

Trabajo Fin de Grado

Grado en Ingeniería Química

**Influencia de la adición de modificadores
sobre el catalizador modelo
10Ni10Na₂CO₃/Al₂O₃ para el almacenamiento
de CO₂ y metanación en ciclos.**

Autor/a:
Isabel Martínez Román

Director/a:
Beñat Pereda Ayo
José Antonio González Marcos

ÍNDICE

1.	INTRODUCCIÓN	1
1.1.	ACUERDO DE PARÍS	1
1.2.	ESTRATEGIAS	2
1.2.1.	Captura y secuestro de CO ₂	2
1.2.2.	Captura y utilización de CO ₂	2
1.3.	REACCIÓN DE SABATIER	2
1.3.1.	Catalizadores de función dual	5
2.	OBJETIVOS.....	8
3.	PROCEDIMIENTO EXPERIMENTAL.....	9
3.1.	PREPARACIÓN DE CATALIZADORES DE FUNCIÓN DUAL	9
3.2.	CARACTERIZACIÓN DE CATALIZADORES.....	9
3.2.1.	Adsorción física de gases	9
3.2.2.	Difracción de rayos X (XRD)	12
3.2.3.	Quimisorción de H ₂	13
3.2.4.	Microscopía electrónica de transmisión (TEM).....	14
3.2.5.	Desorción a temperatura programada (CO ₂ -TPD).....	15
3.2.6.	Reducción a temperatura programada (H ₂ -TPR) y reducción a temperatura programada en la superficie (TPSR)	15
3.3.	EQUPO DE REACCIÓN.....	16
3.3.1	Sistema de alimentación.....	16
3.3.2.	Sistema de reacción	16
3.3.3.	Sistema de análisis	17
3.3.4.	Reacción	17
4.	RESULTADOS Y DISCUSIÓN.....	19
4.1.	CARACTERIZACIÓN DE CATALIZADORES.....	19
4.1.1.	Propiedades texturales.....	19
4.1.2.	Dispersión metálica	22
4.1.3.	Experimentos a temperatura programada.....	23
4.2.	ACTIVIDAD CATALÍTICA.....	27
4.3.	ENSAYOS DE ESTABILIDAD.....	30
5.	RESUMEN Y CONCLUSIONES	33
5.1.	RESUMEN.....	33
5.2.	CONCLUSIONES	33
5.3.	LINEAS FUTURAS	34

6. NOMENCLATURA	35
6.1. ABREVIATURAS	35
6.2. VARIABLES Y CONSTANTES FÍSICAS.....	35
6.3. SÍMBOLOS GRIEGOS	36
7. BIBLIOGRAFÍA.....	38

1. INTRODUCCIÓN

El cambio climático es uno de los problemas más importantes que afecta al planeta en la actualidad. Sus manifestaciones amenazan la estabilidad de las sociedades así como los ecosistemas, tanto naturales como artificiales. El aumento de la temperatura ambiente y los cambios en los procesos vinculados, están directamente relacionados con el incremento de las concentraciones de gases de efecto invernadero (GEI) en la atmósfera (Grüne y cols., 2011). Si no se detiene el incremento de la temperatura del planeta, aproximadamente un 25% de las especies vegetales y animales se enfrentarán a un gran riesgo de extinción, lo que provocará impactos irreversibles.

Entre los efectos negativos provenientes del cambio climático, que pondrán en peligro a millones de personas, cabe mencionar: la subida del nivel del mar, las sequías, las fuertes lluvias, las olas de calor y los grandes incendios o inundaciones. Una de las principales razones de estos efectos es la emisión de carbono en la atmósfera que se deriva, principalmente, de la quema de combustibles fósiles para la producción de energía y de la deforestación. Debido a estas emisiones, la atmósfera está siendo gravemente contaminada y, además, muchos desastres ocurren de manera rutinaria (Nema y cols., 2012).

Las emisiones de gases de efecto invernadero provenientes de actividades antropogénicas, especialmente de la combustión de combustibles fósiles, seguirán siendo un problema mundial crítico, ya que los combustibles fósiles continúan siendo la principal fuente de energía, dando como resultado el aumento de los niveles de dióxido de carbono en la atmósfera (Zheng y cols., 2016). Mientras tanto, las energías renovables se ponen en práctica lentamente, se hace evidente la necesidad de implementar tecnologías que reduzcan las emisiones de CO₂ para evitar una crisis de energía y medio ambiente en tanto se desarrollan fuentes de energía de combustibles no fósiles, creando un sistema de energía sostenible para el futuro (Wang y cols., 2018).

