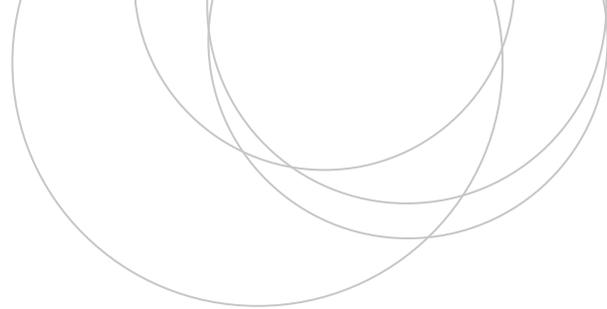




Universidad  
del País Vasco

Euskal Herriko  
Unibertsitatea

ZIENTZIA  
ETA TEKNOLOGIA  
FAKULTATEA  
FACULTAD  
DE CIENCIA  
Y TECNOLOGÍA



Trabajo Fin de Grado  
Grado en Ingeniería Química

# Control de las emisiones gaseosas de los motores de gas natural sobre espinelas de cobalto

Efecto de la protección superficial con óxido de cerio de sistemas  
cobalto/alúmina

Autora:  
Claudia Hergueta Soto  
Director:  
Rubén Lopez Fonseca

© 2019, Claudia Hergueta Soto

Leioa, 20 de junio de 2019

## ÍNDICE

1.	INTRODUCCIÓN.....	1
1.1	LA CONTAMINACIÓN ATMOSFÉRICA.....	2
1.2	PROBLEMAS MEDIOAMBIENTALES DEBIDO A LA CONTAMINACIÓN .....	2
1.2.1	Calentamiento global y cambio climático .....	3
1.2.2	Efectos sobre la salud humana .....	3
1.3	MEDIDAS PARA COMBATIR EL CAMBIO CLIMÁTICO .....	4
1.3.1	El protocolo de Kioto .....	4
1.3.2	El acuerdo de París .....	4
1.3.3	Otras posibles soluciones .....	5
1.4	GAS NATURAL .....	6
1.4.1	Origen y distribución del gas natural .....	6
1.4.2	Aplicaciones y mercado del gas natural .....	6
1.5	GAS NATURAL VEHICULAR .....	8
1.5.1	Antecedentes históricos .....	8
1.5.2	Ventajas y limitaciones del uso del GNV en el transporte.....	9
1.6	METANO .....	9
1.6.1	Emisiones globales .....	10
1.7	OXIDACIÓN CATALÍTICA DE METANO .....	11
1.8	CATALIZADORES PARA LA ELIMINACIÓN DEL METANO.....	12
2.	OBJETIVOS.....	13
3.	MATERIAL Y PROCEDIMIENTO EXPERIMENTAL .....	14
3.1	SÍNTESIS DE LOS CATALIZADORES DE ÓXIDO DE COBALTO SOPORTADOS .....	14
3.2	TÉCNICAS DE CARACTERIZACIÓN .....	15
3.2.1	Difracción de Rayos X (DRX) .....	15
3.2.2	Fluorescencia de Rayos X por Dispersión de longitudes de onda (WDXRF) .....	16
3.2.3	Adsorción-Desorción de nitrógeno (BET) .....	17
3.2.4	Reducción a Temperatura Programada (H <sub>2</sub> -TPR).....	20
3.3	REACCIÓN Y ACTIVIDAD CATALÍTICA .....	21
3.3.1	Descripción del equipo de reacción.....	21
3.3.2	Procedimiento experimental.....	21
4.	RESULTADOS .....	23
4.1	CARACTERIZACIÓN DE LOS RESULTADOS .....	23
4.1.1	Difracción de rayos X (DRX) .....	23

4.1.2 Fluorescencia de rayos X (FRX) .....	26
4.1.3 Fisisorción de nitrógeno (BET) .....	27
4.1.4 Reducción a temperatura programada con hidrógeno (H <sub>2</sub> -TPR) .....	31
4.2 COMPORTAMIENTO CATALÍTICO EN REACCIÓN .....	35
4.2.1 Actividad catalítica .....	35
4.2.2 Determinación de los parámetros cinéticos .....	36
5. RESUMEN Y CONCLUSIONES .....	40
5.1 RESUMEN .....	40
5.2 CONCLUSIONES .....	40
6. NOMENCLATURA .....	42
7. BIBLIOGRAFÍA .....	45

## 1. INTRODUCCIÓN

La contaminación atmosférica es uno de los problemas que más preocupa a la población en las últimas décadas. Los efectos negativos que provoca son tanto de carácter global como local y han desembocado en una serie de daños que afectan al planeta, especialmente al medio ambiente y a la salud de los seres vivos que habitan en él, entre ellos los seres humanos.

Los contaminantes atmosféricos derivan principalmente del aumento de la población, del desarrollo industrial y urbano y del transporte, debido a que estos sectores emplean y emiten una cantidad de sustancias químicas nocivas para el medio ambiente. El constante crecimiento de la contaminación ha llevado a la implantación de una legislación medioambiental cada vez más severa para la reducción de contaminantes. Por ello, las empresas e instituciones tienen hoy en día un importante papel en el estudio de alternativas que se puedan implantar para cumplir las restricciones y continuar con sus procesos de producción de una forma más ecológica (Lamsal y cols., 2013).

Principalmente, la creciente escasez de petróleo, su agitación en el mercado y el gran crecimiento de su demanda resulta una fuerte amenaza contra la seguridad de la producción de energía. La necesidad de combustible ha dado lugar a la adopción de una política energética alternativa para el sector transporte, con el fin de equilibrar la demanda y el suministro de petróleo y para reducir la emisión de los gases de efecto invernadero causantes de una serie de impactos ambientales indeseables (Sharma y Sharma, 2018). Por todo ello, el impulso creado por la seguridad energética, el cambio climático y el rápido crecimiento de la demanda de combustible de transporte, han conducido a la búsqueda de combustibles limpios. En consecuencia, los gobiernos están fomentando el uso de combustibles alternativos en los motores ya que la política energética se ha convertido en un importante programa público de los países más desarrollados y en vías de desarrollo en la actualidad. Al evaluar diferentes combustibles alternativos hay que tener en cuenta diferentes aspectos:

- Adecuación del suministro de combustible.
- Eficiencia del proceso.
- Facilidad de transporte y seguridad de almacenamiento.
- Las modificaciones necesarias en la red de distribución o repostaje del vehículo.
- Compatibilidad del combustible con el motor del vehículo (potencia, emisiones, facilidad de uso y durabilidad del motor).

Actualmente, se están realizando numerosas investigaciones en todo el mundo sobre fuentes de energía alternativas, como el biodiesel, el bioetanol, las células de hidrógeno, la energía solar y el gas natural comprimido. Los automóviles con energía solar aún no son adaptables al mercado ya que requieren características de diseño más dedicadas. El combustible de hidrógeno tiene un bajo rendimiento volumétrico y podría no ser el mejor combustible de transporte alternativo debido a la seguridad, el costo y la eficiencia general. Por el contrario, el biodiesel y el bioetanol no requieren modificación del motor para un funcionamiento sin problemas, pero crean varios problemas en el funcionamiento a largo plazo especialmente cuando derivan de aceites vegetales y semillas de cultivos ya que provocan un fuerte impacto ambiental y, por tanto, resultan una amenaza para la seguridad del planeta. A consecuencia de esto, las investigaciones sobre el motor alimentado con gas natural también están progresando en todo el mundo debido a su potencial como combustible alternativo para el motor de encendido por chispa. Además, ha surgido un mayor interés actual en el uso del GNC para impulsar vehículos de varias gamas, desde camiones ligeros hasta autobuses urbanos de tamaño completo. Sin embargo, una de sus

principales limitaciones es la emisión de CH<sub>4</sub> no quemado en el motor, lo cual resulta un tema de interés en la investigación (Jahirul y cols., 2010).

## **1.1 LA CONTAMINACIÓN ATMOSFÉRICA**

La ley 34/2007, entrada en vigor el 15 de noviembre, sobre la calidad del aire y protección atmosférica, habilita al gobierno, a aprobar los planes y programas de ámbito estatal necesarios para prevenir y reducir la contaminación atmosférica y sus efectos, así como para minimizar sus impactos negativos.

El preámbulo de dicha ley establece que la “atmosfera es un bien común indispensable para la vida respecto del cual todas las personas tienen el derecho de su uso y disfrute y la obligación de su conservación. Por su condición de recurso vital y por los daños que de su contaminación pueden derivarse para la salud humana, el medio ambiente y demás bienes de cualquier naturaleza, la calidad del aire y la protección de la atmósfera ha sido, desde hace décadas, una prioridad de la política ambiental” (Plan de aire, 2013).

Después del CO<sub>2</sub>, los aumentos de CH<sub>4</sub> y O<sub>3</sub> troposférico desde la era preindustrial han ejercido el mayor calentamiento de todos los GEI. Muchos contaminantes del aire interactúan con la radiación solar y terrestre, y los componentes de las partículas metálicas en suspensión modifican las propiedades de las nubes, lo que altera el clima a través de cambios en la temperatura, precipitación y patrones de circulación atmosférica (Leibensperger y cols., 2011).

Las interacciones entre la calidad del aire y el clima se producen en múltiples escalas espaciales y temporales, a través de diversos mecanismos. El O<sub>3</sub> troposférico se forma a partir de reacciones fotoquímicas que involucran óxidos de nitrógeno (NO<sub>x</sub>), compuestos orgánicos volátiles (COV), metano (CH<sub>4</sub>) o monóxido de carbono (CO). Los componentes de las partículas metálicas suspendidas incluyen sulfatos (SO<sub>x</sub>) nitratos (NO<sub>x</sub>), y aerosoles orgánicos.

## **1.2 PROBLEMAS MEDIOAMBIENTALES DEBIDO A LA CONTAMINACIÓN**

Las proyecciones de los riesgos futuros para la salud derivados de la variabilidad del clima y el cambio climático están aumentando. Las temperaturas están ascendiendo, al igual que la intensidad de los fenómenos meteorológicos extremos, incluidas las olas de calor, las inundaciones, las sequías y los incendios forestales. La diversidad y composición de las comunidades de especies microbianas de plantas y suelos también se ven directamente afectadas por estos problemas, los cuales producen cambios desfavorables como puede ser la extinción de determinadas especies (Adair y cols., 2019).

Se prevé que estas tendencias continúen produciéndose en los próximos años, y que los efectos del cambio climático, en Europa y en todo el mundo, sean negativos si no se buscan remedios preventivos a tiempo. Esto generará nuevos y crecientes desafíos para los sistemas de salud, costos para toda la sociedad y provocará la desigualdad. Las oportunidades para combatir el cambio climático y proteger la salud han recibido una atención creciente en los últimos años, principalmente por los países de la región europea y de la OMS (Wolf y cols., 2014).

Los pronósticos recientes sugieren que el cambio climático persistirá durante varias décadas, al menos durante los próximos 50 años. Sin embargo, están ocurriendo cambios significativos por parte de la sociedad, aunque se requiere una mayor implicación de todos los organismos institucionales para impulsar acciones de mitigación y adaptación efectivas en todos los

sectores. El cambio climático amenaza al mundo, pero puede considerarse un desafío para una transición hacia sociedades más sostenibles y saludables con sistemas resistentes al clima.

### **1.2.1 Calentamiento global y cambio climático**

El deterioro del medio ambiente se manifiesta por un aumento en el uso y escasez del petróleo y del agua, la contaminación de los océanos, la extinción de especies, la deforestación, el calentamiento global y el cambio climático. Esta problemática está afectando tanto a los países desarrollados como a los subdesarrollados, en mayor o menor medida.

El Grupo Intergubernamental de Expertos sobre el Cambio Climático (IPCC) describe el cambio climático como la variación del estado del clima identificable, que perdura durante largos periodos de tiempo. Puede deberse a procesos internos naturales o forzamientos externos tales como modulaciones de los ciclos solares, erupciones volcánicas o cambios antropogénicos que afectan a la composición atmosférica o del terreno (IPCC,2013).

El calentamiento global es el incremento de la temperatura media del sistema climático de la tierra observado en los últimos siglos y se debe principalmente a los gases de efecto invernadero procedentes de la actividad humana.

Ya en el año 1992 los problemas medioambientales comenzaban a hacer hincapié en la sociedad, por lo que en la Convención Marco de las Naciones Unidas sobre el Cambio Climático (CMNUCC) se formuló el artículo número 2, entre otros. Su principal objetivo era lograr la estabilización de las concentraciones de gases de efecto invernadero (GEI) en la atmósfera, para evitar interferencias antropogénicas peligrosas en el planeta. Dicho objetivo se debía alcanzar en un tiempo determinado que permitiera la adaptación de los ecosistemas al cambio climático, garantizara que la producción alimentaria no se viera amenazada y permitiera un desarrollo económico sostenible.

De acuerdo con esto, el Consejo Europeo adoptó en 1996 un objetivo climático, el cual planteaba que las temperaturas medias globales no debían superar los 2 °C por encima del nivel preindustrial, y que los niveles de concentraciones de CO<sub>2</sub> debían ser inferiores a 450 ppm (Den Elzen y Höhne, 2010). Dicho objetivo de la Unión Europea se ha reafirmado en varias ocasiones a lo largo del tiempo a través de diferentes instituciones de la UE.

Desde el comienzo del siglo XX, la temperatura de la superficie terrestre ha aumentado alrededor de 0.8 °C, de los cuales, dos tercios han tenido lugar desde 1980. Cada una de las últimas tres décadas ha sido sucesivamente más cálida que cualquier otra precedente desde 1850 y se estima que para el siglo XXI el incremento de la temperatura alcance valores en torno a los 2.4-6.4 °C (Caney, 2010).

### **1.2.2 Efectos sobre la salud humana**

Según la Organización Mundial de la Salud (OMS), la contaminación del aire está relacionada con el cambio climático y el calentamiento global. Estos graves problemas no solo perjudican a los ecosistemas, sino también a la salud humana, dando lugar a graves enfermedades cardiorrespiratorias e infecciones agudas que pueden incluso provocar la muerte y la reducción de esperanza de vida (Patella y cols., 2018).

El cambio climático afecta a la salud a través de vías directas e indirectas. Los efectos directos son atribuibles a temperaturas extremas y a la exposición radiaciones ultravioleta. Los efectos

indirectos incluyen aquellos mediados por sistemas naturales o humanos, como el contagio de ciertas enfermedades infecciosas, enfermedades respiratorias debidas a cambios en la calidad del aire y alérgenos, enfermedades diarreicas, desnutrición y retraso del crecimiento por empeoramiento de los alimentos, y seguridad y protección del agua. Los resultados de salud atribuibles al clima incluyen mortalidad prematura, varias enfermedades transmisibles y no transmisibles, problemas de salud mental y efectos en la salud ocupacional, nutrición y función social (Dirección General de Salud Pública, 2013). Por ejemplo, la emisión de productos de combustión de hidrocarburos provoca un aumento de las concentraciones de alérgenos biológicos como el polen, generando una mezcla de estas partículas, que pueden provocar inflamación en las vías respiratorias, conjuntivitis o asma y requieren a menudo atención médica de emergencia.

Por otro lado, Bai y cols realizaron un estudio en el 2016 sobre el grado en que la temperatura ambiente contribuye a la carga de hospitalizaciones por enfermedades hipertensivas, diabetes y arritmia, en la población de Ontario, Canadá, durante 1996-2013. Para ello, calcularon la carga de hospitalizaciones atribuibles al frío y al calor distinguiendo entre temperaturas suaves y extremas. Llegando a la conclusión de que las temperaturas ambientales, especialmente en rangos moderados, contribuyen al exceso de hospitalizaciones por hipertensión y diabetes. Por esto, se ha demostrado que las temperaturas bajas y altas aumentan la mortalidad, especialmente por causas relacionadas con la elevación persistente de la tensión arterial y, por consiguiente, con el sistema cardiovascular. Esto se puede explicar por la diferente exposición de los pacientes al cambio climático y a la contaminación del aire. Por tanto, es necesario un esfuerzo conjunto entre científicos de diferentes disciplinas junto con las administraciones públicas para disminuir el daño presente y futuro sobre el planeta.

### **1.3 MEDIDAS PARA COMBATIR EL CAMBIO CLIMÁTICO**

#### **1.3.1 El protocolo de Kioto**

El Protocolo de Kioto sobre el cambio climático es un acuerdo internacional que tiene por objetivo reducir las emisiones de gases provocadores del calentamiento global, principalmente el dióxido de carbono (CO<sub>2</sub>), metano (CH<sub>4</sub>), óxido nitroso (N<sub>2</sub>O), hidrofluorocarbonos (HFC), perfluorocarbonos (PFC) y hexafluoruro de azufre (SF<sub>6</sub>). Se incluye en el marco de la Convención Marco de las Naciones Unidas sobre el Cambio Climático (CMNUCC), y es uno de los instrumentos jurídicos internacionales más importantes destinado a luchar contra el cambio climático. Contiene los compromisos asumidos por los países industrializados de reducir sus emisiones de algunos gases de efecto invernadero, responsables del calentamiento global. Además, determinó la obligación, para los países desarrollados, de reducir sus emisiones de GEI en un 5%, de 1990 a 2012. Pero los elevados datos de contaminación obtenidos en la actualidad obligan a los países desarrollados a reducir sus emisiones hasta alcanzar un 40% en el año 2020 (Arcos Vargas, 2017).

#### **1.3.2 El acuerdo de París**

El 12 de diciembre de 2015, fue firmado un acuerdo para combatir con el cambio climático por 195 países en el marco de la conferencia de la ONU sobre el clima. 188 países presentaron propuestas nacionales de contribuciones climáticas, lo que representa más del 95% de las emisiones. Entrará en vigor en 2020 y será revisado cada 5 años estableciendo un plan de acción mundial que limita el calentamiento global muy por debajo de 2 °C sobre los niveles preindustriales, aunque los gobiernos acordaron limitar el aumento a 1,5 °C para reducir los riesgos e impactos ambientales. Además, es importante que las emisiones alcancen su nivel

máximo lo antes posible, teniendo en cuenta que en los países en desarrollo el proceso será más largo. Pero el objetivo principal es acelerar la cooperación en la acción por el clima regional e internacional. Cabe destacar que en marzo de 2015 la UE fue la primera gran economía en presentar su contribución prevista al nuevo acuerdo, tomando medidas para alcanzar su objetivo de reducir las emisiones un 40% como mínimo en 2030 (Comisión Europea, acción de la UE por el clima, 2019).

### 1.3.3 Otras posibles soluciones

May (May, 2008) propuso en 2008 un modelo climático particular para que el calentamiento global no exceda los 2 °C en relación con tiempos preindustriales. El escenario de estabilización de 2 °C se caracteriza por las siguientes concentraciones atmosféricas de los GEI correspondientes a las de 2020: 418 ppm (CO<sub>2</sub>), 2026 ppb (CH<sub>4</sub>) y 331 ppb (N<sub>2</sub>O), 786 ppt (CFC-11) y 486 ppt (CFC-12). Al mismo tiempo, la carga de aerosoles de sulfato antropogénico se reduce a 0,23 TgS para la media anual mundial, mientras que las concentraciones de ozono estratosférico se incrementan en la estratosfera superior en latitudes altas, es decir, aproximadamente 300 ppb en el sur 140 ppb en el hemisferio norte.

Mantener constantes las concentraciones de los gases de efecto invernadero bien mezclados, requiere que las tasas de emisión se equilibren con las tasas de eliminación de estos constituyentes a la atmósfera. También es de gran importancia el conocimiento de la persistencia de los mismos en la atmósfera. Los tiempos de residencia de los GEI son aproximadamente de 12 años para CH<sub>4</sub>, 120 años para N<sub>2</sub>O, 45 años para CFC-11, 100 años para CFC-12 y más de 200 años para CO<sub>2</sub> (Solomon y cols., 2007).

Obviamente, la magnitud de las concentraciones de gases de efecto invernadero permitidas a las que el calentamiento futuro no supere los 2 °C depende de la sensibilidad climática y del modelo climático adoptado. Un modelo climático con una sensibilidad más alta requeriría concentraciones de gases de efecto invernadero más débiles y un modelo con una sensibilidad más baja permitiría concentraciones más altas, teniendo en cuenta que para un momento posterior las concentraciones de gases de efecto invernadero deberán mantenerse constantes. En los últimos 40 años, los programas de contaminación del aire implementados para proteger la salud pública y el bienestar han disminuido los precursores de partículas metálicas en suspensión y O<sub>3</sub> de fuentes estacionarias y móviles, particularmente en los países desarrollados, con poco impacto en el CO<sub>2</sub> y el CH<sub>4</sub> que han seguido aumentando. Para muchos contaminantes del aire, estas reducciones han sido compensadas por aumentos en los países en desarrollo con economías en rápida expansión. Una excepción son las emisiones de SO<sub>2</sub>, que han disminuido a nivel mundial desde la década de 1980.

