2013. PEM Fuel Cells: Theory and practice, 2nd ed. Elsevier, EEUU.

Becerra, A., Castro-Luna, A., 2005. An Investigation on the presence of NiAl_2O_4 in a stable Ni on Alumina Catalyst for Dry Reforming. *Journal of the Chilean Chemical Society*, 50, 465-469.

Bhatia, S., Beltramini, J., & Do, D.D., 1990. Temperature programmed analysis and its applications in catalytic systems. *Catalysis Today*, 7, 309-438.

Brunauer, S., Emmett, P.H., & Teller, E., 1938. The adsorption of gases in multimolecular layers. *Journal of the American Chemical Society*, 60, 309-319.

Carballo Suárez, L.M., 2005. Introducción a la catálisis heterogénea, 1ª ed. Universidad Nacional de Colombia, Colombia.

Carrette, L., Friendlich, K.A., & Stimming, U., 2001. Fundamentals and applications. *Fuel Cells*, 1, 5-39.

Enger, B. C., Lodeng, R., Walmsley, J., & Holmen, A., 2010. Inactive aluminate spinels as precursors for design of CPO and reforming catalysts. *Applied Catalysis A, General*, 383, 119-127.

Faraldos, M., & Goberna, C., 2003. Técnicas de análisis de caracterización de materiales. Consejo superior de investigaciones catalíticas.

Gazellot, P., 1984. X-ray techniques in catalysis. *Catalysis, Science and Technology*. Berlín. Anderson, J.R. y Boudart, M., Springer-Verlag.

Gorte, R.J., 1996. Temperature-Programmed desorption for the characterization of oxide catalysts. *Catalysis Today*, 28, 405-414.

Holladay, J.D., Hu, W., King, D.L., & Wang, Y., 2009. An overview of hydrogen production technologies. *Catalysis Today*, 139, 244-260.

Kim, H.W., Kang, K.M., Kwak, H.Y., & Kim, J.H., 2011. Preparation of supported Ni catalysts on various metal oxides with core/shell structures and their tests for the steam reforming of methane. *Chemical Engineering Journal*, 168, 775-783.

Koo, K.I., Roh, H.S., Seo, Y.T., Seo, D.J., Yoon, W.L., & Park, S.B., 2008. A highly effective and stable nano-sized Ni/MgO- Al_2O_3 catalyst for gas to liquids (GLT) process. *International Journal of Hydrogen Energy*, 33, 2036-2043.

Li, G., Hu, L., & Hill, J.M., 2006. Comparison of reducibility and stability of alumina-supported Ni catalysts prepared by impregnation and co-precipitation. *Applied Catalysis A, General*, 301, 16-24.

López-Fonseca, R., Jiménez-González, C., De Rivas, B., Gutiérrez-Ortiz, J.I., 2012. Partial oxidation of methane to syngas on bulk NiAl_2O_4 catalysts. Comparison with alumina supported nickel, platinum and rhodium catalysts. *Applied Catalysis A, General*, 437-438, 53-62.

- Navarro, R., Peña, M., & Fierro, J., 2007. Hydrogen production reactions from carbon feedstocks: fossil fuels and biomass. *Chemical Reviews*, 107, 3952-3991.
- Ribeiro, N., Neto, R., Moya, S., Souza, M., Schmal, M., 2010. Synthesis of NiAl₂O₄ with high surface area as precursor of Ni nanoparticles for Hydrogen production. *International Journal of Hydrogen Energy*, 35, 21, 11725-11732.
- Sahli, N., Petit, C., Roger, A.C., Kiennemann, A., Libs, S., & Bettahar, M.M., 2006. Ni catalysts from NiAl₂O₄ spinel for CO₂ reforming of methane. *Catalysis Today*, 113, 187-193.
- Spivey, J.J., Shekhawat, D., & Berry, D.A., 2011. *Fuel Cells: Technologies for Fuel Processing*. Elsevier, Oxford.
- York, A., Xiao, T., & Green, M., 2003. Brief overview of the partial oxidation of methane to synthesis gas. *Topic in Catalysis*, 22, 345-358.
- Zhang, J., Xu, H., Jin, X., Ge, Q., & Li, W., 2005. Characterizations and activities of the nano-sized Ni/Al₂O₃ and Ni/La-Al₂O₃ catalysts for NH₃ decomposition. *Applied Catalysis A, General*, 290, 87-96.
- Zou, X., Wang, X., Li, L., Shen, K., Lu, X., & Ding, W., 2010. Development of highly effective supported nickel catalysts for pre-reforming of liquefied petroleum gas under low steam to carbon molar ratios. *International Journal of Hydrogen Energy*, 35, 12191-12200.