Entre los esfuerzos que se están realizando para reemplazar los combustibles fósiles convencionales por fuentes de energía renovables, cabe destacar el desafío que implica equilibrar la producción de electricidad y/o almacenar el exceso de energía renovable producida (Meylan y cols., 2016).

1.1. ACUERDO DE PARÍS

La Comisión Europea (CE) presentó en 2018 una estrategia contra el cambio climático a largo plazo, una hoja de ruta que propone que la Unión Europea (UE) reduzca emisiones contaminantes en un 80 % para 2050 y se convierta en una economía "neutra" en carbono, en sintonía con el Acuerdo de París (2015). Además, Bruselas propone aplicar impuestos ecológicos y llama a preservar la biomasa, de forma que las explotaciones agrícolas y bosques sirvan para alimentar a la población, para adsorber CO₂ y para producir energía (biogás).

La CE reconoce que en 2050 la economía seguirá dependiendo en parte del gas y que siempre habrá sectores que emitan CO₂, como el agrícola o el industrial. Por ello, propone compensarlo empleando el hidrógeno o la biomasa como fuentes de energía en procesos productivos o a través de la captura y almacenamiento de CO₂. También propone generalizar sistemas de calefacción y refrigeración sostenibles, consiguiendo así la eficiencia energética en los edificios, consumidores del 40% de la energía; y, que las ciudades, donde se acumula el 75 % de la población europea, deberán estar a la vanguardia y apostar por el transporte público sostenible, el carril bici, los sistemas para compartir vehículo o el reparto de mercancía por drones (EFEverde, 2018).

1.2. ESTRATEGIAS

Con el objetivo de reducir la contaminación ambiental, es posible destacar dos soluciones principales: i) la captura y el secuestro de CO₂ y ii) la captura y la utilización de CO₂.

1.2.1. Captura y secuestro de CO₂

La captura y el secuestro de dióxido de carbono (CCS), constituye un proceso basado en la separación del CO₂ emitido por la industria y fuentes relacionadas con la energía, su transporte a un lugar de almacenamiento y su aislamiento de la atmósfera a largo plazo. El método más empleado para el transporte son los gasoductos y existen tres lugares principales de almacenamiento geológico: yacimientos de petróleo y gas, formaciones salinas profundas y capas de carbón inexplotables (Davidson y cols., 2005).

Este tipo de tecnología es bastante costosa y energéticamente insostenible (Evans y cols., 2012), a pesar de ello, es muy estudiada para la reducción de las emisiones atmosféricas de CO₂ generadas por actividades humanas (Davidson y cols., 2005).

1.2.2. Captura y utilización de CO₂

La captura y la utilización de dióxido de carbono (CCU) es, obviamente, más consistente con el principio de cerrar los ciclos de materiales (principio fundamental de la ecología industrial) que la captura de carbono y secuestro (CCS) (Meylan y cols., 2015). La captura y la utilización de dióxido de carbono contribuye a reducir la concentración de dicho contaminante en la atmósfera, en lugar de emitirlo como residuo, además, agrega valor al carbono capturado y puede sustituir parcialmente las reservas fósiles (Goepfert, 2012).

La utilización química del CO₂ es un desafío dada la estabilidad de la molécula. Por lo general, se necesitan co-reactivos ricos en energía como el hidrógeno. La energía primaria utilizada para la producción de estas moléculas debe ser renovable para garantizar la sostenibilidad de todo el proceso. Del mismo modo, se debe tener en cuenta la disponibilidad de ciertos recursos críticos, en particular el agua y los metales. Por lo tanto, la CCU debe evaluarse en detalle y considerarse como parte de un proceso integrado, desde la captura de CO₂ hasta la transformación final (Meylan y cols., 2015).

La variedad de productos que se pueden sintetizar a partir de CO₂ es particularmente prometedora, dada la alta gama de estrategias concebibles. Además, entre las ventajas significativas que presenta esta tecnología, se puede destacar no solo que se consiguen reducir las emisiones de CO₂ a la atmósfera, sino también que se mejora la eficacia de las energías renovables mediante la formación de vectores energéticos tales como el metano (CH₄), el metanol (CH₃OH) o el dimetiléter (DME). Siendo la opción más favorable termodinámicamente la conversión de CO₂ a CH₄, por lo que será el proceso estudiado a lo largo de este Trabajo Fin de Grado; otra de las ventajas que presenta, es la flexibilidad operativa, ya que el excedente de energía producida puede ser almacenada y utilizada en épocas de escasez (Walker y cols., 2017).