La reducción del calentamiento máximo proyectado requiere importantes reducciones de emisiones de CO<sub>2</sub>, pero tiene poco impacto en el cambio climático a corto plazo. La reducción de la tasa de aumento y, finalmente, la reducción de las temperaturas de la superficie y la troposfera a través de los controles de CO<sub>2</sub> también reduciría las emisiones de contaminación del aire de algunas categorías de fuentes y minimizaría cualquier penalización climática que de otro modo debilitaría la eficacia de las futuras estrategias de control de la contaminación del aire (Fiore y cols., 2015).

## 1.4 GAS NATURAL

### 1.4.1 Origen y distribución del gas natural

El gas natural es una fuente de energía fósil que se extrae directamente de yacimientos naturales subterráneos y llega a su punto de consumo sin haber experimentado prácticamente ninguna transformación química. Se considera la energía fósil menos contaminante y con un rendimiento energético superior al resto de fuentes combustibles. Debido a esto, su uso en el mundo está aumentando dando lugar a una gran expansión comercial.

Es considerado un producto no tóxico, incoloro e inodoro, constituido por una mezcla de hidrocarburos, en la que el componente principal es el metano ( $\text{CH}_4$ ), que puede ir asociado a otras moléculas o elementos como:  $\text{H}_2\text{S}$ ,  $\text{CO}_2$ ,  $\text{N}_2$  o He. Habitualmente, se encuentra en una proporción del 85% de metano ( $\text{CH}_4$ ), mezclado con un 10% de etano ( $\text{C}_2\text{H}_6$ ), un 3% de propano ( $\text{C}_3\text{H}_8$ ), un 0,1% de butano ( $\text{C}_4\text{H}_{10}$ ) y un 0,7% de nitrógeno ( $\text{N}_2$ ) (Gas Natural, 2002).

Una vez realizada la extracción del subsuelo, el gas natural es transportado a lugares donde se aprovecha su potencial calorífico. Cuando el yacimiento y el lugar de destino están conectados mediante una red de conductos, el transporte se realiza mediante gasoductos terrestres y marinos. En el caso de que no haya conducciones que comuniquen ambos puntos, se transporta en forma líquida a través de grandes barcos metaneros. El gas líquido, es almacenado en grandes depósitos hasta ser gasificado e introducido en las redes de distribución. Sin embargo, el gas en estado gaseoso es almacenado en formaciones geológicas similares a yacimientos naturales, inyectándolo en capas de terreno acuífero, en minas de sal o en antiguos yacimientos de gas natural.

Tras su regasificación o la finalización de su recorrido a través de la red principal de gasoductos, el gas es inyectado o derivado a los puntos de aprovechamiento de su energía calorífica. La red de distribución consiste en un conjunto de tuberías interconectadas por donde circula el gas a presión. En los núcleos de población que no están conectados a la red de gasoductos y a los que no llegan los barcos metaneros, se construyen plantas satélites que reciben el gas mediante camiones cisterna, lo almacenan y lo inyectan a la red de distribución local.

### 1.4.2 Aplicaciones y mercado del gas natural

El empleo del gas natural está determinado por la capacidad humana de crear tecnologías útiles que aprovechen su potencial energético. Actualmente se utiliza en todos los sectores de la actividad humana como son el sector comercial, el doméstico o el industrial, ya que su versatilidad y sencilla utilización ha favorecido el desarrollo de tecnologías adaptadas a cada uso. A nivel doméstico, se puede utilizar para cocinar, lavar y secar, para la obtención de agua caliente, calefacción o climatización. En la industria es utilizado en cualquier proceso de generación de calor o frío y además de servir como fuente de calor, es una materia prima para la obtención de diversos productos como el metano. Finalmente, el uso comercial se refiere al consumo en espacios colectivos como hospitales, pequeños comercios o consumo de otro tipo de servicios como en piscinas, polideportivos, etc.

Las políticas de ahorro, la disminución del consumo de energía y la necesidad de reducir la contaminación atmosférica favorece la búsqueda de nuevas tecnologías que permiten un uso intensivo del gas natural. Algunas líneas de investigación se centran en la optimización de los procesos de obtención de energía eléctrica, en el desarrollo de nuevos equipos de climatización y en el aprovechamiento del gas como carburante en el sector transporte.

El gas natural se está convirtiendo en uno de los recursos energéticos más importantes y en la actualidad supone el 23% del consumo primario del mundo (Balat, 2007). Además, es el único combustible fósil cuya participación en la combinación de energía primaria se espera que crezca por lo que tiene el potencial de desempeñar un papel importante en la transición mundial hacia un futuro energético más limpio, asequible y seguro.

#### 1.4.2.1 Consumo mundial de gas natural

A continuación, se muestra una representación del consumo de gas natural en el mundo dado en los países miembros y no miembros de la Organización para la Cooperación y el desarrollo económico desde el año 1990 hasta el 2040:

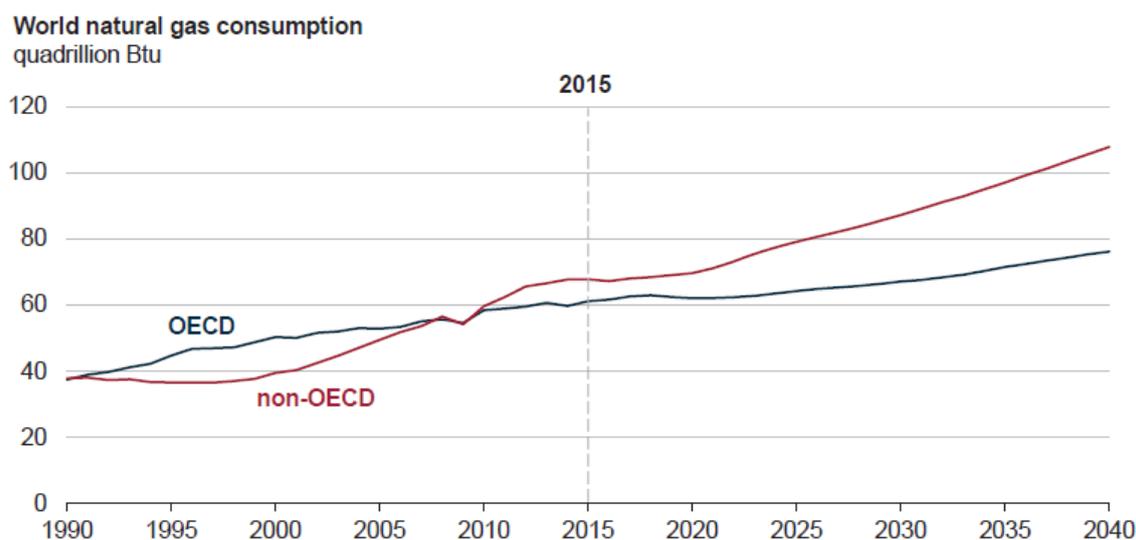


Figura 1.- Evolución del consumo de gas natural en el mundo (IEO 2017).

Como se puede observar, se espera que el consumo de gas natural crezca tanto en los países pertenecientes a la OCDE como en los que no son miembros, notándose un aumento más pronunciado a partir del año 2015. Por otro lado, el consumo mundial de gas natural se espera que aumente un 43% desde 2015 hasta 2040 en gran parte debido al crecimiento en países no pertenecientes a la OCDE, que tienen sectores industriales en expansión y demanda eléctrica. Además, se espera un crecimiento promedio del 1,9% por año desde 2015 hasta 2040 en estos países, en contraste a lo ocurrido en los países de la OCDE en los que se proyecta un crecimiento del 0,9% por año.

En la Figura 2 se muestra la evolución del consumo total de gas natural por sector a lo largo del tiempo. Aparentemente, el consumo de gas natural aumenta en todos los sectores, teniendo en cuenta que el sector industrial junto con el de energía eléctrica representan casi el 75% del aumento entre 2015 y 2040. Con respecto al sector transporte, se observa un incremento en el consumo más notable a partir del año 2015 que en los otros casos.

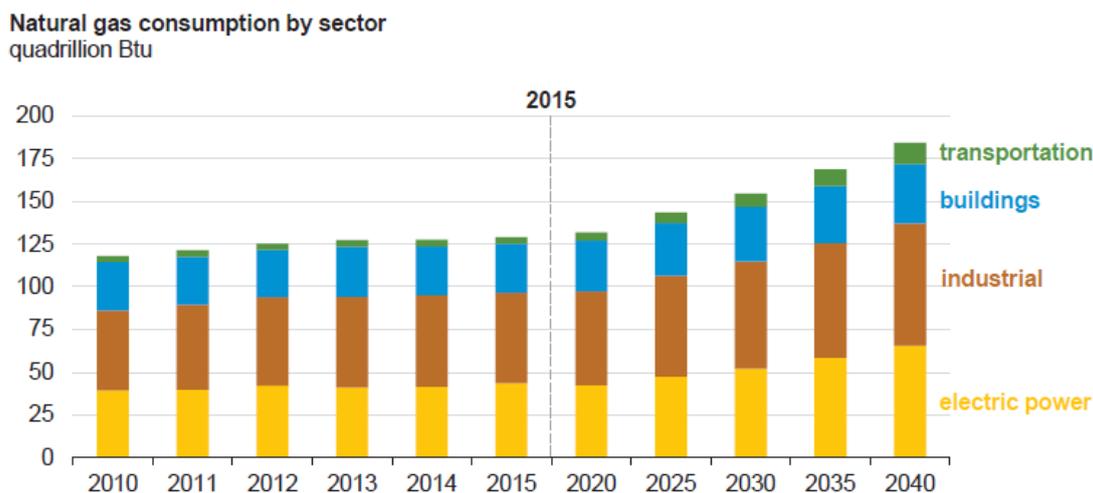


Figura 2.- Evolución del consumo de gas natural por sector en el mundo (IEO 2017).

Cabe destacar que el gas natural y la electricidad, aunque comienzan con niveles de uso mucho más bajos que los combustibles líquidos en el sector transporte, son las formas de uso de energía de transporte de más rápido crecimiento, ya que cada año se triplican aproximadamente entre 2015 y 2040.

## 1.5 GAS NATURAL VEHICULAR

### 1.5.1 Antecedentes históricos

El uso del gas natural como combustible para propulsar motores comenzó en Italia en 1930, pero solo experimentó una importante actividad a partir de la década de 1970, cuando se consideró al gas natural como un combustible prometedor tras la crisis energética surgida en ese momento. Al aumentar el precio del petróleo en dicha época, el mercado de vehículos de gas natural se hizo más atractivo. Al principio resultó difícil su aceptación por parte de los clientes, pero después de la década del año 2000, los precios del petróleo continuaron ascendiendo todavía más. Esto dio la oportunidad a los medios de transporte propulsados por motores de GNV de probarse a sí mismos funcionando con un combustible más barato y limpio. Desde entonces, los vehículos de gas natural han repercutido en el mercado de transporte de varios países con el avance de la tecnología a lo largo del tiempo (Yeh, 2007).

El sector del transporte, con más de mil millones de vehículos de motor en operación, es un importante consumidor de petróleo en el mundo, principalmente en forma de gasolina y diésel. Existen más de 18 millones de vehículos de gas natural distribuidos en más de 86 países del mundo con concentraciones importantes en Irán, China, Pakistán, Argentina, India, Brasil, Italia y Colombia (NGVJournal, 2014). Un 93% de los vehículos de GNV son de carga ligera y transportes comerciales tales como camiones y autobuses. En cuanto a los puntos de repostaje de gas natural, se cuenta con más de 26.677 estaciones de servicio en todo el mundo.

El gas natural se puede suministrar a los vehículos de dos formas distintas: el gas natural licuado (GNL) que se procesa previamente para ser transportado y almacenado en estado líquido a baja temperatura (-160 °C); y el gas natural comprimido (GNC), que es almacenado en estado gaseoso a altas presiones (entre 200 y 250 bar) (IVECO, 2018).

## 1.5.2 Ventajas y limitaciones del uso del GNV en el transporte

Las principales características que favorecen a una mayor utilización del gas natural como combustible para el transporte son su amplia disponibilidad, su bajo impacto medioambiental y su bajo costo de operación y mantenimiento. En comparación, el diésel y la gasolina cada vez son más escasos, más contaminantes y poseen elevados precios a causa de su complejo proceso de refinamiento para su obtención.

En cuanto a los aspectos técnicos del motor, los motores de GNV pueden tener una eficiencia de hasta el 35% en contraste con el 25% para el motor de gasolina y resisten mayores presiones. Además, el gas natural es menos inflamable ya que tiene una alta temperatura de auto-ignición y es más ligero que el aire, por lo que en caso de fuga accidental es más seguro que la gasolina o el diésel (Cho y He, 2007).

Uno de los principales problemas a los que se enfrentan los vehículos de gas natural es el tiempo de reabastecimiento de combustible ya que para este tipo de vehículos es más largo en comparación a los de diésel o gasolina. En ocasiones el usuario tiene que esperar horas para reabastecer su vehículo debido a la cantidad insuficiente de estaciones de servicio en áreas donde la proporción de vehículos de GNV es mayor que la de vehículos de combustibles convencionales, como es el caso de Pakistán, Irán o la India. Además, para los vehículos pesados que se desplazan por el campo también resulta un gran desafío el reabastecimiento de combustible, ocasionando mayores costos y oferta limitada de motores. Por último, se ha de tener en cuenta que cualquier accidente en la tubería de transmisión de gas natural puede cortar el suministro de combustible de toda una ciudad o de una región específica. (Prati y cols., 2011)

La tecnología del desarrollo y conversión del motor de gas natural está bien establecida ya que consta de equipos adecuados y disponibles. En todo el mundo existen varios fabricantes de este tipo de motores, como es el caso de Cummins Westport Inc., proveedor líder de alto rendimiento para el mercado automotriz en EEUU, que comercializa motores dedicados al transporte comercial como camiones y autobuses.

IVECO es el líder europeo en la producción y venta de motores y vehículos de GNV. Desde el año 1994 ofrece una amplia gama de estos automóviles, con miles de unidades en funcionamiento tanto en entidades públicas como privadas. Aunque Mercedes-Benz y Volvo (Suecia) también destacan en Europa por su importante fabricación de autobuses urbanos.

Además, la mayoría de los vehículos de gas natural de baja potencia se basan en una tecnología bi-combustible que puede funcionar con gas natural o gasolina, en la que destacan fabricantes mundiales como Opel (Alemania), Honda (EEUU) o FIAT (Brasil), entre otros (Khan y cols., 2015).

## 1.6 METANO

El metano ( $\text{CH}_4$ ) es el gas de efecto invernadero antropogénico más abundante en la atmósfera después del dióxido de carbono ( $\text{CO}_2$ ), y representa aproximadamente el 20% de las emisiones globales. Además, el metano tiene un alto potencial de efecto invernadero, por lo que una pequeña cantidad de  $\text{CH}_4$  emitido supone importantes emisiones de GEI equivalentes en  $\text{CO}_2$ , que es uno de los indicadores ambientales más importantes.

El metano es un buen candidato para las medidas de reducción de emisiones de GEI ya que su tiempo de vida atmosférica es relativamente corto en comparación con otros gases

(aproximadamente 12 años). Una vez transcurrido su tiempo de residencia, este gas puede oxidarse por medio de radicales OH (Thompson, 2018). Su participación en el calentamiento global equivale a 21 veces la del CO<sub>2</sub> en un periodo de tiempo de 100 años. Por tanto, una de las opciones para reducir el CH<sub>4</sub> es mediante su oxidación a CO<sub>2</sub> antes de emitirlo a la atmósfera, ya que este último permanece un menor tiempo.

Por otro lado, el CH<sub>4</sub> atmosférico ha aumentado en los últimos siglos desde un nivel preindustrial de aproximadamente 700 ppb al nivel actual de 1800 ppb (Popa y cols., 2014), principalmente debido a las emisiones antropogénicas de arrozales, vertederos, rumiantes, quema de biomasa y producción de energía. Las emisiones vehiculares se consideran una fuente menor o incluso insignificante a escala global. No obstante, se ha demostrado que, en áreas con alta densidad de tráfico, a nivel local, pueden representar una mayor proporción, llegando a alcanzar el 30% de las emisiones totales (Nakagawa y cols., 2005). Por tanto, la eliminación del metano que proviene de dichas fuentes ofrece la oportunidad de mitigar el cambio climático y aumentar simultáneamente la seguridad energética, y mejorar el crecimiento económico, la calidad del aire y la seguridad laboral.

### 1.6.1 Emisiones globales

Se estima que las emisiones antropogénicas globales de metano en el año 2020 sean de 9.390 millones de toneladas métricas de CO<sub>2</sub> equivalente (MMTCO<sub>2</sub>E) hasta alcanzar 10.220 MMTCO<sub>2</sub>E para 2030 (EPA 430-R-12-006, 2012).

Alrededor del 54% de dichas emisiones provienen de las 5 principales fuentes en las que se centra la Iniciativa Global de Metano (GMI), cuyo objetivo es la reducción y recuperación del uso de metano como una fuente valiosa de energía limpia a nivel mundial. Tres de ellas se espera que permanezcan constantes desde 2020 hasta 2030, dichos sectores son el de agricultura (manejo del estiércol de ganado), minas de carbón y aguas residuales. Mientras que los sectores de vertederos municipales y sistemas de gas natural y petróleo se espera que aumenten aproximadamente un 1% en relación con las emisiones estimadas de metano antropogénico a nivel mundial. Esto se puede ver representado en la siguiente figura (GMI, 2019):

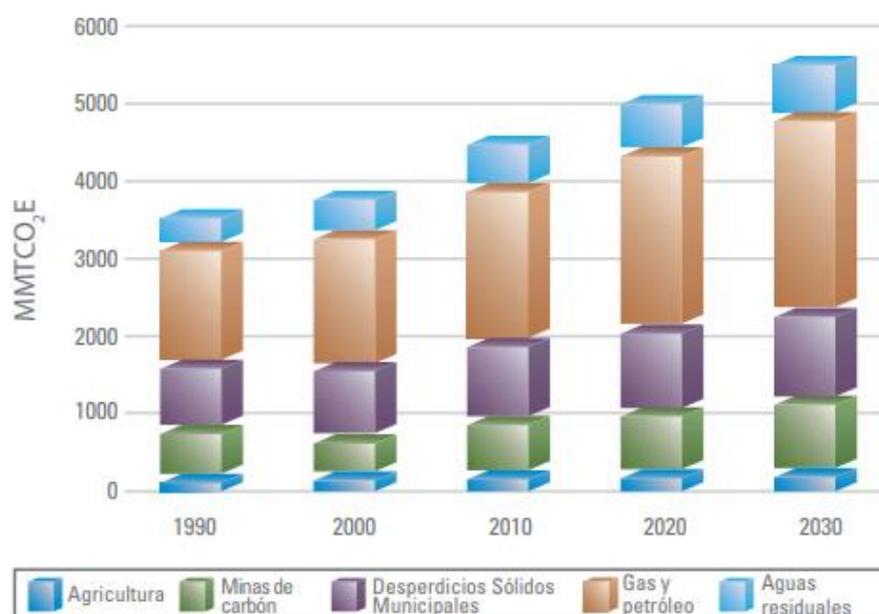


Figura 3.- Emisiones globales de metano antropogénico, 1990-2030.

Dentro de cada sector se espera que las emisiones de metano provenientes de la agricultura, los residuos sólidos municipales y los sistemas de tratamiento de aguas residuales aumenten un 5%, 6% y 8% respectivamente. Por otro lado, se estima que las emisiones provenientes del petróleo y el gas natural aumenten en un 11% por encima de los niveles actuales. Finalmente, se prevé que las emisiones relacionadas con las minas de carbón aumenten en un 17% entre los años 2020 y 2030.

## 1.7 OXIDACIÓN CATALÍTICA DE METANO

La oxidación catalítica es una de las técnicas más utilizadas para el control de las emisiones de metano. La oxidación catalítica de metano resulta más compleja que la de la mayor parte de compuestos orgánicos volátiles. Por ello es considerado como un compuesto modelo de estudio, ya que, con su eliminación cuantitativa, la combustión de la mayoría de los compuestos orgánicos se aseguraría. Esta técnica es muy versátil, ya que ofrece la opción de tratar efluentes con diversas concentraciones de COVs y caudales (Thoda y cols., 2018).