1.3. REACCIÓN DE SABATIER

La reacción de metanación, también conocida como reacción de Sabatier, fue estudiada por primera vez por los químicos franceses Sabatier y Senderens (Sabatier y Senderens, 1902).

Es una reacción reversible y exotérmica que procede catalíticamente a bajas temperaturas y donde el H_2 reacciona con los óxidos de carbono (CO y CO_2) para producir metano.



El mecanismo de reacción por el que transcurre la metanación consta de 11 reacciones probables; a pesar de ello, únicamente tres juegan un papel importante: la reacción metanación de CO (Ecuación 2), la reacción reverse water-gas shift (Ecuación 3) y la reacción de Sabatier (Ecuación 1) (Dace y cols., 2015).



La reacción general (1) se ve favorecida a bajas temperaturas pero, debido a limitaciones cinéticas, es necesario el empleo de un catalizador (Brooks y cols., 2007). En la Figura 1 (a) se muestra la fracción del producto en equilibrio para la metanación de CO_2 calculada a 1 atm. Teóricamente, la ventana operativa óptima para la metanación de CO_2 es a bajas temperaturas, donde la conversión de CO_2 y la selectividad de CH_4 pueden alcanzar cerca del 100%. Sin embargo, la velocidad de reacción aumenta con la temperatura. Incrementar la temperatura por encima de los 500 °C es favorable para la reacción de RWGS (Ecuación 3) y, por lo tanto, la reacción no se investiga por encima de 500-600 °C. De acuerdo con el principio de Le Châtelier, la metanación del CO_2 se favorece a presiones elevadas. El efecto de la presión sobre la conversión de equilibrio de CO_2 se muestra en la Figura 1(b) (Stangeland y cols., 2017).

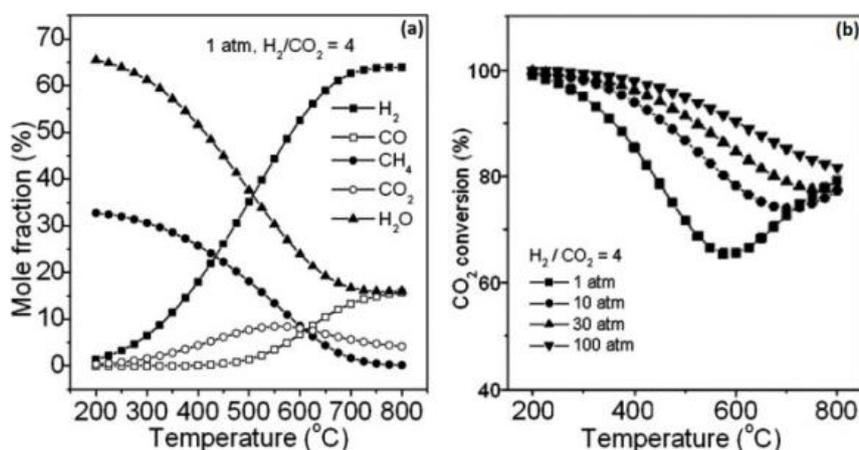


Figura 1.-(a) Fracción del producto en equilibrio para la metanación de CO_2 ; (b) Efecto de la presión sobre la conversión de equilibrio a diferentes temperaturas (Stangeland y cols., 2017).

La reacción de Sabatier muestra que la relación H_2/CO_2 óptima atendiendo a la estequiometría es de 4/1, es decir, para convertir 1 mol de CO_2 , se emplean 4 moles de H_2 . Esto, se ha podido comprobar en diversos estudios tales como el de Zheng y cols. o el de Duyar y cols., aunque existen diversas relaciones que mejoran la actividad de la reacción. El tiempo espacial depende del sistema de metanación CO/CO_2 y sus valores se encuentran entre 4000 y 20000 h^{-1} . Generalmente, en el laboratorio, se emplean corrientes diluidas de CO_2 y H_2 mediante gases portadores, como el argón o el nitrógeno. Mientras que, a nivel industrial, se emplean gases de escape como fuente de CO_2 , lo que provoca que existan trazas de SO_2 , H_2O , NO_2 u O_2 que pueden perjudicar y contaminar el proceso, envenenando el catalizador y disminuyendo así la conversión de CO_2 (Lazdans y cols., 2016).