Los principales desafíos que enfrenta la activación de metano son la alta energía de disociación de enlace ( $104 \text{ kcal mol}^{-1}$ ) y la naturaleza covalente de los enlaces C-H. El  $\text{CH}_4$  no puede formar enlaces eficientes con catalizadores de metales de transición u otros centros deficientes en electrones debido a una baja basicidad de la molécula (Puliyalil y cols., 2018). Debido a esto, la conversión de metano se considera un desafío para la investigación científica de la activación del enlace C-H, y se asocia con numerosos problemas como el funcionamiento a alta temperatura, la sinterización y la baja tasa de conversión y selectividad del producto.

La combustión catalítica de metano es fuertemente exotérmica y necesita elevadas temperaturas para romper los enlaces C-H en comparación con otros hidrocarburos. La reacción de oxidación de este reactivo puede dar lugar a la formación de dióxido de carbono o monóxido de carbono como productos, en función de la relación de aire/metano introducida en el sistema:



La oxidación completa de metano (Reacción 1) consiste en la combustión del metano con oxígeno para dar lugar dióxido de carbono y agua. Requiere una mayor cantidad de oxígeno por lo que trabajar con exceso de  $\text{O}_2$  favorece la selectividad, a diferencia de la oxidación parcial de metano (Reacción 2) en la que parte del metano se convierte en monóxido de carbono. La oxidación completa del metano se puede llevar a cabo sobre metales nobles u óxidos de transición. La principal ventaja de los metales nobles sobre los óxidos metálicos es su superior actividad específica, convirtiéndose en los mejores candidatos para la combustión a baja temperatura de hidrocarburos. Esto es de gran importancia en el caso del  $\text{CH}_4$  debido a que es el hidrocarburo más difícil de activar (Hurtado y cols., 2004).

Por otro lado, los óxidos metálicos, también se emplean como catalizadores en la oxidación de metano y se caracterizan por una alta movilidad de los electrones y estados de oxidación positivos. Además, el oxígeno de la red tiene un papel importante en los mecanismos de reacción (Choudhary y cols., 2002). Aunque suelen ser menos activos que los metales nobles soportados, también son más baratos, son más estables a altas temperaturas y resistentes al envenenamiento por azufre.

El mecanismo considerado para la reacción de oxidación completa del metano, empleando catalizadores de óxidos metálicos, es el de Mars-Van Krevelen. Sirve de gran ayuda para el cálculo de los parámetros cinéticos los cuales se pueden usar con precisión para reproducir y predecir la eficiencia catalítica y el efecto de las condiciones de combustión. Igualmente permite estimar cuantitativamente la contribución del óxido de cobalto a la combustión de metano en los diferentes tipos de catalizadores (Yao y cols., 2016).

## 1.8 CATALIZADORES PARA LA ELIMINACIÓN DEL METANO

La reacción de combustión completa de hidrocarburos se ha investigado ampliamente sobre metales nobles, óxidos de metales de transición y óxidos de metales mixtos. Uno de los descubrimientos principales es la utilización de los catalizadores que contienen metales nobles como el Pd y Pt ya que son activos para la combustión de metano. Sin embargo, su alto coste y su baja estabilidad hace que resulten demasiado caros para su implementación (Liu y cols., 2003). Además, la susceptibilidad al envenenamiento por agua en una corriente del motor es un importante problema práctico debido a que puede conducir a la desactivación del catalizador.

Por otro lado, los óxidos de metales de transición se consideran como catalizadores alternativos para la oxidación total del metano a causa de su mayor estabilidad, buena selectividad a  $\text{CO}_2$  y menor coste. Un claro ejemplo es el óxido de cobalto de tipo espinela ( $\text{Co}_3\text{O}_4$ ) ya que además de cumplir con las características anteriores, posee una alta actividad en la combustión catalítica de otros hidrocarburos, gracias a sus excelentes propiedades redox para tener una buena movilidad de las especies de oxígeno y reducibilidad (Setiawan y cols., 2015).

Sin embargo, sus propiedades fisicoquímicas dependen de la configuración específica de la fase activa, es decir, si el  $\text{Co}_3\text{O}_4$  se encuentra en forma másica, soportado sobre un medio poroso o mezclado con otros elementos. Además, sus propiedades estructurales suelen ser muy pobres cuando se utilizan metodologías de síntesis convencionales, como la precipitación o la calcinación directa, con áreas superficiales específicas bajas y grandes tamaños de cristalito (Chen y cols., 2015). Esto se puede mejorar mediante la deposición uniforme de la fase de  $\text{Co}_3\text{O}_4$  sobre la superficie de un medio poroso.

En este proyecto se utiliza la alúmina ( $\text{Al}_2\text{O}_3$ ) como soporte para mejorar las propiedades del catalizador de  $\text{Co}_3\text{O}_4$  tipo espinela, mencionadas anteriormente. No obstante, esto conlleva a la formación de aluminato de cobalto ( $\text{CoAl}_2\text{O}_4$ ), generado por la interacción entre el cobalto y la alúmina, que es considerado como una fase no deseada, ya que fija una cierta cantidad de especies de cobalto debido a su alta estabilidad e inhibe sus propiedades catalíticas. En consecuencia, una fracción de las especies de Co depositadas no puede participar en el ciclo redox  $\text{Co}^{3+}/\text{Co}^{2+}$  (Tian y cols., 2012).

La solución propuesta a este problema es la adición de cerio al soporte de alúmina, para proteger la superficie del soporte ( $\text{Al}_2\text{O}_3$ ) mediante la deposición de monocapas de óxido de cerio ( $\text{CeO}_2$ ). Por tanto, se espera mejorar la eficacia del catalizador en la eliminación del metano residual en motores de gas natural, evitando la formación de  $\text{CoAl}_2\text{O}_4$  al minimizar las interacciones de óxido de cobalto-alúmina.

## 2. OBJETIVOS

Existe un cierto consenso a nivel mundial en el papel relevante de los vehículos propulsados por gas natural en la transición del mercado automovilístico desde los motores impulsados por combustibles derivados del petróleo hacia los motores eléctricos o los motores que utilicen hidrógeno como combustible. Este tipo de motores son más eficaces y más limpios que sus homólogos de gasolina y diésel, pero requiere un sistema eficaz para la gestión de los gases de escape que contiene cantidades apreciables de metano no quemado.

La oxidación catalítica es una buena opción para minimizar este problema medioambiental. Entre los catalizadores más activos para este propósito destacan aquellos basados en metales nobles soportados, en especial los basados en Pd. No obstante, su alto coste e inestabilidad en presencia de agua en la corriente de reacción limitan su aplicabilidad. Este escenario conduce a un interés notable en la búsqueda de sistemas catalíticos alternativos de menor coste como pueden ser los óxidos de cobalto tipo espinela,  $\text{Co}_3\text{O}_4$ , y que destacan por su buen comportamiento en la combustión del metano.

En base a estas consideraciones, el objetivo de este Trabajo Fin de Grado es el diseño de catalizadores de  $\text{Co}_3\text{O}_4/\text{Al}_2\text{O}_3$  con prestaciones superiores para la combustión de metano en bajas concentraciones. La hipótesis de trabajo para la síntesis de mejores catalizadores se ha basado en la protección del soporte de alúmina empleado con óxido de cerio, de tal forma que este óxido limite la formación de especies de cobalto inactivas cuando es depositado sobre el soporte modificado. Para este fin se han preparado un conjunto de soportes de alúmina con contenidos variables de  $\text{CeO}_2$  (5-30% en peso) y posteriormente se ha incorporado la espinela de  $\text{Co}_3\text{O}_4$  por precipitación, con un contenido nominal de 30% Co. Asimismo, se han preparado dos catalizadores de referencia soportado sobre  $\text{Al}_2\text{O}_3$  y  $\text{CeO}_2$ . Estas muestras han sido caracterizadas para determinar sus propiedades estructurales, texturales y redox y posteriormente evaluadas en la combustión de metano en un reactor de lecho fijo.

### 3. MATERIAL Y PROCEDIMIENTO EXPERIMENTAL

#### 3.1 SÍNTESIS DE LOS CATALIZADORES DE ÓXIDO DE COBALTO SOPORTADOS

Los soportes de alúmina modificada y los catalizadores de cobalto se han sintetizado mediante el método de precipitación acuosa en medio básico. La ruta de síntesis se ha aplicado de forma secuencial, obteniéndose primero los soportes modificados (Ce-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>) y posteriormente los catalizadores de cobalto (Co/Ce-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>).

La síntesis de los soportes modificados se ha realizado a partir de nitrato de cerio (III) hexahidratado (Ce(NO<sub>3</sub>)<sub>3</sub>·6H<sub>2</sub>O) como fuente de cerio y gamma-alúmina (γ-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>) estabilizada. La alúmina se ha secado previamente en una estufa a 120 °C durante al menos una hora antes de ser utilizada en cada síntesis, para eliminar la humedad adsorbida. Las cantidades empleadas de la sal de cerio se han seleccionado para obtener cargas nominales del 5, 10, 15, 20 y 30% en peso de cerio sobre los soportes modificados.

La precipitación se ha llevado a cabo a una temperatura constante de 80 °C, añadiendo gota a gota una disolución de carbonato sódico (Na<sub>2</sub>CO<sub>3</sub>) 1,2M, hasta alcanzar un pH de 10, donde el cerio precipita completamente. La adición del agente precipitante se ha realizado lentamente para evitar que queden partículas de Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> sin cubrir con el precursor y obtener una dispersión homogénea del mismo. El precipitado obtenido en cada síntesis se ha sometido a varios ciclos de lavado con al menos 5L de agua desionizada con el objetivo de eliminar todos los iones de sodio residuales, producto de la adición del Na<sub>2</sub>CO<sub>3</sub>, ya que estos son perjudiciales para los catalizadores de oxidación y provocan una fuerte disminución de su actividad (Choya y cols., 2018). Por otro lado, también se ha sintetizado un soporte de ceria pura utilizando la misma ruta de síntesis, pero a partir de una disolución de nitrato de cerio hexahidratado.

Por su parte, la preparación de los catalizadores de cobalto soportados sobre los soportes modificados, ceria pura y alúmina, se ha llevado a cabo siguiendo la misma ruta de síntesis, pero utilizando nitrato de cobalto (II) hexahidratado (Co(NO<sub>3</sub>)<sub>3</sub>·6H<sub>2</sub>O) como fuente de cobalto. En todos los casos, la carga metálica seleccionada ha sido del 30% en masa de cobalto sobre el catalizador final, y la precipitación se ha llevado hasta un pH de 8,5, necesario para obtener el producto precipitado en su totalidad.

Todos los soportes y precursores catalíticos se han sometido a secado en estufa a 120 °C durante 16 h, seguido de un proceso de calcinación en aire estático en un horno mufla para producir los catalizadores finales. El protocolo de calcinación se ha definido en base a los resultados obtenidos en un análisis previo de termogravimetría (TG) sobre el precursor de cobalto obtenido del método de precipitación y ha constado de tres rampas de calentamiento separadas por isoterms de 30 minutos.

- Rampa inicial: desde temperatura ambiente hasta 125 °C a 5 °C min<sup>-1</sup>.
- Rampa intermedia: desde 125 °C hasta 300 °C a 1 °C min<sup>-1</sup>.
- Rampa final: desde 300 °C hasta 600 °C (temperatura máxima de operación para que el catalizador sea estable) a 5 °C min<sup>-1</sup>. Esta temperatura se mantuvo durante 4 h.

### 3.2 TÉCNICAS DE CARACTERIZACIÓN

En esta sección se definen las principales técnicas de caracterización empleadas para estudiar las propiedades fisicoquímicas más relevantes de los soportes y catalizadores preparados. Las técnicas de caracterización utilizadas en este trabajo han sido las siguientes:

- Difracción de Rayos X (DRX)
- Fluorescencia de Rayos X por dispersión de longitudes de onda (WDXRF)
- Adsorción-Desorción física de nitrógeno (BET)
- Reducción a temperatura programada (H<sub>2</sub>-TPR)

#### 3.2.1 Difracción de Rayos X (DRX)

La aplicación de los rayos X en el estudio de la estructura de los materiales se remonta hacia el año 1912 llegando hasta nuestros días, y actualmente son muy importantes en el desarrollo de nuevos materiales. Las técnicas de difracción en el ámbito de la catálisis heterogénea se emplean para el estudio de la estructura interna de los sólidos cristalinos. Esta técnica permite la observación en el rango atómico, además de la identificación de las fases cristalinas de un material y de la evolución de su estructura cristalina durante un tratamiento térmico y, por último, la estimación del tamaño de cristal de cada fase.

La difracción tiene lugar cuando una onda se encuentra con una serie de obstáculos, espaciados regularmente, que tienen separaciones comparables, en magnitud, a su longitud de la onda y que son capaces de dispersarla. Los rayos X son un tipo de radiación electromagnética de longitud de onda corta. Cuando un haz de rayos X incide sobre un material sólido, una parte del haz se dispersa en todas direcciones, debido a la interacción con los electrones asociados a cada átomo o ion que se encuentra dentro de la trayectoria del haz.

En la Figura 4 (Callister y Rethwisch, 2016) se muestran dos planos paralelos de átomos (A-A'-B-B') con los mismos índices de Miller  $h$ ,  $k$ , y  $l$ , separados por una distancia interplanar  $d_{hkl}$ , en los cuales incide un haz paralelo de rayos X, monocromático y en fase, de longitud de onda  $\lambda$ , con un ángulo  $\theta$ .

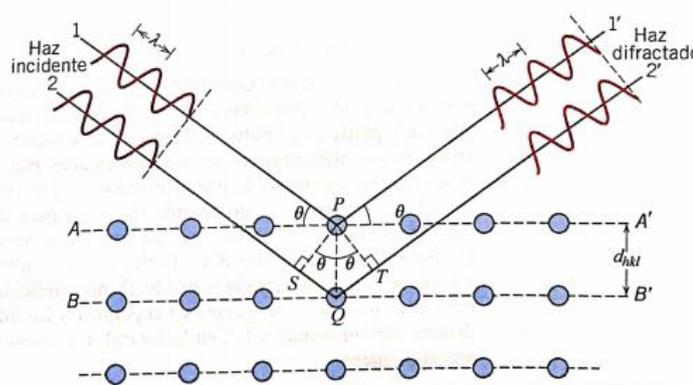


Figura 4. - Difracción de rayos X por planos de átomos (A-A' y B-B').

La ley de Bragg relaciona la longitud de onda de los rayos X con la separación interplanar y el ángulo de difracción para interferencias constructivas. Si no se cumple dicha ley, la interferencia es no constructiva y el campo de haz difractado es de muy baja intensidad. La ley de Bragg se expresa mediante la ecuación:

$$n\lambda = 2d\sin\theta \quad (1)$$

Donde:

n: Orden de reflexión, que puede ser cualquier número entero, adim.

$\lambda$ : Longitud de onda de la radiación incidente, nm

d: Espacio interplanar, Å

$\theta$ : Ángulo de incidencia, °

En la técnica de difracción de Rayos X, las muestras en forma de polvo se iluminan con radiación X mientras se hace variar de forma constante el ángulo de incidencia de la misma. El resultado del análisis es un difractograma en el que se observan las posiciones angulares en las que se da la interferencia constructiva de la radiación difractada, denominadas “posiciones de Bragg”. Los difractogramas obtenidos se comparan con las tarjetas de base de datos JCPDS (Joint Committee on Powder Diffraction Standards), donde se encuentra la posición e intensidad relativa de las señales de difracción de diferentes materiales. Esto permite identificar las diferentes fases cristalinas presentes en cada catalizador.

Este ensayo se ha realizado en el servicio SGIker de la Universidad del País Vasco, UPV/EHU en un difractómetro X'PERT-PRO de rayos X con una radiación Cu K $\alpha$  ( $\lambda=1.5406$  Å) y un filtro de Ni. El tubo de rayos X se ha hecho funcionar a 40kV y 40 mA de corriente. Los análisis escaneados han comprendido un intervalo angular entre 5° y 80° en posiciones de  $2\theta$ .

### 3.2.2 Fluorescencia de Rayos X por Dispersión de longitudes de onda (WDXRF)

La espectrometría de fluorescencia de rayos X es una técnica de espectroscopia atómica basada en las transiciones de electrones de los átomos producidas cuando una radiación electromagnética incide en un material, dando lugar a una excitación de sus átomos, tras lo cual estos vuelven a su estado fundamental emitiendo a su vez radiación con una longitud de onda diferente. Cuando la radiación emitida es separada y detectada según su longitud de onda, la técnica se denomina fluorescencia de rayos X de dispersión de longitud de onda (WDXRF), y tiene como objetivo principal el análisis químico elemental, mediante el cual se pueden identificar los elementos presentes en la muestra y determinar en qué cantidad aparecen.

Para que se produzca el proceso de fluorescencia de rayos X, previamente tiene que darse la absorción fotoeléctrica por el elemento, la cual sucede cuando un fotón altamente energético proveniente de radiación X interactúa con la materia. Cuando la radiación es absorbida por los átomos de la muestra, un electrón cercano al núcleo es expulsado del átomo. Parte de la energía del fotón incidente de rayos X es usada para romper la energía de enlace del electrón interno del elemento y la energía restante acelera el electrón expulsado. El átomo queda en un estado altamente excitado y muy inestable. Para que se reestablezca la estabilidad, los electrones de las capas más externas ocupan los sitios vacantes y el exceso energético resultante es disipado en forma de fotones. El fotón de rayos X emitido tendrá una energía específica igual a la diferencia entre las dos energías de enlace de un electrón de las capas interna y adyacente, y esta energía es única para cada elemento (Meléndez y Camacho, 2009).

El procedimiento experimental de esta técnica ha consistido, en primer lugar, en la preparación de una perla de vidrio borado, a partir de 0,2 gramos de catalizador en polvo mezclado con el fundente Spectromelt A12 de la casa Merck (ref. n° 11802) en proporción aproximada de 20:1, mediante fusión en un microhorno de inducción. El análisis químico de cada perla se ha realizado en atmósfera de vacío mediante un espectrómetro secuencial de fluorescencia de rayos X por dispersión de longitud de onda (WDXRF), de la marca PANalytical, modelo AXIOS,

dotado con un tubo de Rh, y tres detectores diferentes (flujo gaseoso, centelleo y sellado de Xe). Para la realización de las rectas de calibrado (programa cuantitativo) se han utilizado patrones internacionales bien caracterizados de rocas y minerales.

Este ensayo se ha llevado a cabo en el servicio de rayos X, unidad de rocas y minerales, “SGIker”, de la Universidad del País Vasco (UPV/EHU).

### **3.2.3 Adsorción-Desorción de nitrógeno (BET)**

#### 3.2.3.1 Fisisorción

La adsorción física de gases también conocida como fisisorción es una de las técnicas más utilizadas para determinar la capacidad de adsorción o superficie específica de cualquier sólido poroso, así como el volumen, tamaño, diámetro medio y tipo de poro, mediante la teoría BET, desarrollada por Brunauer, Emmet y Teller.

Esta técnica se basa en la formación de una película de gas empleado como adsorbato sobre la superficie del material en estudio, debido a las fuerzas de atracción que ejerce sobre él. El gas más utilizado como adsorbato es el Nitrógeno ( $N_2$ ) debido a que es un gas inerte, por lo que no existe potencial de reacción con los catalizadores analizados. Además, su presión de saturación a la temperatura del ensayo es elevada por lo que se puede realizar una medición precisa de la presión relativa.

Al circular un gas no polar, como el  $N_2$ , a una temperatura de  $-196^\circ C$ , por la superficie de un material, las moléculas del gas quedan adsorbidas mediante fuerzas de Van der Waals, neutralizando las fuerzas atómicas superficiales. Si los poros son lo suficientemente grandes, las moléculas se van adsorbiendo, formando una monocapa, y a medida que circula el gas y aumenta la cantidad adsorbida, el adsorbato se va ordenando en capas sucesivas formando un sistema multicapa. Cuanto menor sea el tamaño de poro, mayor será el potencial de adsorción. Se debe destacar que la formación de estos enlaces es un proceso exotérmico, por lo que resulta favorecido al disminuir la temperatura.