La reacción de Sabatier juega un papel importante en la tecnología energía a gas (PtG), la cual permite almacenar energía eléctrica sobrante en un medio químico (Müller y cols., 2013) y podría desempeñar un papel importante en el futuro sistema energético. Es el proceso mediante el cual la energía eléctrica renovable puede transformarse en metano almacenable mediante electrólisis y posterior metanación tal y como se muestra en la Figura (2) (Götz y cols., 2016). En este proceso, se produce hidrógeno a partir de energía renovable excedentaria, y a partir de este, GNS (gas natural sintético), que se inyecta directamente en la red de transporte y distribución de gas para ser utilizado cuando exista demanda (Schiebahn y cols., 2015). Producir GNS tiene varios beneficios, amplifica los usos finales de la energía almacenada, permitiendo mejores eficiencias durante la reconversión a electricidad por lo que se evitan las medidas de seguridad y los costos de transporte asociados con el vector hidrógeno.

El primer paso del proceso PtG es la generación de hidrógeno a partir de electricidad excedente renovable, teniendo en cuenta los problemas de seguridad que presentan el transporte y el almacenamiento del H_2 . El segundo paso es normalmente necesario para producir metano *in situ* empleando el H_2 generado y CO_2 de una fuente renovable (Veselovskaya y cols., 2018).

La fuente de CO_2 puede provenir de orígenes fósiles, biogénicos o atmosféricos. En el primer caso, el carbón fósil será necesariamente emitido como CO_2 al final del ciclo del metano. Valorizar el CO_2 proveniente de recursos fósiles podría tener sentido, al menos durante un periodo de transición, ya que permite múltiples usos del carbón fósil antes de su emisión final; lo que resulta en ahorros significativos de emisiones. Esto significa, que el empleo de la tecnología PtG contribuirá a la disminución de las emisiones de GEI (Meylan y cols., 2017).

La producción de GNS a partir de fuentes biogénicas e hidrógeno renovable ha sido demostrada a escala industrial por la compañía de motor de Audi e-gas en Wertle (Alemania), la cual emplea CO_2 concentrado obtenido en una planta de biogás situada en las inmediaciones (Götz y cols., 2016).

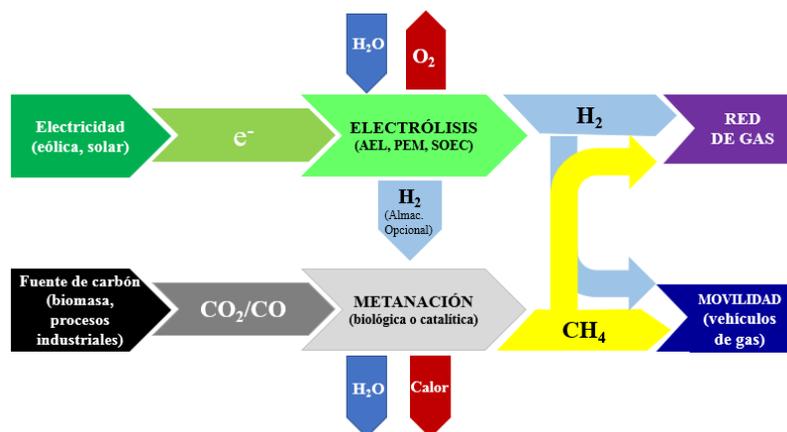


Figura 2.- Ejemplo de una cadena power-to-gas.

Entre los catalizadores empleados para llevar a cabo este proceso, destacan los metales de transición como el Ru, Pd, Pt, Rh, Ni y Co siendo el Ru, el Rh y el Ni con los que se obtienen mejores resultados. Además, el Ni destaca frente a los demás debido a su menor coste y alta actividad, aunque se oxida fácilmente y requiere de altas temperaturas para reducirse por lo que su uso está limitado a atmósferas libres de oxígeno (Mork y cols., 2010).

Las propiedades de los soportes pueden influir en la actividad catalítica de los metales debido al tamaño y el volumen del poro, a la superficie química y a las interacciones entre el metal y el soporte. Los más empleados para la metanación del CO_2 son la Al_2O_3 , SiO_2 , ZrO_2 , TiO_2 , CeO_2 y las zeolitas entre los que destaca el empleo de la alúmina debido a su bajo coste y gran disponibilidad (Mihet y Lazar, 2018).