#### 3.2.3.2 Tipos de isothermas de fisisorción

Para calcular la cantidad de gas adsorbida en la superficie de un sólido poroso a una presión y temperatura del gas determinadas, se construyen isothermas de adsorción, características de un tipo de superficie y porosidad. Es decir, durante el ensayo se añaden a la muestra volúmenes conocidos de nitrógeno, hasta alcanzar la saturación para distintos valores de presión relativa. Según el tipo de sólido poroso, se pueden diferenciar seis tipos de isothermas de adsorción, las cuales se muestran en la Figura 5:

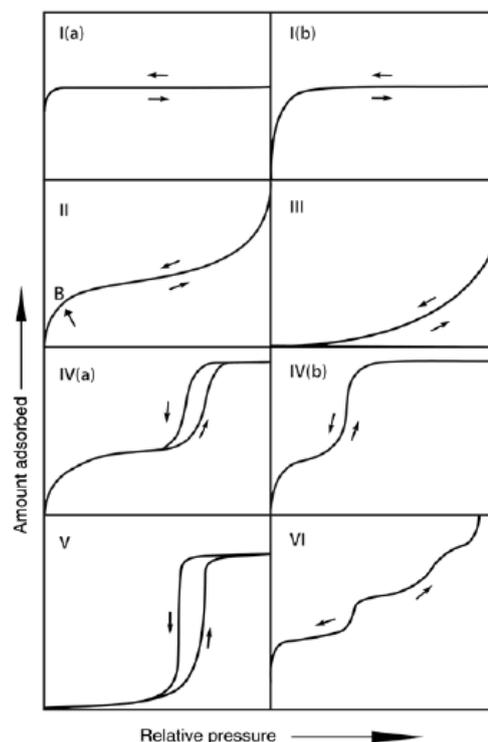


Figura 5. - Clasificación de las isothermas de fisisorción más comunes según la IUPAC (2015).

La forma de cada tipo de isoterma se relaciona con diferencias en la energía de interacción entre adsorbato y adsorbente y con la porosidad del sólido. Así mismo, se pueden clasificar los tamaños de poro en tres rangos según su diámetro:

Tabla 1.- Clasificación del tamaño de poro de los sólidos.

<b>Tipo</b>	<b>Diámetro, nm</b>
Microporos	<2
Mesoporos	2-50
Macroporos	>50

De acuerdo con la IUPAC, los seis tipos de isothermas tienen las siguientes características:

- Isotherma tipo I: Dada por materiales microporosos que tienen microporos principalmente estrechos a presiones relativas bajas.
- Isotherma tipo II: Característica de sólidos macroporosos o no porosos.
- Isotherma tipo III: Se da para sólidos macroporosos cuando la interacción adsorbato-adsorbente es baja, su tramo final es asintótico.
- Isotherma tipo IV: Se da en sólidos mesoporosos (alúmina) y ocurre cuando se adsorbe mucha cantidad de gas a presiones relativas intermedias con un llenado en multicapas. El ciclo de histéresis está asociado con la condensación capilar dada en los mesoporos.
- Isotherma tipo V: Dada en sólidos mesoporosos cuando las interacciones adsorbato-adsorbente son débiles, su tramo final no es asintótico.
- Isotherma tipo VI: Ocurre sólo para sólidos con una superficie no porosa muy uniforme y es poco frecuente.

Tras finalizar el proceso de adsorción, una vez alcanzado el estado de saturación, se inicia el proceso opuesto, denominado desorción. En la desorción, el gas presente en los poros del sólido se evapora al disminuir la presión. Durante este proceso se puede producir una caída de presión mayor que en el caso de la adsorción, provocando que la isoterma de desorción aparezca por encima de la de adsorción, dando como resultado un ciclo de histéresis. Su forma se clasifica en cinco tipos de ciclos según la IUPAC, los cuales se muestran a continuación:

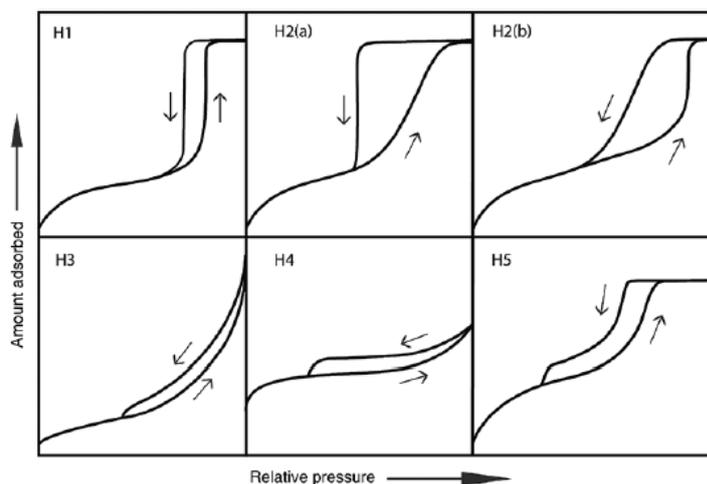


Figura 6. - Clasificación de los tipos de ciclos de histéresis según la IUPAC (2015).

- Ciclo de histéresis tipo I (H1): Característico de sólidos formados por partículas con canales cilíndricos o por agregados o aglomerados de partículas esferoidales, es decir, se encuentran en materiales que presentan mesoporos uniformes.
- Ciclo de histéresis tipo II (H2): Característico de sólidos formados por partículas con canales cilíndricos o por agregados o aglomerados de partículas esferoidales, es decir, se encuentran en materiales que presentan mesoporos no uniformes. Los enlaces de las estructuras porosas tienen bastante importancia.
- Ciclo de histéresis tipo III (H3): Característico de sólidos formados por agregados o aglomerados de partículas con forma de hendidura. Los poros tienen un tamaño y forma uniforme.
- Ciclo de histéresis tipo IV (H4): Característico de sólidos formados por agregados o aglomerados de zeolitas. Los poros tienen un tamaño y forma no uniforme.
- Ciclo de histéresis tipo V (H5): Característico de estructuras de poro con mesoporos abiertos o parcialmente bloqueados. Es un tipo de ciclo inusual.

### 3.2.3.3 Monocapa y área superficial

La adsorción de gases se utiliza principalmente para determinar el área superficial de un material poroso. A partir de las isotermas, se obtiene la capacidad de la monocapa  $V_m$ , definida como un volumen de gas en condiciones normales de presión y temperatura. El área superficial del sólido se calcula multiplicando el valor del número de moléculas de la monocapa por el área de una molécula de adsorbato, según la siguiente ecuación:

$$A = \frac{V_m \cdot a_m \cdot N \times 10^{-18} \text{ m}^2 \text{ g}^{-1}}{22.414} \quad (2)$$

Donde:

$V_m$ : Volumen de la monocapa,  $\text{cm}^3(\text{STP})\text{g}^{-1}$

$a_m$ : Área de la molécula de adsorbato,  $\text{nm}^2$

$N$ : Número de Avogadro,  $\text{moléculas}\cdot\text{mol}^{-1}$

22.414: Volumen molar de un gas ideal en condiciones normales,  $\text{cm}^3\text{ mol}^{-1}$

$A$ : Área superficial,  $\text{nm}^2$

### 3.2.3.4 El método de BET

La forma más utilizada para determinar el área superficial de un sólido, mediante la isoterma de adsorción de gases, es calcular el valor de la monocapa con la ecuación de Brunauer, Emmett y Teller para describir la isoterma. La superficie del sólido se considera como una distribución de lugares de adsorción en equilibrio con el adsorbato, donde la velocidad de condensación de las moléculas sobre lugares vacíos iguala la velocidad de evaporación de las moléculas en lugares ocupados (Faraldos y Goberna, 2012). La ecuación linealizada y simplificada que define este estado se representa de la siguiente forma:

$$\frac{p}{V(p^o - p)} = \frac{1 + (c - 1) \cdot \frac{p}{p^o}}{V_m c} \quad (3)$$

Donde:

$V_m$ : Capacidad de la monocapa,  $\text{cm}^3\text{g}^{-1}$

$c$ : Constante de BET, adim.

$p$ : Presión de equilibrio, mmHg

$p^o$ : Presión de saturación del vapor, mmHg

### 3.2.3.5 Procedimiento experimental

Los ensayos de fisisorción de nitrógeno se han realizado en un equipo Micrometrics TriStar II, el cual permite determinar la superficie BET ( $\text{m}^2\cdot\text{g}^{-1}$ ), el volumen de poro ( $\text{cm}^3\cdot\text{g}^{-1}$ ) y el diámetro de poro ( $\text{Å}$ ) de cada muestra a analizar.

En primer lugar, se ha pesado la cantidad de muestra necesaria para la obtención de un valor de superficie adecuado y se ha introducido en un reactor de cuarzo. La cantidad de muestra utilizada en cada ensayo ha sido de 0.4 gramos aproximadamente. Antes de cada análisis se ha llevado a cabo la desgasificación de las muestras, con un caudal de  $\text{N}_2$  a  $300\text{ °C}$  durante 10h, para eliminar las impurezas, la humedad o cualquier otra sustancia que se encontrara adsorbida en la superficie de las mismas.

### 3.2.4 Reducción a Temperatura Programada ( $\text{H}_2$ -TPR)

La técnica de reducción a temperatura programada se utiliza para estudiar la reducibilidad de las especies existentes en la muestra haciendo uso de un agente reductor como el hidrógeno. Esta técnica aporta información sobre las propiedades redox de las muestras, sobre la cantidad y naturaleza de las especies reducibles pertenecientes al catalizador y sobre las posibles interacciones producidas entre ellas.

Los ensayos de reducción a temperatura programada se han realizado en un equipo Micrometrics Autochem II. Para realizar el análisis, se ha introducido la muestra a estudiar en un reactor de cuarzo con forma de U. La cantidad de muestra utilizada en cada ensayo ha sido

de 0,1 gramos soportada sobre una base de lana de cuarzo. A lo largo del proceso se ha medido la concentración de hidrógeno mediante un detector de conductividad térmica (TCD) a medida que ha aumentado la temperatura de la muestra. Para que las medidas de conductividad sean correctas, se ha colocado una trampa de agua enfriada de forma constante mediante una mezcla de nitrógeno líquido e isopropanol, para que el posible H<sub>2</sub>O formado no llegara al detector TCD interfiriendo en la medida.

Los ensayos se han realizado hasta una temperatura de 950 °C, con una rampa de 10 °C min<sup>-1</sup>, utilizando una mezcla con una composición del 5% H<sub>2</sub> en argón como gas reductor. El resultado del análisis es un perfil de consumo de hidrógeno en función de la temperatura, a partir del cual se han podido determinar las especies reducibles que se encuentran en las muestras estudiadas.

### **3.3 REACCIÓN Y ACTIVIDAD CATALÍTICA**

#### **3.3.1 Descripción del equipo de reacción**

Los ensayos de actividad catalítica se han realizado en un reactor de lecho fijo modelo Microactivity de PID Eng&Tech, que opera a presión atmosférica y es controlado por ordenador. El reactor es un tubo de acero inoxidable (Hasteloy X), con un diámetro interno de 8,55 mm y 305 mm de longitud, en cuyo interior se coloca el catalizador soportado sobre una base de lana de cuarzo. Una vez cargado se introduce en una cámara de cerámica que es calentada por una resistencia eléctrica. El control de la temperatura se ha realizado mediante un termopar multipunto tipo K insertado en el lecho catalítico y controlado mediante un sistema de control PID digital. Además, el reactor consta de diferentes vías de alimentación de los reactivos gaseosos: aire sintético (21% O<sub>2</sub>/79% N<sub>2</sub>), metano, y nitrógeno. Todas las líneas disponen de un sistema de control de flujo másico que permite la regulación del caudal de gas.

Las corrientes de entrada y de salida se han analizado a través de un cromatógrafo de gases modelo Agilent Technologies 3000 microGC formado por un detector de conductividad térmica (TCD), un inyector, válvulas de control de flujo, para dirigir la corriente de gas al reactor o directamente a la salida, y cuatro columnas modulares de separación de gases. En los ensayos únicamente se han utilizado dos columnas:

1. Columna de tamiz molecular PLOT 5A para el análisis de los gases permanentes (CH<sub>4</sub>, O<sub>2</sub>, N<sub>2</sub> y CO).
2. Columna PLOT U para el análisis de CO<sub>2</sub>.

La línea de salida de gases también consta de un sistema de refrigeración por efecto Peltier para eliminar el agua generada en el proceso de reacción y evitar la interferencia negativa de la misma en el equipo.

#### **3.3.2 Procedimiento experimental**

Para cada catalizador preparado se ha realizado un ensayo de reacción con el objetivo de obtener información acerca de su actividad, selectividad y comportamiento en reacción tras varios ciclos.

En el interior del reactor se ha introducido 1 g de catalizador granulado a un tamaño de partícula de 0.25-0.3 mm, diluido con 1 g de cuarzo inerte (calcinado a 1000 °C) con un tamaño de partícula de 0.5-0.8 mm, para mejorar el flujo de gas y la distribución del calor y evitar los

efectos difusionales que pudieran afectar a la velocidad de reacción. El lecho catalítico se ha soportado sobre una base de lana de cuarzo. La corriente de alimentación ha consistido en una mezcla de metano (1%), oxígeno (10%) y nitrógeno como gas de balance. El flujo de gas total utilizado ha sido de  $500 \text{ cm}^3 \text{ min}^{-1}$  correspondiente a una velocidad espacial aproximada de  $60.000 \text{ h}^{-1}$ .

La actividad catalítica se ha determinado en el intervalo de temperaturas de 200 a 600 °C mientras que las medidas de conversión se han realizado en estado estacionario cada 25 °C tras 15 minutos de tiempo de estabilización. La temperatura del horno ha seguido una progresión escalonada utilizando una rampa de calentamiento de  $1 \text{ °C min}^{-1}$  para cada nivel de temperatura. Cada análisis cromatográfico se ha realizado tres veces para comprobar que la reproducibilidad es menor al 1%. Los resultados se han comparado con los obtenidos al pasar la alimentación por la válvula de control en posición bypass (sin que los gases pasen por el reactor), para obtener así la conversión del metano en función de la temperatura.

## 4. RESULTADOS

### 4.1 CARACTERIZACIÓN DE LOS RESULTADOS

#### 4.1.1 Difracción de rayos X (DRX)

La técnica de difracción de rayos X se utilizó para determinar las propiedades estructurales de las muestras analizadas, permitiendo establecer las fases cristalinas predominantes y su tamaño de cristal, además de identificar la presencia de posibles impurezas o fases segregadas. Para definir las fases presentes en las muestras se han registrado los patrones de difracción de los soportes y de los catalizadores de cobalto, los cuales aparecen en las Figuras 7 y 8, respectivamente.

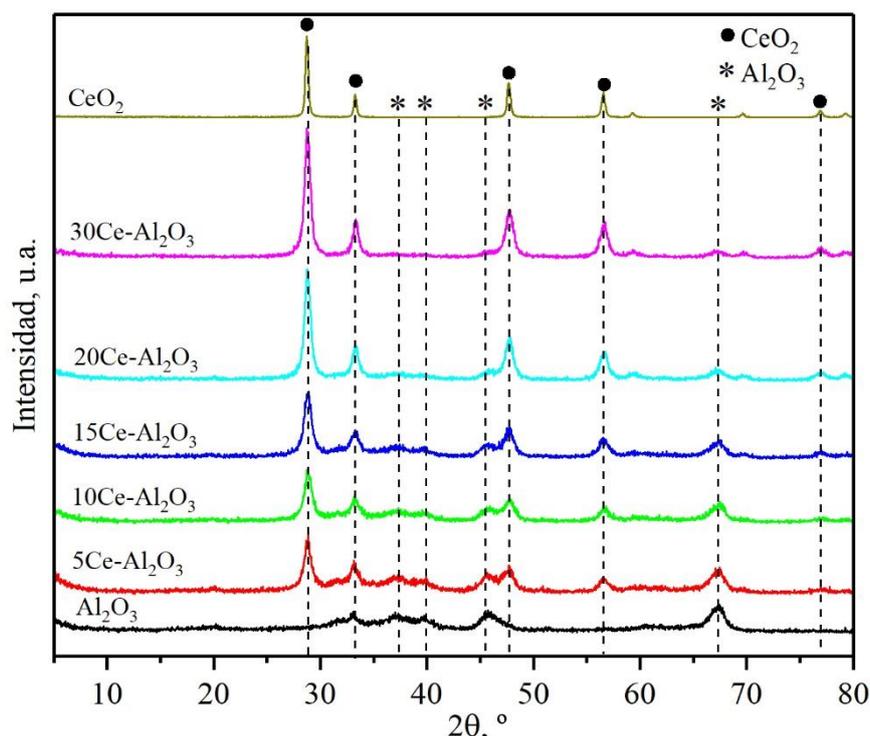


Figura 7. - Difractogramas de rayos X de los soportes.

La Figura 7 incluye los difractogramas obtenidos para los soportes de alúmina ( $\text{Al}_2\text{O}_3$ ) y ceria ( $\text{CeO}_2$ ) puras, junto con las muestras de alúmina modificadas con cerio (5Ce- $\text{Al}_2\text{O}_3$ , 10Ce- $\text{Al}_2\text{O}_3$ , 15Ce- $\text{Al}_2\text{O}_3$ , 20Ce- $\text{Al}_2\text{O}_3$  y 30Ce- $\text{Al}_2\text{O}_3$ ). En todos los casos, salvo para la alúmina pura, se observan picos muy intensos y estrechos típicos de estructuras cristalinas en las cuales los átomos se encuentran con un alto grado de ordenamiento. Para todas las muestras salvo para la ceria pura, aparecen señales atribuibles a una fase de  $\gamma$ -alúmina en las posiciones  $2\theta = 37,3^\circ$ ,  $39,9^\circ$ ,  $45,5^\circ$ , y  $67,3^\circ$  (JCPDS 01-074-2206). La señal más intensa se encuentra aproximadamente en la posición  $2\theta = 45,5^\circ$ . Además, para todos los soportes que contiene cerio, aparecen señales pertenecientes a una fase de ceria con estructura cúbica en las posiciones  $2\theta = 28,8^\circ$ ,  $33,3^\circ$ ,  $47,7^\circ$ ,  $56,6^\circ$  y  $76,9^\circ$  (JCPDS 00-004-0593). La señal más intensa se encuentra aproximadamente en la posición  $2\theta = 28,8^\circ$ . Cabe destacar, que las señales de difracción pertenecientes a la fase de ceria, se hacen más intensas a medida que aumenta la carga de Ce.

Por otro lado, en la Figura 8 se recogen los difractogramas de los catalizadores con un contenido nominal de cobalto del 30% en peso. Además de las dos fases de ceria y alúmina identificadas en los soportes, en todos los catalizadores puede identificarse una fase con estructura cúbica de

espinela que puede ser atribuible tanto al óxido de cobalto tipo espinela ( $\text{Co}_3\text{O}_4$ ) (JCPDS 00-042-1467) como al aluminato de cobalto ( $\text{CoAl}_2\text{O}_4$ ) (JCPDS 00-044-0160) cuya presencia no se puede descartar, debido a que sus señales de difracción son prácticamente iguales a las del óxido de cobalto tipo espinela.

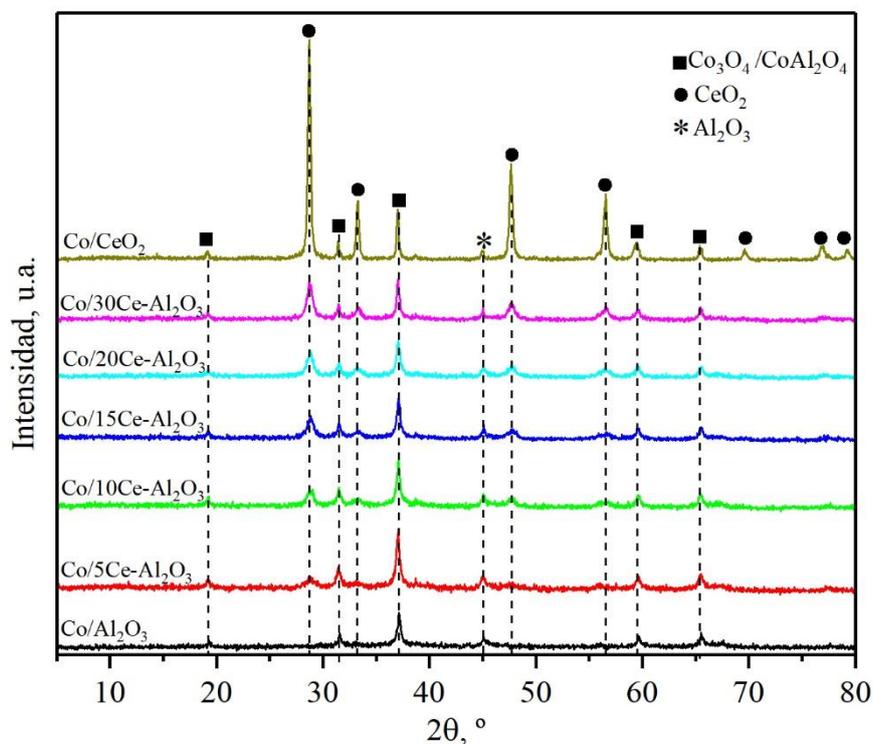


Figura 8. - Difractogramas de rayos X de los catalizadores.

Como se puede observar, todos los catalizadores presentan señales asignables a una fase cristalina de  $\text{CeO}_2$  de acuerdo a los hombros que aparecen en torno a  $2\theta = 28,6^\circ, 33,3^\circ, 47,7^\circ$  y  $56,5^\circ$ . Sin embargo, las señales de las posiciones  $2\theta = 69,5^\circ, 76,8^\circ$  y  $79,3^\circ$  solo son visibles en el catalizador soportado sobre ceria pura ( $\text{Co}/\text{CeO}_2$ ). La señal más visible de  $\text{CeO}_2$  se encuentra en  $2\theta = 28,6^\circ$  y su intensidad aumenta con el contenido en Ce, siendo de intensidad máxima para el catalizador soportado sobre ceria pura.

Las señales de difracción situadas en  $2\theta = 19,2^\circ, 31,6^\circ, 36,9^\circ, 59,6^\circ$  y  $65,2^\circ$  podrían ser asignadas en un principio a la fase con estructura cúbica de espinela como el  $\text{Co}_3\text{O}_4$ . Sin embargo, a causa de la posible interacción de la alúmina con el cobalto, la presencia de la espinela de  $\text{CoAl}_2\text{O}_4$  no se puede descartar. Como se ha comentado anteriormente sus señales de difracción son similares a las del óxido de cobalto y no pueden ser distinguidas. De las señales correspondientes a la espinela de cobalto, la más intensa aparece aproximadamente a  $2\theta = 36,9^\circ$  y corresponde al plano cristalino (311). Por otra parte, se observa la fase cristalina de  $\text{Al}_2\text{O}_3$  de baja cristalinidad, cuya señal más perceptible se encuentra ubicada en  $2\theta = 45,2^\circ$ . Dicha señal se presenta en todos los catalizadores y su intensidad esperadamente disminuye a medida que aumenta el contenido de cerio.

Adicionalmente, para cada muestra se han calculado las áreas de la señales más intensas del  $\text{CeO}_2$ , situada en la posición  $2\theta = 28,5^\circ$ , y de espinela de cobalto ubicada en  $2\theta = 36,85^\circ$ . Los valores relativos  $\text{CeO}_2/\text{Co}_3\text{O}_4$  crecen de forma progresiva con el contenido de cerio (0, 0,56, 0,86, 0,97, 1,17, 1,76 y 5,48).

Otra de las propiedades cristalinas que se puede derivar a partir de la difracción de rayos X es el tamaño de cristal de las fases presentes. Partiendo de cada difractograma se puede estimar el ancho de pico a media altura (FWHM) realizando el ajuste de una determinada señal de difracción. Si la red cristalina está libre de deformación y los cristales predominan de forma general en la muestra, es posible definir el tamaño promedio de cristal utilizando la ecuación de Scherrer. Dicha ecuación permite realizar una estimación teórica del tamaño promedio de las partículas cristalinas a partir del ancho a media altura del pico más intenso del patrón de difracción (Briceño y cols., 2012). Se expresa de la siguiente forma:

$$D = \frac{K\lambda}{\beta \cos\theta} \quad (4)$$

Donde:

D: Tamaño promedio de cristal, nm

K: Factor de forma del cristal (0,9), adim.

$\lambda$ : Longitud de onda de la radiación, nm

$\beta$ : Anchura a media altura del pico de difracción (FWHM) en una posición  $2\theta$ , rad

$\theta$ : Ángulo de incidencia, °

Tras haber identificado las fases presentes en cada muestra tomando como referencia las fichas JCDPS, y una vez determinado el ancho de pico a media altura de cada pico de difracción, se puede calcular el tamaño de cristal haciendo uso de la Ecuación (4). Los resultados obtenidos tanto para los soportes como para los catalizadores se presentan en las Tablas 2 y 3, respectivamente:

Tabla 2. - Tamaño de cristal y fases presentes en los soportes determinados mediante XRD.

<b>Muestra</b>	<b>Fases</b>	<b>D<sub>CeO<sub>2</sub></sub>, nm</b>
<b>Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub></b>	Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	-
<b>5Ce-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub></b>	CeO <sub>2</sub> , Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	10
<b>10Ce-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub></b>	CeO <sub>2</sub> , Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	9
<b>15Ce-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub></b>	CeO <sub>2</sub> , Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	10
<b>20Ce-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub></b>	CeO <sub>2</sub> , Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	12
<b>30Ce-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub></b>	CeO <sub>2</sub> , Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	12
<b>CeO<sub>2</sub></b>	CeO <sub>2</sub>	32

A modo de resumen, las fases presentes en los soportes de alúmina modificada con óxido de cerio son CeO<sub>2</sub> y Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, a diferencia del soporte de alúmina pura y ceria pura que presentan obviamente una única fase de Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> y de CeO<sub>2</sub>, respectivamente. Estos resultados permiten asumir que durante la calcinación no se forma ninguna fase mixta como podría ser la perovskita de aluminato de cerio (CeAlO<sub>3</sub>). En cuanto al tamaño de cristal de la ceria en los soportes, se puede observar que aumenta ligeramente con la carga de cerio, aunque no se aprecian cambios muy significativos ya que los valores obtenidos en las muestras son parecidos (9-12 nm). Esta evidencia sugiere una buena dispersión de la ceria en la superficie de la alúmina. No obstante, para el soporte de ceria pura, su tamaño de cristal es notablemente superior (32 nm).

Tabla 3. - Tamaño de cristal y fases presentes en los catalizadores determinados mediante XRD.

Muestra	Fases	D <sub>CeO<sub>2</sub></sub> , nm	D <sub>Co-espínela</sub> , nm
Co/Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> , Co <sub>3</sub> O <sub>4</sub> /CoAl <sub>2</sub> O <sub>4</sub>	-	31
Co/5Ce-Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	CeO <sub>2</sub> , Co <sub>3</sub> O <sub>4</sub> /CoAl <sub>2</sub> O <sub>4</sub>	8	24
Co/10Ce-Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	CeO <sub>2</sub> , Co <sub>3</sub> O <sub>4</sub> /CoAl <sub>2</sub> O <sub>4</sub>	9	24
Co/15Ce-Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	CeO <sub>2</sub> , Co <sub>3</sub> O <sub>4</sub> /CoAl <sub>2</sub> O <sub>4</sub>	10	23
Co/20Ce-Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	CeO <sub>2</sub> , Co <sub>3</sub> O <sub>4</sub> /CoAl <sub>2</sub> O <sub>4</sub>	11	23
Co/30Ce-Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	CeO <sub>2</sub> , Co <sub>3</sub> O <sub>4</sub> /CoAl <sub>2</sub> O <sub>4</sub>	14	31
Co/CeO <sub>2</sub>	CeO <sub>2</sub> , Co <sub>3</sub> O <sub>4</sub> /CoAl <sub>2</sub> O <sub>4</sub>	33	44

En cuanto a los catalizadores de cobalto, se han verificado las fases constituyentes, así como el tamaño de cristal de la ceria (CeO<sub>2</sub>) y de la fase de espínela de cobalto (Co<sub>3</sub>O<sub>4</sub> y/o CoAl<sub>2</sub>O<sub>4</sub>). En los catalizadores de óxido de cobalto soportados sobre alúmina modificada con óxido de cerio y soportado sobre ceria pura, las fases presentes son las mismas, es decir CeO<sub>2</sub> y espínela de cobalto. Por otro lado, se observa que la adición de cobalto a los soportes modificados no hace variar significativamente el tamaño de cristal de la fase de CeO<sub>2</sub>, por lo que se deduce que la dispersión de la ceria sobre la alúmina sigue siendo buena.

En el caso de la fase de espínela de cobalto, sería esperable que los valores de tamaño de cristal de los catalizadores de cobalto soportados sobre Ce-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> estuvieran comprendidos entre 31 y 44 nm, que son los tamaños de cristal correspondientes a los catalizadores soportados sobre alúmina y ceria puras, respectivamente. Sin embargo, se aprecia que el tamaño de cristal es inferior (23-24 nm). Estos resultados apuntan a que la dispersión del cobalto sobre los soportes de Ce-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> es superior con respecto a los soportes puros.

#### 4.1.2 Fluorescencia de rayos X (FRX)

La fluorescencia de rayos X es una técnica analítica instrumental utilizada para medir la composición elemental de una sustancia sólida sometida a una radiación de rayos X. En este trabajo, la técnica de caracterización FRX se ha empleado para determinar la composición elemental (porcentaje en masa) de los catalizadores, cuyos valores se recogen en la siguiente tabla:

Tabla 4. - Composición elemental de los catalizadores, en porcentaje en masa, obtenida por FRX.

Muestras	Co <sub>3</sub> O <sub>4</sub> , %	Co, %	CeO <sub>2</sub> , %	Ce, %
Co/CeO <sub>2</sub>	39,3	28,9	60,7	49,3
Co/5Ce-Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	39,2	28,8	3,9	3,2
Co/10Ce-Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	39,4	28,9	7,2	5,9
Co/15Ce-Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	38,2	28,0	11,7	9,5
Co/20Ce-Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	40,2	29,5	15,1	12,3
Co/30Ce-Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	37,1	27,2	23,5	19,1

En base a los resultados obtenidos, se puede afirmar que los porcentajes máxicos de óxido de cobalto y ceria obtenidos experimentalmente se corresponden de una forma muy aproximada a los valores nominales.

### 4.1.3 Fisisorción de nitrógeno (BET)

El estudio de las propiedades texturales de los catalizadores se ha realizado mediante la adsorción-desorción de  $N_2$  a  $-196\text{ }^\circ\text{C}$  a partir de las muestras desgasificadas. En las Figuras 9 y 10 se representa las isotermas de adsorción-desorción para los soportes y los catalizadores sintetizados, respectivamente:

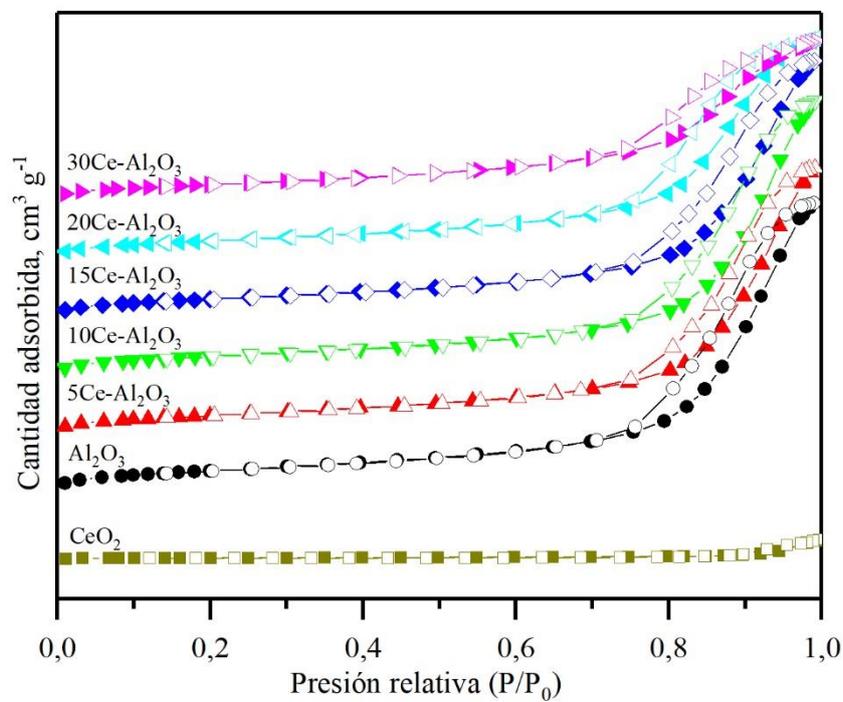


Figura 9. - Isotermas de fisisorción de  $N_2$  de los soportes.

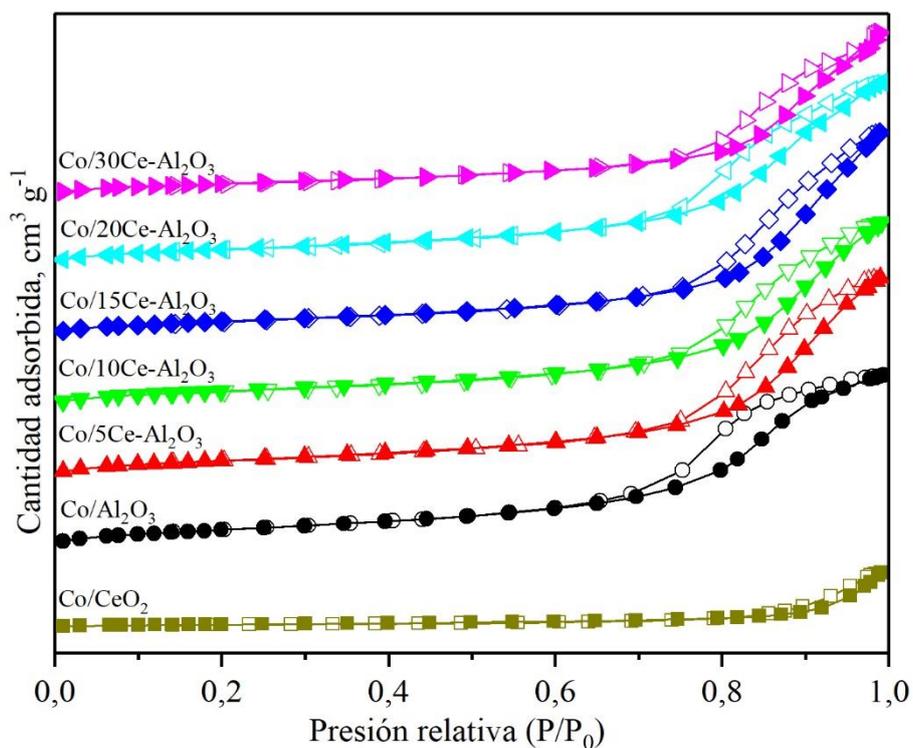


Figura 10. - Isotermas de fisisorción de  $N_2$  de los catalizadores.

En un rango de presión relativa ( $P/P_0$ ) de 0,1 a 0,4 se considera que existe un aumento lineal de la cantidad adsorbida hasta concluir la formación de la monocapa mientras que al aumentar la presión a partir de  $P/P_0 = 0,6$  aproximadamente, la linealidad desaparece y los materiales comienzan a absorber mucho más  $N_2$  porque la limitación de la monocapa desaparece. En el caso del soporte y el catalizador con ceria pura dicho incremento no es tan notable debido a que no contienen alúmina, siendo los que menor capacidad de adsorción presentan. En ambas gráficas se puede observar que el perfil de las isothermas de adsorción-desorción obtenidas para todas las muestras se ajustan al tipo IV de acuerdo con la clasificación de Brunauer en la IUPAC, correspondiente a materiales mesoporosos.

En cuanto a la desorción, ocurre el efecto contrario, es decir en el rango de mayores presiones relativas comprendido entre 1 y 0,6 se observa una disminución de la curva debido a que los materiales comienzan a desorber lentamente  $N_2$ . La adsorción de nitrógeno es más rápida que la desorción debido a que en esta última las partículas que se encuentran posicionadas en la superficie salen más fácilmente con respecto a las que se encuentran en el interior de los poros del material. Al acumularse las moléculas en el interior de los poros la fase gaseosa pasa a comportarse como una fase líquida generando un fenómeno de capilaridad. Sin embargo, a bajas presiones relativas, solo queda la monocapa debido a que todas las partículas de la superficie y del interior de los poros ya se han desorbido del material. Por ello, a partir de  $P/P_0 = 0,4$  se observa una disminución lineal que concluye en el mínimo valor de presión relativa.

Adicionalmente, se puede ver un ciclo de histéresis a elevadas presiones relativas en cada muestra, característico de su estructura porosa. Dicho lazo de histéresis se corresponde al tipo H2 (b) según la clasificación de la IUPAC, típico de sólidos mesoporosos de tamaño no uniforme. La adición del contenido en cerio no altera la morfología de las isothermas.

Por otro lado, mediante el análisis BET también se han obtenido los valores del área superficial específica y del volumen de poro de todas las muestras. Los resultados se resumen a continuación:

Tabla 5. - Propiedades texturales de los soportes según el método BET.

<b>Soporte</b>	<b>Superficie BET, <math>m^2 g^{-1}</math></b>	<b>Volumen de poro, <math>cm^3 g^{-1}</math></b>
<b>Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub></b>	135	0,56
<b>5Ce-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub></b>	128	0,51
<b>10Ce-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub></b>	126	0,51
<b>15Ce-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub></b>	122	0,49
<b>20Ce-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub></b>	119	0,44
<b>30Ce-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub></b>	105	0,32
<b>CeO<sub>2</sub></b>	8	0,03

Tabla 6. - Propiedades texturales de los catalizadores según el método BET.

Catalizador	Superficie BET, $\text{m}^2 \text{g}^{-1}$	Volumen de poro, $\text{cm}^3 \text{g}^{-1}$
<b>Co/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub></b>	108	0,29
<b>Co/5Ce-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub></b>	102	0,32
<b>Co/10Ce-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub></b>	96	0,30
<b>Co/15Ce-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub></b>	90	0,32
<b>Co/20Ce-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub></b>	93	0,30
<b>Co/30Ce-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub></b>	73	0,25
<b>Co/CeO<sub>2</sub></b>	18	0,07

De acuerdo con los resultados obtenidos de la Tabla 5 se observa que, con la adición de cerio al soporte de alúmina, se produce una ligera disminución en la superficie BET. La mayor superficie BET de entre todos los soportes es mostrada por la Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, mientras que la CeO<sub>2</sub> presenta la menor de todas. En los soportes con un contenido de 5, 10, 15, 20% de ceria, la disminución de la superficie que se observa es muy ligera, con respecto al valor de la alúmina pura. Esto se debe a que la CeO<sub>2</sub> se encuentra soportada sobre la Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> por lo que está bien dispersa en su superficie. En el caso de 30Ce-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> la variación en la disminución de  $S_{\text{BET}}$  es ligeramente mayor que en el resto ya que comienzan a escasear las vacantes de la superficie de la alúmina donde se distribuye la ceria (Grzybek y cols., 2017). Esta tendencia se mantiene con el volumen de poro, ya que también disminuye a medida que aumenta el contenido de cerio en las muestras, siendo más ligera la disminución en el caso de los soportes con un contenido de ceria del 5, 10, 15 y 20% y algo más notable en la muestra 30Ce-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>.

Comparando cada soporte con su respectivo catalizador se aprecia que en los catalizadores tanto la superficie como el volumen de poro son menores que en los soportes. No obstante, en el caso del soporte de ceria pura ocurre lo contrario, es decir, un aumento de la superficie. Esto es consecuencia de la falta de superficie suficiente para que el Co se deposite sobre la CeO<sub>2</sub>, dando lugar a una parte de Co<sub>3</sub>O<sub>4</sub> segregada, por tanto, se produce una saturación del soporte. En el caso del volumen de poro para los catalizadores la tendencia se mantiene igual.

Por tanto, una vez analizados el tamaño de cristal (ver 4.1.1 XRD), la superficie específica y el volumen de poro, podemos afirmar que con un tamaño de cristal pequeño y valores de  $S_{\text{BET}}$  y volumen de poro altos, la ceria se encuentra altamente dispersa sobre la alúmina. Para una mejor visualización de los resultados, se han representado las distribuciones de tamaño de poro de los soportes, esto es, el volumen diferencial de cada tipo de poro con respecto a su tamaño. Las distribuciones obtenidas se muestran a continuación:

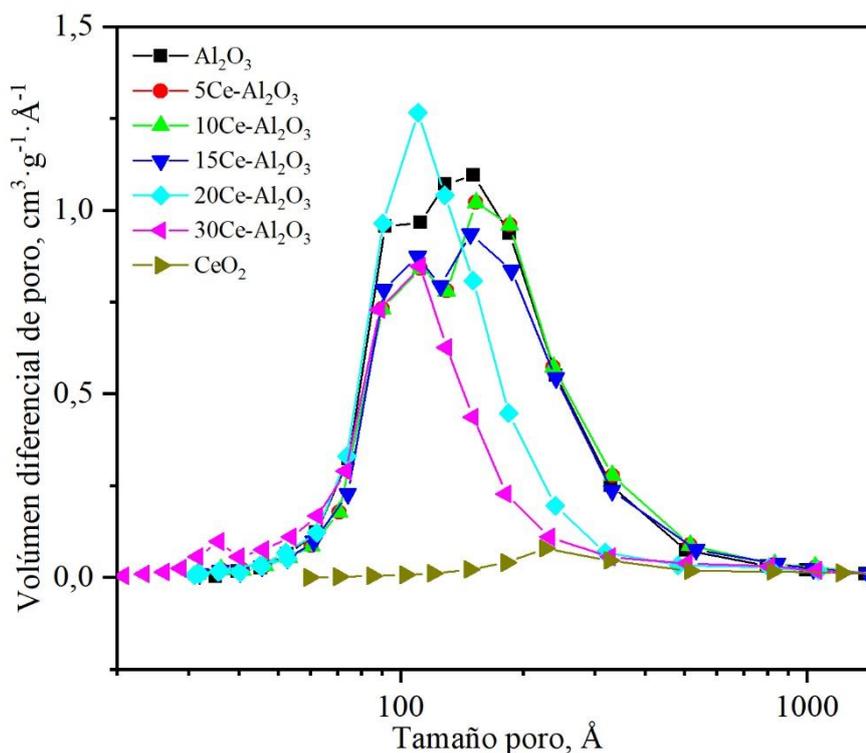


Figura 11. - Distribución del tamaño de poro de los soportes.