En los catalizadores de níquel y alúmina existe una gran interacción entre el Ni y el soporte que da como resultado la formación de aluminatos de níquel, que son difíciles de reducir (Moghaddan y cols., 2018). Una de las soluciones más factibles para resolver este problema, consiguiendo reducir eficientemente el CO_2 a CH_4 con la menor selectividad hacia CO, es modificar los catalizadores de níquel para producir un catalizador resistente contra la desactivación (Lu y cols., 2016). Para ello, se puede emplear un segundo metal con el que poder mejorar la dispersión del Ni y, por lo tanto, aumentar la capacidad de adsorción de H_2 (Milhet y Lazar, 2018). La combinación del catalizador de níquel con otros óxidos de metales de transición y otros promotores, es decir, el empleo de catalizadores de función dual, es muy efectiva en otras reacciones como la oxidación catalítica o el reformado con vapor (Wan Abu Bakar y cols., 2015).

A pesar de todas sus ventajas, esta tecnología, presenta dos inconvenientes principales: una eficiencia baja y altos costos de equipamiento. Una de las opciones para evitar la obtención de CO_2 puro, es combinar el proceso de PtG con un proceso de combustión, en el que el comburente es oxígeno puro en lugar del aire; otra opción puede consistir en la incorporación de un elemento de almacenamiento al catalizador y trabajando en condiciones cíclicas de captura de CO_2 y almacenamiento empleando para ello dos reactores en paralelo.

1.3.1. Catalizadores de función dual

Recientemente, se ha publicado por primera vez en la literatura científica, el uso de formulaciones novedosas para la metanación de CO_2 de corrientes diluidas sin la necesidad de una etapa previa de secuestro. Estos materiales denominados de función dual (DFM) crean un balance favorable para los sistemas de captura de CO_2 y ofrecen una alternativa única al almacenamiento de energía renovable produciendo GNS directamente de la corriente de gas de combustión industrial (CO_2 diluido), a medida que elimina el requerimiento de energía, la corrosión y los problemas de transporte asociados con la CCS (Duyar y cols., 2015).

Los DFM contienen un metal alcalino o alcalinotérreo que actúa como adsorbente, así como un metal noble que asiste la reacción como componente catalítico soportado sobre un portador de área superficial alta permitiendo, de este modo, la regeneración del adsorbente y la captura de CO_2 para la conversión de este a combustible (metano) sin necesidad de consumir energía térmica (Sun y cols., 2019). Esto es debido a que cuando el catalizador de función dual está saturado con CO_2 y se inyecta H_2 , se produce un fenómeno de *spillover*, tal y como se muestra en la Figura (3), que lleva el CO_2 quimisorbido a los centros catalíticos del metal noble, donde se produce la metanación.

El requerimiento de energía de este proceso, se limita a obtener H_2 producido mediante electrolisis, a partir de electricidad de origen renovable (eólica, solar...), para producir gas natural sintético; por lo que el proceso de captura de CO_2 , la conversión a CH_4 y el uso posterior del combustible se aproxima a un ciclo de CO_2 neutro (Duyar y cols., 2015).

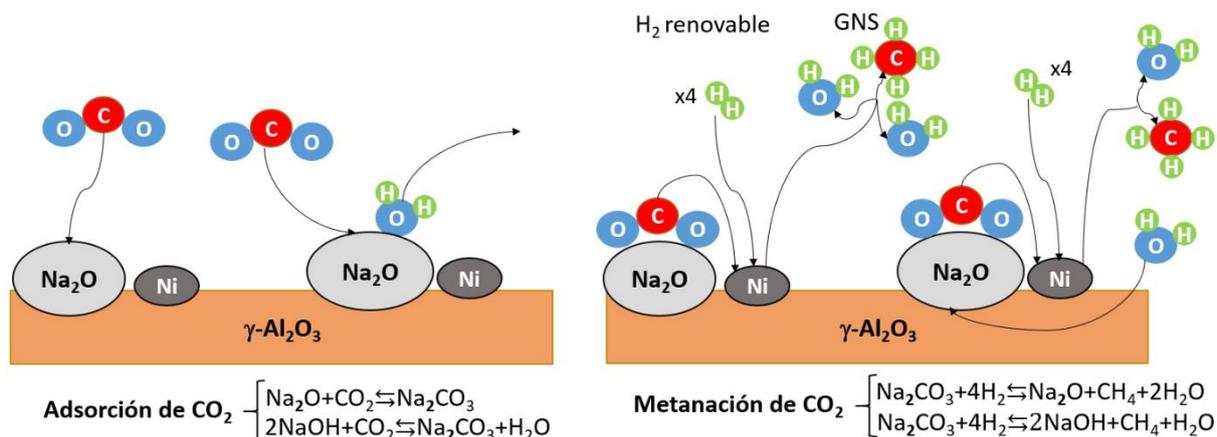


Figura 3.- Esquema del fenómeno *spillover* para un catalizador de función dual en ciclos de adsorción y metanación de CO₂.