En el caso del soporte de alúmina pura y de los soportes de 5%, 10% y 15% de cerio soportado sobre alúmina, estos presentan una distribución bimodal, esto es, una distribución con dos máximos. A medida que aumenta el contenido de cerio en el soporte los poros ocupan menos volumen ya que el cerio se va depositando dentro de los mismos, por lo que la altura de los picos va disminuyendo. Los poros más pequeños se encuentran centrados en un tamaño de 110 Å aproximadamente, mientras que los poros más grandes se encuentran centrados en 150 Å aproximadamente. Por su parte, las distribuciones de los soportes con una carga de Ce del 20% y 30% en peso soportado sobre alúmina presentaron un solo máximo, centrado en 110 Å aproximadamente, característico de mesoporos. En este caso, el cerio se ha acumulado en los poros grandes haciéndolos más pequeños, con lo que todos los poros parecen tener tamaños similares.

Las diferencias observadas entre las distribuciones de tamaño de poro son debidas a que en los soportes de 5%, 10% y 15% de cerio soportado en alúmina, el Ce se deposita preferentemente en los poros grandes. Para cargas metálicas superiores al 20% en peso de cerio, las capas de ceria se van acumulando, provocando una disminución en el diámetro de los poros. Esto hace que el volumen del segundo máximo disminuya a medida que aumenta el contenido de Ce, mientras que el volumen del primer máximo aumenta. Observando el soporte 20Ce-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> podemos apreciar que presenta el mayor volumen de poro en su máximo con respecto al resto de muestras. Esto se debe a que los poros grandes del segundo máximo no se cierran del todo, pero sí se estrechan, lo cual provoca la formación de más poros del mismo tamaño que el primer máximo.

A continuación, se muestra una representación conjunta de la distribución de tamaño de poro de cada soporte con su catalizador correspondiente. La Figura 12 revela que en las muestras que contienen una carga de Ce del 5%, 10% y 15% en peso y en la de alúmina pura, la distribución de los soportes es bimodal mientras que la de los catalizadores es unimodal. Esto

se debe a la adición de cobalto en el soporte. El Co se deposita sobre los poros de mayor tamaño y los tapa provocando la desaparición del segundo máximo. Esto significa que, en primer lugar, se llenan los poros grandes y a continuación los poros pequeños, lo que finalmente da lugar a la presencia de un sólo tipo de poro. Además, al aumentar el contenido de Ce en el catalizador el volumen del primer máximo aumenta ya que la presencia de cerio mejora la dispersión del cobalto y lo fuerza a posicionarse en los poros más pequeños. Para contenidos de cerio altos (20 y 30%Ce) el Co todavía se deposita principalmente en los poros grandes lo cual hace que disminuya la cantidad de este tipo de poro. Sin embargo, en el catalizador Co/30Ce-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> ocurre lo contrario ya que disminuye la cantidad de poros pequeños.

Esto nos lleva a pensar que el mejor catalizador puede que sea el de Co/20Ce-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> ya que cumple las tres características mencionadas. Es decir, es el catalizador que presenta un menor diámetro de poro y posee una superficie y un volumen de poro adecuados, para que realice su función adecuadamente, con respecto al resto de muestras. El cumplimiento de dichas características beneficia el rendimiento catalítico hacia la oxidación del metano (Chen y cols., 2011).

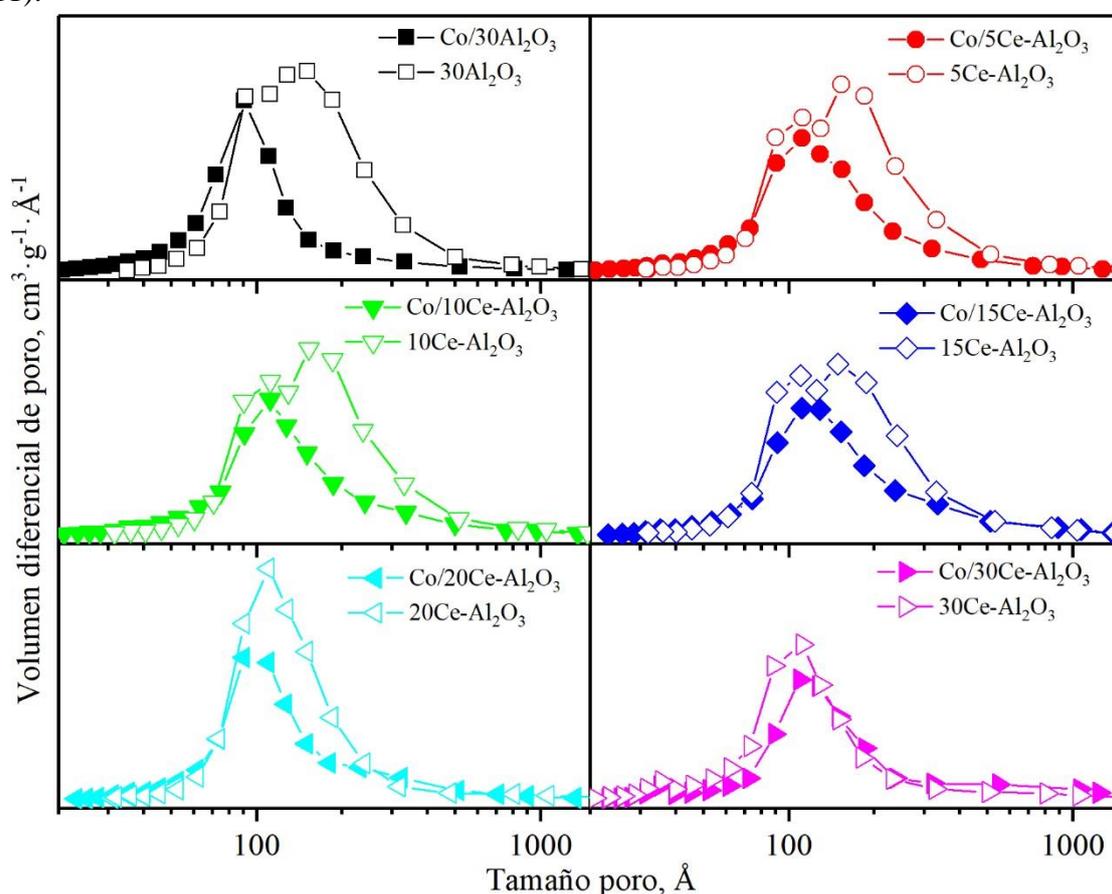


Figura 12. - Evolución de la distribución de tamaño de poro con la deposición de cobalto.

#### 4.1.4 Reducción a temperatura programada con hidrógeno (H<sub>2</sub>-TPR)

El ensayo de reducción a temperatura programada se ha realizado para determinar las propiedades redox de los catalizadores. Los resultados obtenidos para los soportes se presentan en la Figura 13.

En primer lugar, los perfiles TPR de los soportes han mostrado un proceso de reducción en dos etapas, ambas asignables a la reducción de la ceria. La primera etapa se atribuye a la reducción

de la ceria superficial y la segunda a la reducción del volumen de  $\text{CeO}_2$  (Deeprasertkul y cols., 2014). Además, se aprecia que la intensidad de ambas señales de reducción aumenta a medida que se incrementa el contenido de Ce en el soporte. Por otro lado, en el primer máximo (de 420 °C a 550 °C) atribuido a la reducción de la superficie se aprecia un desplazamiento hacia temperaturas más bajas. Mientras, la segunda señal (de 620 a 880 °C) atribuido a la reducción del volumen de ceria, se desplaza hacia altas temperaturas.

Se debe tener en cuenta que cuanto mayor sea la intensidad de la señal correspondiente a la reducción a baja temperatura de la  $\text{CeO}_2$ , más reducible será el soporte y mayor facilidad tendrá para ceder moléculas de oxígeno. Esto es, cuanto más se reduzca la ceria mayor movilidad de oxígeno poseerá por lo que le podrá ceder moléculas de oxígeno al  $\text{Co}_3\text{O}_4$  más fácilmente durante la reacción con el metano (Moretti y cols., 2015).

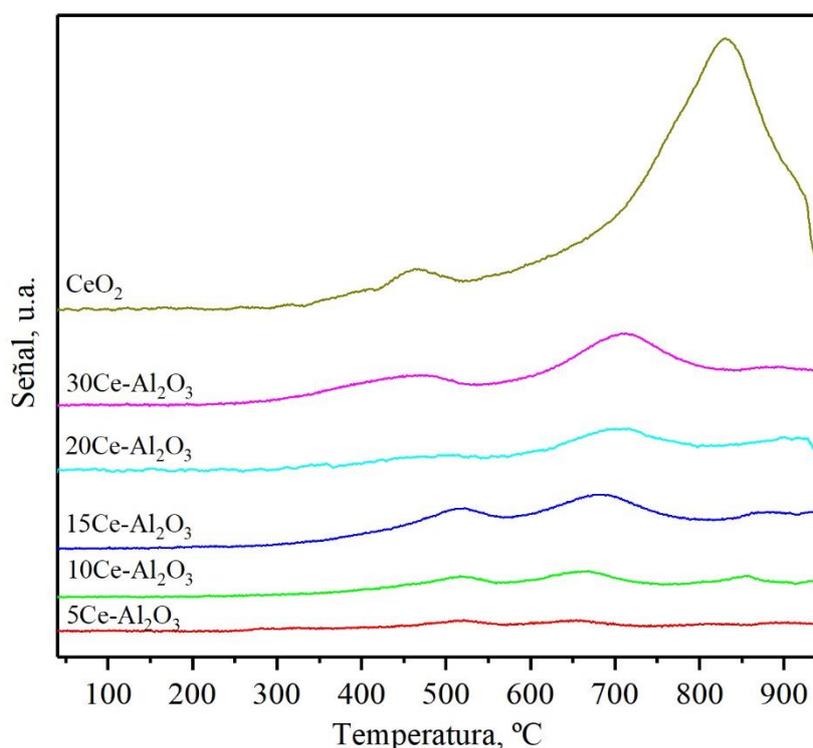


Figura 13. - Perfiles TPR de los soportes.

Una vez sintetizado el soporte de  $\text{Ce-Al}_2\text{O}_3$  se le añade  $\text{Co}_3\text{O}_4$  para conformar el catalizador. Los perfiles TPR de los catalizadores se muestran en la Figura 14. Para poder interpretar los perfiles TPR de los catalizadores, se ha de tener en cuenta que la reducción del  $\text{Co}_3\text{O}_4$  puro se produce en dos etapas. En la primera etapa, ocurre la reducción del  $\text{Co}^{3+}$  a  $\text{Co}^{2+}$ , mientras que en la segunda se produce la reducción del  $\text{Co}^{2+}$  a  $\text{Co}$  metálico. Además de esto, es importante considerar que en los catalizadores el óxido de cobalto se encuentra soportado sobre alúmina por lo que no se pueden descartar las interacciones entre ambas fases. Dichas interacciones pueden dar lugar a la formación de aluminato de cobalto ( $\text{CoAl}_2\text{O}_4$ ), el cual es una especie indeseada ya que posee una reducibilidad muy baja, lo que hace que no sea activo para la oxidación de metano (Wang y cols., 2017).

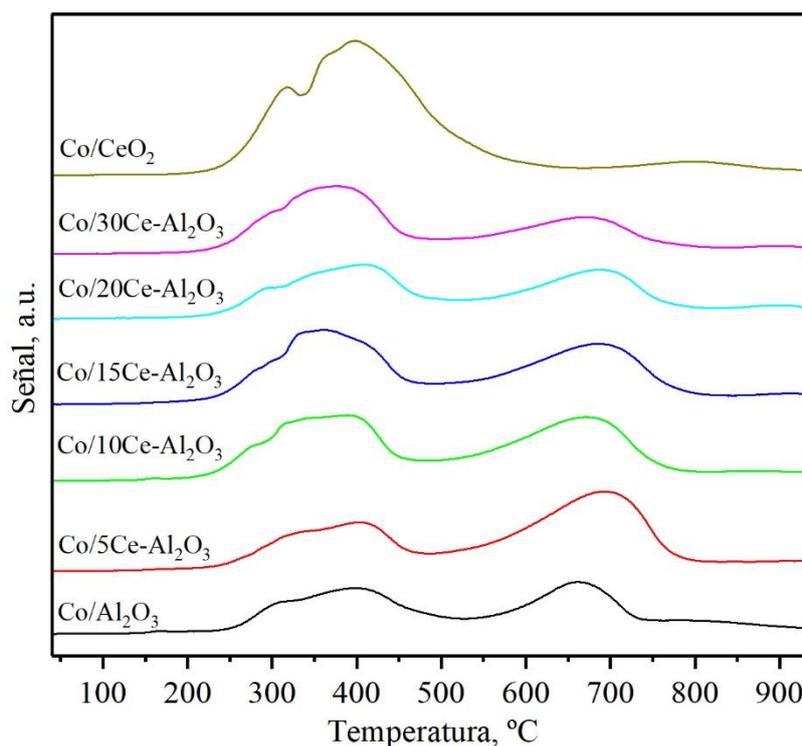


Figura 14. - Perfiles TPR de los catalizadores.

Como se puede observar en la Figura 14 todos los catalizadores presentan 2 eventos de reducción diferenciados. La primera contribución de consumo de  $H_2$ , se encuentra ubicada aproximadamente en 250-450 °C, y corresponde a la reducción del  $Co_3O_4$  libre. Adicionalmente, se puede considerar que dicho consumo se subdivide a su vez en otras dos etapas con temperaturas máximas de reducción de 310 °C, donde los iones de  $Co^{3+}$  se reducen a  $Co^{2+}$ , y de 325-425 °C atribuible a la reducción de  $Co^{2+}$  a Co metálico. No se ha detectado ningún otro consumo a temperaturas superiores a 500 °C, lo que sugiere que la única fase de cobalto reducible a baja temperatura presente en todos los catalizadores es el óxido de cobalto. La segunda etapa de consumo de  $H_2$  centrada a temperaturas más altas (650-730 °C) podría atribuirse a la reducción de aluminato de cobalto ( $CoAl_2O_4$ ) formado como consecuencia de la fuerte interacción del cobalto soportado con la alúmina (Garcilaso y cols., 2019).

Una de las principales características observadas es el aumento de la intensidad del primer máximo correspondiente a la reducción secuencial del  $Co^{3+} \rightarrow Co^{2+} \rightarrow Co$  a medida que aumenta el contenido de cerio en el catalizador, a diferencia del segundo máximo correspondiente a la reducción del  $CoAl_2O_4$ , que disminuye. Esto sugiere que la ceria protege de forma efectiva la superficie de la alúmina, inhibiendo la interacción del cobalto con la alúmina y minimizando así la formación de aluminato de cobalto.

Además de todo lo mencionado anteriormente, debe tenerse en cuenta que el consumo de hidrogeno de los catalizadores se puede relacionar con su contenido en oxígeno. Para estimar el consumo de hidrógeno se calcula el área total bajo las curvas de los perfiles de reducción, mediante la integración cuantitativa de los perfiles TPR y teniendo en cuenta asimismo la temperatura a la que se observan los picos de reducción. Los valores de consumo de  $H_2$  se resumen en la Tabla 7 para los soportes y en la Tabla 8 para los catalizadores. Debe indicarse que cuanto más Ce contenga el catalizador, es esperable que el óxido de cobalto se deposite preferencialmente sobre la ceria en detrimento de la alúmina, dando lugar a menos vacantes

libres en la estructura de la alúmina para la posible formación de la espinela de aluminato de cobalto.

Tabla 7. - Consumo específico de hidrógeno según los perfiles TPR para los soportes.

<b>Soporte</b>	<b>Consumo total H<sub>2</sub>, mmol g<sub>Ce</sub><sup>-1</sup></b>
<b>5Ce-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub></b>	2,22
<b>10Ce-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub></b>	2,26
<b>15Ce-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub></b>	3,27
<b>20Ce-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub></b>	3,35
<b>30Ce-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub></b>	1,80
<b>CeO<sub>2</sub></b>	2,81

Como se puede observar, los resultados presentan un aumento en el consumo total de hidrógeno con el contenido en Ce, exceptuando el soporte que contiene un 30% para el cual el consumo disminuye. Esto se debe a que el tamaño de cristal de la ceria es mayor que para el resto de los soportes por lo que no se reduce tan bien como en los demás. Además, cuanto más consumo de hidrogeno tenga el soporte, más facilidad tiene la ceria para ceder moléculas de oxígeno de su superficie al Co<sub>3</sub>O<sub>4</sub> para la reacción con el CH<sub>4</sub>. En cuanto a la ceria pura debería observarse el mayor valor de todos. Sin embargo, esto no ocurre ya que su dispersión es más baja, tal y como se determinó mediante los análisis de superficie BET y difracción de Rayos X.

Por otro lado, también se ha estimado el consumo de H<sub>2</sub> atribuible al Co<sub>3</sub>O<sub>4</sub> y al CoAl<sub>2</sub>O<sub>4</sub> para cada catalizador y se ha calculado la relación entre ambos. Los resultados obtenidos se muestran a continuación en la Tabla 8.

Tabla 8. - Consumo específico de hidrógeno según los perfiles TPR para los catalizadores.

<b>Catalizador</b>	<b>Consumo H<sub>2</sub> en Co<sub>3</sub>O<sub>4</sub>, mmol H<sub>2</sub>·g<sup>-1</sup></b>	<b>Consumo H<sub>2</sub> en CoAl<sub>2</sub>O<sub>4</sub> mmol H<sub>2</sub>·g<sup>-1</sup></b>	<b>Consumo H<sub>2</sub> en Co<sub>3</sub>O<sub>4</sub>/ Consumo H<sub>2</sub> en CoAl<sub>2</sub>O<sub>4</sub></b>
<b>Co/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub></b>	2,84	2,87	0,99
<b>Co/5Ce-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub></b>	2,11	3,69	0,57
<b>Co/10Ce-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub></b>	2,94	3,00	0,98
<b>Co/15Ce-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub></b>	3,21	3,01	1,07
<b>Co/20Ce-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub></b>	3,52	2,96	1,19
<b>Co/30Ce-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub></b>	3,82	2,31	1,66
<b>Co/CeO<sub>2</sub></b>	-	-	-

Como se puede observar, a medida que aumenta el contenido de cerio en el catalizador, aumenta el consumo de hidrógeno atribuido al Co<sub>3</sub>O<sub>4</sub>, mientras que el consumo de H<sub>2</sub> implicado en la reducción de CoAl<sub>2</sub>O<sub>4</sub> disminuye. Además, la relación de consumo de hidrógeno de ambas fases también aumenta a medida que se incrementa el contenido de cerio en el catalizador. Esto quiere decir que el mayor consumo de hidrógeno está asociado al óxido de cobalto en detrimento del aluminato de cobalto. Esto confirma que la ceria soportada sobre la alúmina impide que queden vacantes libres para la interacción entre el cobalto soportado y la alúmina, lo que reduce la formación del aluminato de cobalto.

Teniendo en cuenta que la oxidación del metano mediante un catalizador de óxido de cobalto sigue un mecanismo de Mars-van Krevelen (Zasada y cols., 2015), es esperable que los catalizadores más reducibles sean los más activos. En este sentido, un mayor contenido de  $\text{Co}_3\text{O}_4$  libre en el catalizador puede ser interesante desde el punto de vista de la actividad catalítica. Como el catalizador  $\text{Co}/20\text{Ce}-\text{Al}_2\text{O}_3$  presenta el mayor valor de consumo de hidrógeno, resultaría razonable que esta muestra catalizará la reacción de oxidación de metano a menores temperaturas.

## 4.2 COMPORTAMIENTO CATALÍTICO EN REACCIÓN

### 4.2.1 Actividad catalítica

El estudio de la actividad de cada catalizador para la oxidación completa de metano se ha evaluado definiendo sus respectivas curvas de ignición (“light-off”) en las que se relaciona la conversión de metano con la temperatura de operación. Para ello, los ensayos de actividad se han realizado en el intervalo de temperaturas comprendido entre 200 y 600 °C, dado que el proceso de calcinación a 600 °C estabiliza térmicamente hasta este nivel térmico. En todos los casos se han llevado a cabo tres ciclos de reacción por catalizador para estudiar su repetitividad, llegándose a la conclusión de que tras el tercer ciclo el catalizador se puede considerar estable, ya que al pasar del segundo al tercer ciclo no se han visualizado cambios notables en la actividad catalítica.

La conversión de metano se ha calculado mediante la diferencia de concentración de metano a la entrada y a la salida del reactor, dividida entre la concentración inicial, tal y como se expresa a continuación:

$$X_{\text{CH}_4} = \frac{C_{\text{CH}_4_0} - C_{\text{CH}_4}}{C_{\text{CH}_4_0}} \quad (5)$$

Las curvas de ignición correspondientes al tercer ciclo de reacción para todos los catalizadores estudiados se muestran en la Figura 15:

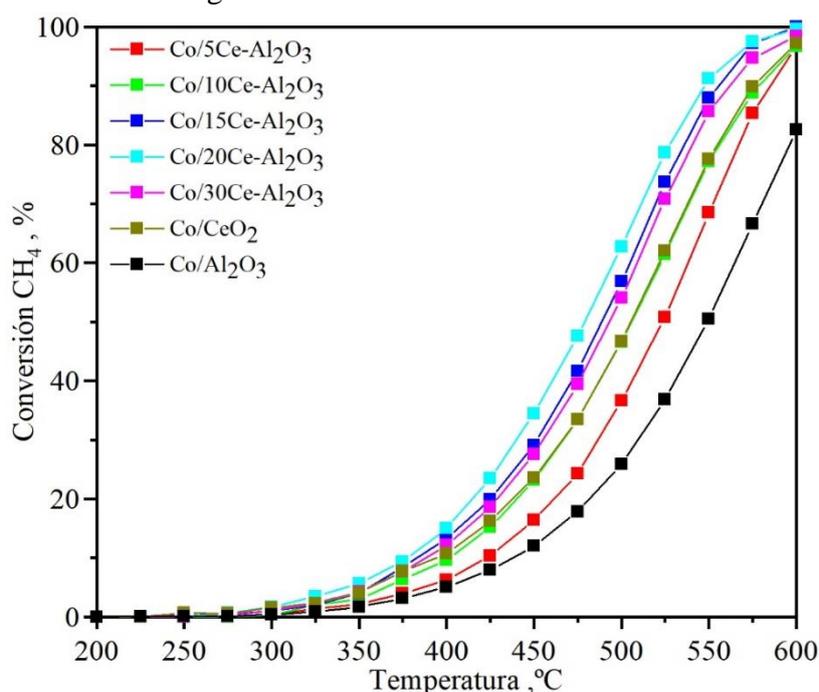


Figura 15. - Curvas de ignición de los catalizadores.

En todos los casos se ha observado un aumento continuo de la conversión de metano con la temperatura. Además, la selectividad a CO<sub>2</sub> ha sido del 100% para todos los catalizadores estudiados. El catalizador soportado sobre alúmina pura (30Co/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>) ha proporcionado valores de conversión notablemente inferiores al resto de muestras, por lo que se deduce que la presencia de cerio aumenta la actividad de los catalizadores. A mayor cantidad de Ce, la conversión es prácticamente completa a 600 °C, obteniéndose un óptimo en el catalizador 30Co/20Ce-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> que presenta las menores temperaturas de reacción para un valor de conversión determinado. Estos resultados parecen concordar con los obtenidos en la caracterización redox mediante H<sub>2</sub>-TPR, ya que este catalizador presenta el valor de consumo de hidrógeno más elevado.

Por otro lado, del análisis de las curvas de ignición, se pueden determinar los valores de T<sub>50</sub>, esto es, la temperatura requerida para una conversión del 50%. Como referencia, se puede establecer que el catalizador que proporcione dicho valor de conversión a una menor temperatura es el catalizador más prometedor. Los resultados obtenidos se resumen en la siguiente tabla:

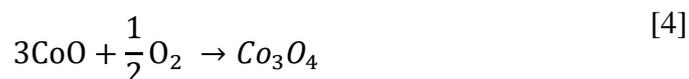
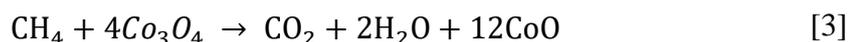
Tabla 9. - Valores de T<sub>50</sub> de los catalizadores.

Muestras	T <sub>50</sub> , °C
Co/Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	550
Co/5Ce-Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	525
Co/10Ce-Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	505
Co/15Ce-Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	490
Co/20Ce-Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	480
Co/30Ce-Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	495
Co/CeO <sub>2</sub>	505

Sobre los valores de T<sub>50</sub> se aprecia la siguiente tendencia: 30Co/20Ce-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> < 30Co/15Ce-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> < 30Co/30Ce-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> < 30Co/10Ce-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> = 30Co/CeO<sub>2</sub> < 30Co/5Ce-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> < 30Co/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>. De acuerdo a este orden, los catalizadores con un mayor contenido en cerio presentan un menor valor de T<sub>50</sub> y, por consiguiente, una mayor actividad.

#### 4.2.2 Determinación de los parámetros cinéticos

Se considera que, en los catalizadores sintetizados, el óxido de cobalto estabiliza al cerio en su estado oxidado y este sirve como reservorio de oxígeno. El mecanismo sugerido para la reacción de oxidación completa del metano, utilizando catalizadores de óxidos metálicos, es el de Mars-Van Krevelen. La oxidación catalítica puede proceder de acuerdo con los siguientes pasos simplificados:



Por tanto, este mecanismo redox se basa en la participación del óxido de cobalto en la reacción catalítica mediante una participación de iones de óxido. Siguiendo este mecanismo la reacción de oxidación de metano se puede considerar de primer orden para el CH<sub>4</sub> y de orden cero para

el O<sub>2</sub>, siempre que se utilice una relación elevada O<sub>2</sub>/CH<sub>4</sub> en la reacción (Zasada y cols., 2017). Teniendo esto en cuenta, la velocidad de reacción se puede definir como:

$$r_A = kP_{O_2}^0 P_{CH_4}^1 = k'P_{CH_4} \quad (6)$$

Los parámetros cinéticos para la oxidación catalítica de metano, como la energía de activación y el factor pre-exponencial, se pueden determinar a partir del método de análisis diferencial o integral. Los métodos diferenciales se aplican con conversiones bajas (<10%) a diferencia de los integrales, que se utilizan con conversiones intermedias (20-80%). Dado que la actividad de los óxidos de cobalto es elevada, las conversiones obtenidas son mayores al 10%, de modo que el método elegido para estimar los parámetros es el integral. Dicho esto, la expresión que relaciona directamente la conversión con la constante cinética y es utilizada para calcular esta última es la siguiente:

$$\frac{W}{F_{CH_4_0}} = \int \frac{dX_{CH_4}}{-r_A} = \int \frac{dX_{CH_4}}{kC_{CH_4_0}(1 - X_{CH_4})} \rightarrow k = -\ln(1 - X_{CH_4}) \quad (7)$$

Aplicando la ecuación de Arrhenius, tomando como valor del tiempo de residencia una unidad y realizando un ajuste lineal se pueden calcular los parámetros cinéticos para el reactor integral. Representando dicha expresión linealizada, se obtiene la energía de activación a través de la pendiente y el factor preexponencial mediante la ordenada en el origen.

$$\ln(-\ln(1 - X_{CH_4})) = \ln\left(k_0 C_{CH_4_0} \left(\frac{W}{F_{CH_4_0}}\right)\right) - \frac{E_a}{RT} \quad (8)$$

Donde:

$X_{CH_4}$ : Conversión fraccional de metano, adim.

$k_0$ : Factor preexponencial de la ecuación de Arrhenius, L·min<sup>-1</sup>·g<sub>cat</sub><sup>-1</sup>

$\frac{W}{F_{CH_4_0}}$ : Velocidad espacial por masa de catalizador, g<sub>cat</sub><sup>-1</sup>·L·min

R: constante de los gases ideales 8.314 kJ·mol<sup>-1</sup>·K<sup>-1</sup>

$E_a$ : Energía de activación, kJ·mol<sup>-1</sup>

T: Temperatura, K

$C_{CH_4_0}$ : Concentración inicial de metano, mol·L<sup>-1</sup>

El ajuste lineal se representa en la Figura 16:

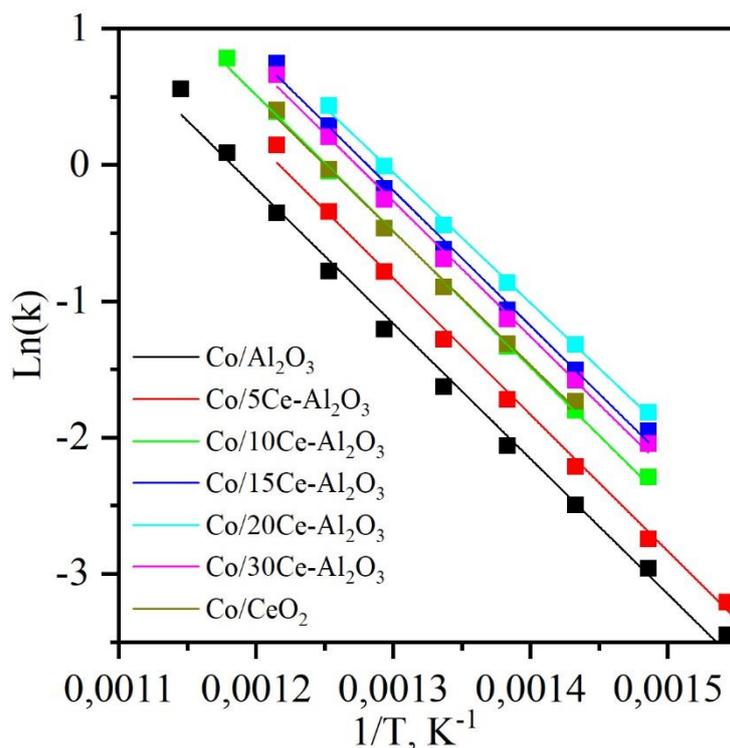


Figura 16.- Ajuste cinético para los catalizadores.

Dada la elevada bondad observada del ajuste lineal, se puede concluir que el modelo cinético propuesto de tipo potencial es válido para las condiciones de reacción estudiadas. A partir de la pendiente de las representaciones lineales, se puede estimar la energía de activación aparente del proceso. Los resultados alcanzados están recogidos en la Tabla 10 y reflejan un valor relativamente similar para todos los catalizadores de cobalto analizados, en el intervalo 80-83  $\text{kJ mol}^{-1}$ . Esta independencia del valor de la energía de activación sugiere que la presencia de  $\text{CeO}_2$  no altera el mecanismo de oxidación del metano y apunta que el efecto promotor de la ceria esencialmente se atribuye a un aumento de la cantidad de  $\text{Co}_3\text{O}_4$  libre disponible en el catalizador. De acuerdo con los resultados de  $\text{H}_2$ -TPR, se maximiza la cantidad de esta fase activa a costa de inhibir la formación de aluminato de cobalto de menor actividad catalítica.

Tabla 10. - Energías de activación obtenidas por el método integral.

Muestras	$E_a$ , $\text{kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$
<b>Co/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub></b>	83
<b>Co/5Ce-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub></b>	83
<b>Co/10Ce-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub></b>	83
<b>Co/15Ce-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub></b>	83
<b>Co/20Ce-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub></b>	80
<b>Co/30Ce-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub></b>	83
<b>Co/CeO<sub>2</sub></b>	82

Los datos cinéticos disponibles también han permitido la estimación de la velocidad de reacción específica referida a la cantidad de catalizador. En este caso, la determinación de este parámetro cinético se ha llevado a cabo en condiciones diferenciales de reacción. De este modo, se han seleccionado dos temperaturas de referencia, 400 y 425 °C. Para estos dos niveles térmicos, se cumple que el nivel de conversión mostrado por todos los catalizadores es inferior al 20%. Bajo

estas condiciones se puede asumir que la velocidad de reacción no depende de la conversión y se puede calcular de acuerdo a la siguiente expresión:

$$-r_{CH_4} = \frac{F_{CH_4}}{W} \cdot X_{CH_4} \quad (9)$$

En la Figura 17 se presenta la evolución de la velocidad de reacción específica a las dos temperaturas en función del contenido real de cerio del catalizador. Asimismo, y para efectos comparativos, también se ha incluido la dependencia del parámetro  $T_{50}$  con la composición del catalizador.

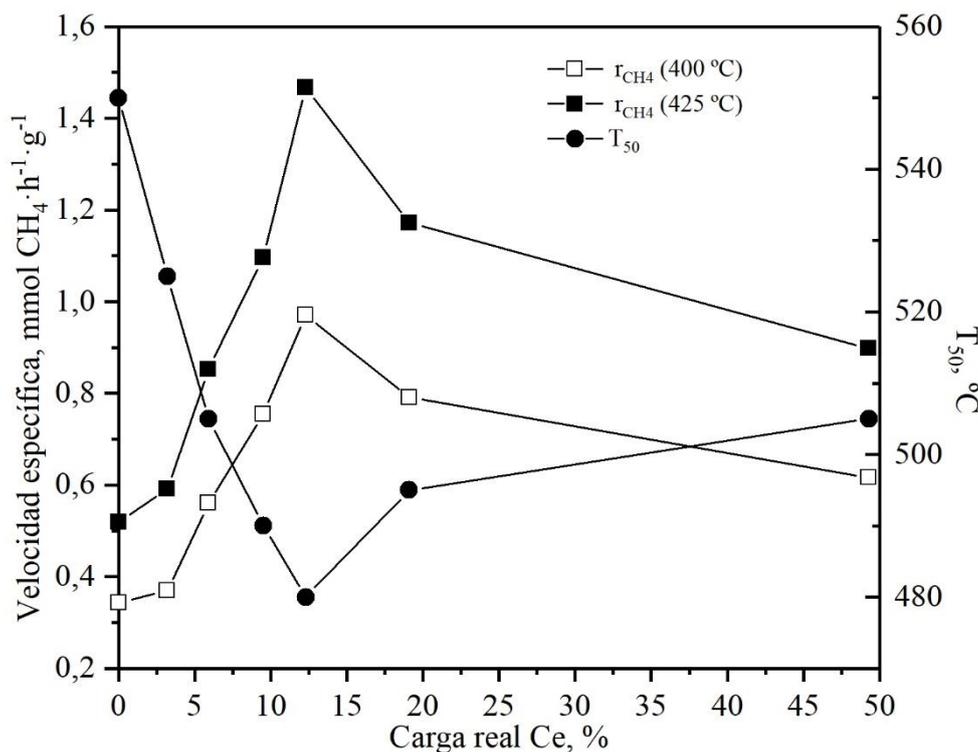


Figura 17. - Evolución de  $T_{50}$  y de la velocidad de reacción específica a dos temperaturas (400 y 425 °C) en función de la cantidad de cerio.

Se observa un aumento de la velocidad específica de reacción a medida que aumenta el contenido de cerio del catalizador, obteniéndose un máximo para una carga real de Ce del 12,3%, valor correspondiente al catalizador Co/20Ce-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>. El mejor comportamiento de este catalizador es visible tanto a 400 °C como a 425°C. Obviamente se aprecia que la velocidad de reacción aumenta con la temperatura de forma notable para todos los catalizadores sintetizados. Debe destacarse que esta muestra presenta una actividad específica tres veces superior aproximadamente que su catalizador homólogo sin modificar con ceria para las dos temperaturas estudiadas.

## 5. RESUMEN Y CONCLUSIONES

### 5.1 RESUMEN

Actualmente, la elevada emisión de gases contaminantes atmosféricos provoca efectos negativos en el medio ambiente a causa del uso continuo de combustibles derivados del petróleo en la industria automovilística. Por ello, existe una necesidad de búsqueda de combustibles alternativos que faciliten el tránsito hacia la implantación de motores más sostenibles.

Una de las alternativas impulsadas es el desarrollo de vehículos propulsados por motores de gas natural, considerado como combustible alternativo para el motor encendido por chispa. No obstante, este tipo de motores tiene como desventaja la necesidad de control de las emisiones de metano residual, compuesto de reconocido impacto negativo sobre el efecto invernadero.

La oxidación catalítica constituye una estrategia adecuada para convertir el  $\text{CH}_4$  en  $\text{CO}_2$  y  $\text{H}_2\text{O}$ . Los catalizadores más utilizados a escala comercial son los basados en metales nobles soportados, principalmente con paladio como fase activa. Sin embargo, aunque resulten muy activos, están influenciados por su elevado coste y por su inestabilidad en presencia de agua en la corriente de reacción. Por estos motivos, el diseño de catalizadores alternativos más económicos con un rendimiento adecuado se ha convertido en un reto de interés para la comunidad científica. Como formulación más prometedora se ha optado por el empleo de la selección de óxidos de cobalto con estructura de espinela, como es el caso del  $\text{Co}_3\text{O}_4$ , soportados sobre  $\text{Al}_2\text{O}_3$ , que presenta un buen comportamiento para la combustión del metano.

Uno de los principales inconvenientes de estos sistemas catalíticos es que el óxido de cobalto puede reaccionar con la alúmina durante la síntesis del catalizador dando lugar a la formación de aluminato de cobalto ( $\text{CoAl}_2\text{O}_4$ ), fase indeseada que inhibe las propiedades catalíticas de estos materiales. La propuesta estudiada en este trabajo para reducir la formación de aluminato de cobalto es el uso de cerio para proteger la superficie de la alúmina antes de la deposición del cobalto.

En consecuencia, el principal objetivo establecido en este proyecto es el diseño y evaluación de los catalizadores de  $\text{Co}_3\text{O}_4$  soportados sobre  $\text{Al}_2\text{O}_3$  de prestaciones mejoradas mediante la introducción de una capa de  $\text{CeO}_2$  que evite la interacción entre el óxido de cobalto y la alúmina y, por consiguiente, la formación de aluminato de cobalto inactivo. Más específicamente, este trabajo se han preparado y estudiado siete catalizadores con la misma carga de cobalto (30%); cinco de ellos con distintas cargas de cerio sobre la alúmina (comprendidas entre 5-30% de Ce) y dos soportados sobre alúmina y ceria puras. Por último, la determinación de la eficacia de las muestras en la oxidación completa de metano se ha realizado teniendo en cuenta unas condiciones de operación similares a las producidas en el escape de motores de gas natural, en términos de concentración de metano, presencia de oxígeno en exceso y velocidad espacial.

### 5.2 CONCLUSIONES

Los ensayos de caracterización para la determinación de las propiedades de los catalizadores sintetizados y el estudio de su comportamiento en reacción han permitido comparar los efectos de utilizar catalizadores con una misma carga de cobalto soportados sobre alúmina modificada con diferentes cantidades de cerio, con respecto a los catalizadores soportados sobre ceria pura o alúmina pura.

El recubrimiento de la alúmina mediante precipitación con cantidades crecientes de ceria da lugar a soportes modificados en los que no se observan la formación de óxidos mixtos ( $\text{CeAlO}_3$ ). Las muestras únicamente revelan la presencia de cristalitas de ceria sobre la matriz de  $\text{Al}_2\text{O}_3$ , con un tamaño comprendido entre 9-12 nm. Esta relativa independencia de la morfología de la fase de ceria con el contenido de promotor sugiere que su dispersión es homogénea en todos los soportes modificados. Esperadamente, la superficie específica de los soportes modificados decrece con el contenido de cerio depositado, desde  $135 \text{ m}^2 \text{ g}^{-1}$  para el soporte puro hasta  $105 \text{ m}^2 \text{ g}^{-1}$  para la muestra  $30\text{Ce-Al}_2\text{O}_3$ . Estos resultados se corresponden con un descenso del volumen de poros, desde 0,56 hasta  $0,32 \text{ cm}^3 \text{ g}^{-1}$ .

El posible efecto inhibitorio de  $\text{CeO}_2$  sobre la formación de aluminato de cobalto no ha podido ser determinado mediante difracción de rayos X, ya que ambas fases con estructura de espinela,  $\text{Co}_3\text{O}_4$  y  $\text{CoAl}_2\text{O}_4$ , presentan patrones de difracción muy similares. No obstante, la relativa semejanza del tamaño de cristal promedio estimado para estas fases espinela (23-24 nm) sugiere una buena dispersión sobre los soportes modificados. Los catalizadores de cobalto presentan superficies específicas elevadas, en el intervalo  $75\text{-}100 \text{ m}^2 \text{ g}^{-1}$ , a pesar del contenido elevado de cobalto (30% en peso).

La caracterización de las muestras mediante  $\text{H}_2$ -TPR ha permitido evaluar la capacidad de protección de la ceria incorporada frente a la formación de  $\text{CoAl}_2\text{O}_4$  indeseado. De este modo, el incremento global del consumo de  $\text{H}_2$  y, sobre todo, el aumento del consumo a bajas temperaturas evidencia que la ceria, al menos parcialmente, desfavorece la generación de aluminato de cobalto a favor de la especie activa  $\text{Co}_3\text{O}_4$ . Se establece que un contenido del 20-30% de cerio (referenciado al soporte) da lugar a la proporción de  $\text{Co}_3\text{O}_4/\text{CoAl}_2\text{O}_4$  más elevada.

Estos resultados concuerdan con los experimentos en reactor de la oxidación completa de metano en exceso de oxígeno. De este modo, tanto la conversión como la actividad específica de los catalizadores ha aumentado con la cantidad de cerio, obteniéndose un óptimo en el catalizador  $\text{Co}/20\text{Ce-Al}_2\text{O}_3$ . Este catalizador ha proporcionado una eliminación total del metano para la temperatura límite de  $600 \text{ }^\circ\text{C}$ . Finalmente, el análisis cinético de los resultados de reacción ha revelado valores similares de energía de activación para todos los catalizadores estudiados ( $80\text{-}83 \text{ kJ mol}^{-1}$ ).

A modo de conclusión global, se ha evidenciado que la introducción de cerio como promotor es una estrategia eficaz para mejorar el comportamiento de catalizadores cobalto/alúmina debido a que maximiza la cantidad de especies de cobalto en forma activa ( $\text{Co}_3\text{O}_4$ ) limitando la formación indeseada de  $\text{CoAl}_2\text{O}_4$ .

## 6. NOMENCLATURA

A	Área superficial, m <sup>2</sup>
a <sub>m</sub>	Área de una molécula de adsorbato, nm <sup>2</sup>
BET	Fisisorción-Adsorción física de nitrógeno (Brunauer, Emmet y Teller)
c	Constante de BET, -
C <sub>CH4</sub>	Concentración de metano, mol·L <sup>-1</sup>
C <sub>CH40</sub>	Concentración de metano inicial, mol·L <sup>-1</sup>
CMNUCC	Convención Marco de las Naciones Unidas sobre el Cambio Climático
COV	Compuestos orgánicos volátiles
D	Tamaño promedio de partícula (cristal), nm
d <sub>hkl</sub>	Distancia interplanar, Å
DRX	Difracción de rayos X
E <sub>a</sub>	Energía de activación, kJ·mol <sup>-1</sup>
F <sub>CH4</sub>	Caudal molar de metano, mol min <sup>-1</sup>
F <sub>CH40</sub>	Caudal molar de metano inicial, mol min <sup>-1</sup>
FWHM	Ancho del pico a altura media
GEI	Gas de efecto invernadero
GMI	Global methane initiative
GNC	Gas natural comprimido
GNL	Gas natural licuado
GNV	Gas natural vehicular
H1,2,3,4,5	Ciclos de histéresis
h l k	Parámetros de Miller
IPPC	Integrated Pollution Prevention and Control
IUPAC	International Union of Pure and Applied Chemistry

JCPDS	Joint Committe on Powder Diffraction Standars
K	Factor de forma de cristal
k	Constante cinética, $L \cdot \text{min}^{-1} \cdot \text{g}_{\text{CAT}}^{-1}$
$k_0$	Factor preexponencial, $L \cdot \text{min}^{-1} \cdot \text{g}_{\text{CAT}}^{-1}$
Mtoe	Million tonnes of oil equivalent
$N_A$	Número de Avogadro, $\text{moléculas} \cdot \text{mol}^{-1}$
n	Orden de reflexión
OCDE	Organización para la Cooperación y el Desarrollo Económico
OMS	Organización mundial de la salud
ONU	Organización de las Naciones Unidas
$P_{\text{CH}_4}$	Presión parcial de metano
$P/P_0$	Presión relativa
p	Presión de equilibrio, mmHg
$p_0$	Presión de saturación del vapor, mmHg
PID	Controlador proporcional, integral y derivado
ppb	Partes por billón
ppm	Partes por millón
R	Constante universal de los gases ideales, $\text{kJ} \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{K}^{-1}$
$r_A$	Velocidad de reacción, $\text{mol} \cdot \text{min}^{-1} \cdot \text{g}_{\text{CAT}}^{-1}$
$r_{\text{CH}_4}$	Velocidad de reacción de metano, $\text{mol} \cdot \text{min}^{-1} \cdot \text{g}_{\text{CAT}}^{-1}$
$S_{\text{BET}}$	Superficie BET, $\text{m}^2 \cdot \text{g}^{-1}$
T	Temperatura, °C
$T_{50}$	Temperatura correspondiente al 50% de conversión, °C
TCD	Detector de conductividad térmica
TG	Termogavimetría

TPR	Reducción a temperatura programada
u.a	Unidades arbitrarias
UE	Unión Europea
V	Volumen de poro, $\text{cm}^3 \cdot \text{g}_{\text{CAT}}^{-1}$
$V_m$	Capacidad de la monocapa, $\text{cm}^3 \cdot \text{g}_{\text{CAT}}^{-1}$
W	Masa de catalizador, g
WDXRF	Fluorescencia de rayos X por dispersión de longitud de onda
$X_{\text{CH}_4}$	Conversión de metano, %
$X_{\text{CH}_40}$	Conversión de metano inicial, %
XRF	Fluorescencia de rayos X
$\beta$	Anchura a media altura del pico de difracción en una posición $2\theta$ , °
$\theta$	Ángulo de incidencia, °
$\lambda$	Longitud de onda, nm

## 7. BIBLIOGRAFÍA

Adair, K. L., Lindgreen, S., Poole, A. M., Young, L. M., Bernard-Verdier, M., Wardle, D. A., Tylianakis, J. M. 2019. Above and belowground community strategies respond to different global change drivers. *Scientific Reports*. 9, 1–11.

Arcos Vargas, A. 2017. After the Paris agreement. *DYNA Ingeniería e Industria*. 92, 12-14.

Bai, L., Li, Q., Wang, J., Lavigne, E., Gasparrini, A., Copes, R., Yagouti, A., Burnett, R. T., Goldberg, M. G., Villeneuve, P.J., Cakmak, S., Chen, H. 2016. Hospitalizations from Hypertensive Diseases, Diabetes, and Arrhythmia in Relation to Low and High Temperatures: Population-Based Study. *Scientific Reports*. 6, 1–9.

Balat, M. 2007. Status of fossil energy resources: A global perspective. *Energy Sources, Part B: Economics, Planning and Policy*. 2, 31–47.

Briceño, S., Brämer-Escamilla, W., Silva, P., Delgado, G. E., Diaz, Y., Plaza, E., Cañizales, E. 2012. Síntesis, caracterización y propiedades magnéticas de las nanopartículas de  $\text{CoFe}_2\text{O}_4$  usando PEG como surfactante. *LatinAm.Metal.Mat*. 33, 156-162.

Callister. W. D., Rethwisch. D. G. 2016. *Ciencia e ingeniería de materiales*, 2ª ed. Reverté, Barcelona.

Caney, S. 2010. Human rights and global climate change, en Pierik, R., Werner, W., (Eds.). *Cosmopolitanism in Context: Perspectivas from International Law and Political Theory*. Inc, Cambridge, pp. 19-44.

Chen, J., Shi, W., Li, J. 2011. Catalytic combustion of methane over cerium-doped cobalt chromite catalysts. *Catalysis Today*. 175, 216-222.

Chen, J., Arandiyan, H., Gao, X., Li, J. 2015. Recent Advances in Catalysts for Methane Combustion. *Catalysis Surveys from Asia*. 19, 140–171.

Cho, H. M., He, B. Q. 2007. Spark ignition natural gas engines-A review. *Energy Conversion and Management*. 48, 608–618.

Choudhary, T. V., Banerjee, S., Choudhary, V. R. 2002. Catalysts for combustion of methane and lower alkanes. *Applied Catalysis A: General*. 234, 1–23.

Choya, A., de Rivas, B., González-Velasco, J. R., Gutiérrez-Ortiz, J. I., López-Fonseca, R. 2018. Oxidation of residual methane from VNG vehicles over  $\text{Co}_3\text{O}_4$ -based catalysts: Comparison among bulk,  $\text{Al}_2\text{O}_3$ -supported and Ce-doped catalysts. *Applied Catalysts B: Environmental*. 237, 844-854.

Comisión Europea, acción de la UE por el clima. 2019. Acuerdo de París. Disponible: [https://ec.europa.eu/clima/policies/international/negotiations/paris\\_es](https://ec.europa.eu/clima/policies/international/negotiations/paris_es) (Accedido el 5 de abril de 2019).

Deeprasertkul, C., Longloilert, R., Chaisuwan, T., Wongkasemjit, S. 2014. Impressive low reduction temperature of synthesized mesoporous ceria via nanocasting. *Materials Letters*. 130, 218-222.

Den Elzen, M., Höhne, N. 2010. Sharing the reduction effort to limit global warming to 2°C. *Climate Policy*. 10:3, 247-260.

Dirección General de Salud Pública. 2013. Impactos del Cambio Climático en la Salud. Informes, estudios e investigación 2013. Ministerio de Sanidad, Servicios Sociales e Igualdad. <https://www.msbs.gob.es/ciudadanos/saludAmbLaboral/docs/CCCompleto.pdf> (Accedido el 20 de marzo de 2019).

EPA 430-R-12-006, 2012. Global Anthropogenic Non- CO<sub>2</sub>. Greenhouse Gas Emissions: 1990-2030. Office of Atmospheric Programs, Climate Change Division. U.S. Environmental Protection Agency, Washington. Disponible: [https://www.epa.gov/sites/production/files/2016-05/documents/epa\\_global\\_nonco2\\_projections\\_dec2012.pdf](https://www.epa.gov/sites/production/files/2016-05/documents/epa_global_nonco2_projections_dec2012.pdf) (Accedido el 11 de marzo de 2019).

Faraldos, M., Goberna, C. 2012. Técnicas de análisis y caracterización de materiales. 2 edn. Consejo Superior de Investigaciones Científicas. Madrid.

Fiore, A. M., Naik, V., Leibensperger, E. M. 2015. Air quality and climate connections. *Journal of the Air and Waste Management Association*. 65, 645–685.

Garcilaso, V., Barrientos, J., Bobadilla, L. F., Laguna, O. H., Boutonnet, M., Centeno, M. A., Odriozola, J. A. 2019. Promoting effect of CeO<sub>2</sub>, ZrO<sub>2</sub> and Ce/Zr mixed oxides on Co/γ-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> catalyst for Fischer-Tropsch synthesis. *Renewable Energy*. 132, 1141–1150.

Gas Natural. 2002. El recorrido de la energía. Dirección general de industria, energía y minas, Madrid. <https://www.fenercom.com/pdf/aula/recorrido-de-la-energia-gas-natural.pdf> (Accedido el 16 de mayo de 2019)

Grzybek, G., Wójcik, S., Legutko, P., Gryboś, J., Indyka, P., Leszczyński, B., Kotarba, A. Sojka, Z. 2017. Thermal stability and repartition of potassium promoter between the support and active phase in the K-CO<sub>2</sub>.6Zn<sub>0.4</sub>O<sub>4</sub>/α-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> catalyst for N<sub>2</sub>O decomposition: Crucial role of activation temperature on catalytic performance. *Applied Catalysis B: Environmental*. 205, 597–604.

GMI. 2019. Las emisiones globales de metano y oportunidades de mitigación. Global Methane Initiative. España. Disponible: [https://www.globalmethane.org/documents/GMI\\_Mitigation-Factsheet\\_Spanish.pdf](https://www.globalmethane.org/documents/GMI_Mitigation-Factsheet_Spanish.pdf) (Accedido el 18 de marzo de 2019).

Hurtado, P., Ordóñez, S., Sastre, H., Díez, F. V. 2004. Combustion of methane over palladium catalyst in the presence of inorganic compounds: Inhibition and deactivation phenomena. *Applied Catalysis B: Environmental*. 47, 85–93.

IPCC. 2013. Cambio Climático 2013. Grupo intergubernamental de expertos sobre el cambio climático. Disponible: [http://www.climatechange2013.org/images/report/WG1AR5\\_Summary\\_Volume\\_FINAL\\_SPANISH.pdf](http://www.climatechange2013.org/images/report/WG1AR5_Summary_Volume_FINAL_SPANISH.pdf) (Accedido el 28 de marzo de 2019).

IVECO. 2018. Diferencia entre GNL y GNC y usos. IVECO, Área de prensa España. [https://www.iveco.com/spain/sala-de-prensa/noticias/pages/iveco\\_gas4.aspx](https://www.iveco.com/spain/sala-de-prensa/noticias/pages/iveco_gas4.aspx) (Accedido el 7 de abril de 2019).

Jahirul, M. I., Masjuki, H. H., Saidur, R., Kalam, M. A., Jayed, M. H., Wazed, M. A. 2010. Comparative engine performance and emission analysis of CNG and gasoline in a retrofitted car engine. *Applied Thermal Engineering*. 30, 2219–2226.

Khan, M. I., Yasmin, T., Shakoor, A. 2015. Technical overview of compressed natural gas (CNG) as a transportation fuel. *Renewable and Sustainable Energy Reviews*. 51, 785–797.

Lamsal, L. N., Martin, R. V., Parrish, D. D., Krotkov, N. A. 2013. Scaling relationship for NO<sub>2</sub> pollution and urban population size: A satellite perspective. *Environmental Science and Technology*. 47, 7855–7861.

Leibensperger, E.M., Mickley, L.J., Jacob, D.J., Barrett, S. R.H. 2011. Intercontinental influence of NO<sub>x</sub> and CO emissions on particulate matter air quality. *Atmospheric Environment*. 45, 3318-3324.

Liu, C. J., Yu, K., Zhang, Y. P., Zhu, X., He, F., Eliasson, B. 2003. Remarkable improvement in the activity and stability of Pd/HZSM-5 catalyst for methane combustion. *Catalysis Communications*. 4, 303–307.

May, W. 2008. Climatic changes associated with a global “2°C-stabilization” scenario simulated by the ECHAM5/ MPI-OM coupled climate model. *Climate Dynamics*. 31, 283–313.

Meléndez, C. O., Camacho, A. A. 2009. Espectrometría de fluorescencia de rayos X. *Aventuras del pensamiento*.

Moretti, E., Storaro, L., Talon, A., Chitsazan, S., Garbarino, G., Busca, G., Finocchio, E. 2015. Ceria-zirconia based catalysts for ethanol steam reforming. *Fuel*. 153, 166–175.

Nakagawa, F., Tsunogai, U., Komatsu, D. D., Yamada, K., Yoshida, N., Moriizumi, J., Ikebe, Y. 2005. Automobile exhaust as a source of <sup>13</sup>C- and D-enriched atmospheric methane in urban areas. *Organic Geochemistry*. 36, 727–738.

NGVJournal. 2014. Estadísticas mundiales de GNV. Natural Gas & Other Clean Fuels for All Applications. <http://www.ngvjournals.com/worldwide-ngv-statistics/> (Accedido el 1 de abril de 2019).

Patella, V., Florio, G., Magliacane, D., Giuliano, A., Crivellaro, M. A., Di Bartolomeo, D., Zollo, A. 2018. Urban air pollution and climate change: “The Decalogue: Allergy Safe Tree” for allergic and respiratory diseases care. *Clinical and Molecular Allergy*. 16, 1–11.

Plan de aire. 2013. Plan nacional de calidad del aire y protección de la atmósfera 2013-2016. Dirección General de Calidad y Evaluación Ambiental y Medio Natural. España. Pp. 11-13.

- Popa, M. E., Vollmer, M. K., Jordan, A., Brand, W. A., Pathirana, S. L., Rothe, M., Röckmann, T. (2014). Vehicle emissions of greenhouse gases and related tracers from a tunnel study: CO:CO<sub>2</sub>, N<sub>2</sub>O:CO<sub>2</sub>, CH<sub>4</sub>:CO<sub>2</sub>, O<sub>2</sub>:CO<sub>2</sub> ratios, and the stable isotopes <sup>13</sup>C and <sup>18</sup>O in CO<sub>2</sub> and CO. *Atmospheric Chemistry and Physics*. 14, 2105–2123.
- Prati, M. V., Mariani, A., Torbati, R., Unich, A., Costagliola, M. A., Morrone, B. 2011. Emissions and Combustion Behavior of a Bi-Fuel Gasoline and Natural Gas Spark Ignition Engine. *SAE International Journal of Fuels and Lubricants*. 4, 328–338.
- Puliyalil, H., Lašič Jurković, D., Dasireddy, V. D. B. C., Likozar, B. 2018. A review of plasma-assisted catalytic conversion of gaseous carbon dioxide and methane into value-added platform chemicals and fuels. *RSC Advances*. 8, 27481–27508.
- Setiawan, A., Kennedy, E. M., Dlugogorski, B. Z., Adesina, A. A., Stockenhuber, M. 2015. The stability of Co<sub>3</sub>O<sub>4</sub>, Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, Au/Co<sub>3</sub>O<sub>4</sub> and Au/Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> catalysts in the catalytic combustion of lean methane mixtures in the presence of water. *Catalysis Today*. 258, 276–283.
- Sharma, N., Sharma, P. 2018. Sustainable Biotechnology- Enzymatic Resources of Renewable Energy. *Sustainable Biotechnology- Enzymatic Resources of Renewable Energy*.
- Solomon, S., Qin, D., Manning, M., Chen, Z., Marquis M., Averyt, K.B., Tignor, M., Miller, H.L., (Eds.). 2007. *Climate change 2007: the physical science basis*. Cambridge, pp. 996.
- Thoda, O., Xanthopoulou, G., Vekinis, G., Chroneos, A. 2018. Review of Recent Studies on Solution Combustion Synthesis of Nanostructured Catalysts. *Advanced Engineering Materials*. 20, 1–30.
- Thompson, R. L., Nisbet, E. G., Pisso, I., Stohl, A., Blake, D., Dlugokencky, E. J., Helming, D., White, J. W. C. 2018. Variability in Atmospheric Methane From Fossil Fuel and Microbial Sources Over the Last Three Decades. *Geophysical Research Letters*. 45, 11.499-11.508.
- Tian, Z. Y., Tchoua Ngamou, P. H., Vannier, V., Kohse-Höinghaus, K., Bahlawane, N. 2012. Catalytic oxidation of VOCs over mixed Co-Mn oxides. *Applied Catalysis B: Environmental*. 117–118, 125–134.
- Wang, X., Liu, Y., Zhang, T., Luo, Y., Lan, Z., Zhang, K., Zuo, J., Jiang, L., Wang, R. 2017. Geometrical-Site-Dependent Catalytic Activity of Ordered Mesoporous Co-Based Spinel for Benzene Oxidation: In Situ DRIFTS Study Coupled with Raman and XAFS Spectroscopy. *ACS Catalysis*. 7, 1626–1636.
- Wolf, T., Martinez, G. S., Cheong, H. K., Williams, E., Menne, B. 2014. Protecting health from climate change in the WHO European region. *International Journal of Environmental Research and Public Health*. 11, 6265–6280.
- Yao, L., Zhang, L., Liu, Y., Tian, L., Xu, J., Liu, T., Liu, D., Wang, C. 2016. MnCo<sub>2</sub>O<sub>4</sub> and CoMn<sub>2</sub>O<sub>4</sub> octahedral nanocrystals synthesized: Via a one-step co-precipitation process and their catalytic properties in benzyl alcohol oxidation. *CrystEngComm*. 18, 8887–8897.
- Yeh, S. 2007. An empirical analysis on the adoption of alternative fuel vehicles: The case of natural gas vehicles. *Energy Policy*. 35, 5865–5875.

Zasada, F., Janas, J., Piskorz, W., Gorczyńska, M., Sojka, Z. 2017. Total Oxidation of Lean Methane over Cobalt Spinel Nanocubes Controlled by the Self-Adjusted Redox State of the Catalyst: Experimental and Theoretical Account for Interplay between the Langmuir-Hinshelwood and Mars-Van Krevelen Mechanisms. *ACS Catalysis*. 7, 2853–2867.

Zasada, F., Piskorz, W., Janas, J., Gryboś, J., Indyka, P., Sojka, Z. 2015. Reactive Oxygen Species on the (100) Facet of Cobalt Spinel Nanocatalyst and their Relevance in  $^{16}\text{O}_2/^{18}\text{O}_2$  Isotopic Exchange, de  $\text{N}_2\text{O}$ , and de  $\text{CH}_4$  Processes—A Theoretica. *ACS Catalysis*. 5, 6879–6892.