El grupo de Farrauto ha sido pionero en el desarrollo de DFM para el almacenamiento de CO₂ y la hidrogenación de CH₄. Sus trabajos se basan en el empleo del rutenio como metal noble para llevar a cabo la metanación y como adsorbente el CaO (Duyar y cols., 2015). Posteriormente, se propusieron el K₂CO₃ y el Na₂CO₃ como materiales adsorbentes alternativos (Duyar y cols., 2016), que en última instancia aumentaron la capacidad de metanación con respecto al CaO, siendo el Na₂CO₃ el adsorbente más efectivo.

Estudios previos llevados a cabo por el grupo de investigación universitario TQSA (Departamento de Ingeniería química UPV/EHU, Leioa) han concluido que la composición más efectiva de los catalizadores de función dual basados en Ni es de un 10% de níquel soportado en alúmina con un 10% de Na₂CO₃ que actuará como adsorbente.

En este TFG se van a introducir ocho promotores: Ca, Ce, Co, Fe, La, Mn, Ru y Pd para mejorar la actividad catalítica de los DFM basados en 10%Ni-10% Na₂CO₃/Al₂O₃; para evaluar la influencia de estos promotores, se van a caracterizar y a analizar los resultados obtenidos al llevar a cabo la reacción de metanación de CO₂ trabajando en ciclos.

La elección de estos promotores se debe a que existen varios estudios que prueban sus adecuadas características para la metanación del CO₂. El Ca muestra una de las actividades más altas entre los catalizadores analizados por los autores para la metanación de CO₂, mejora la conductividad iónica y aumenta la conversión de CO₂. Además, es abundante y barato (Takano y cols., 2015).

El Ce mejora la estabilidad térmica de la alúmina, favorece la dispersión del níquel en el soporte y cambia las propiedades del Ni metálico gracias a la fuerte interacción producida entre los metales (Zhang y cols., 2015). Asimismo, aumenta la resistencia a la deposición del coque y gracias a la transferencia de electrones entre Ce³⁺ y Ce⁴⁺ puede adsorber y emitir O₂ (Zhou y cols., 2014). De acuerdo con estas conclusiones, es un buen candidato como promotor.

El hierro aumenta la estabilidad y promueve la disminución de la formación de coque en metales basados en Ni; por otro lado, el Co es capaz de mejorar la capacidad de quimisorción del H₂, aumentar la actividad catalítica, la estabilidad y reducir el tamaño de partícula (Liu y cols., 2018).

El La también presenta una buena dispersión y es capaz de disminuir el diámetro de los poros. Tanto el La como el Fe presentan una alta superficie específica. Con estos tres elementos (Fe, Co y La), se obtienen altas conversiones a temperaturas cercanas a 350 °C (Moghaddam y cols., 2018).

El rutenio aumenta la reducibilidad del precursor NiO y la dispersión del níquel metálico resultante debido al efecto sinérgico producido entre los dos metales (Liu y cols., 2018). La transferencia de electrones entre el níquel y el rutenio aporta una mayor estabilidad al catalizador. Igualmente, es capaz de suprimir la sinterización, evitar la deposición de coque y puede alcanzar un 100% de selectividad de metano y un 84% de conversión de CO₂ a 380 °C (Wang y cols., 2018).

El paladio al igual que el rutenio es un metal de transición y ambos son conocidos por presentar actividades y selectividades altas, pero debido a su alto coste y su limitada disponibilidad sus aplicaciones están restringidas. Por ello, una alternativa efectiva es el Mn que disminuye la formación de coque y tiene un menor coste debido a su mayor abundancia en la naturaleza (Wan Abu Barkar y cols., 2015).

2. OBJETIVOS

El objetivo principal de este Trabajo Fin de Grado, es analizar la influencia de la adición de ocho promotores diferentes a catalizadores de función dual basados en 10%Ni-10%Na/Al₂O₃ en el proceso de adsorción/metanación de CO₂.

Para la consecución de este objetivo principal se van a llevar a cabo los siguientes objetivos secundarios:

- Realizar la síntesis y la caracterización de la muestra de 10%Ni-10% Na/Al₂O₃ obtenida mediante el método de impregnación húmeda.
- Realizar la síntesis y la caracterización de los catalizadores de función dual con los diferentes promotores (Ca, Ce, Co, Fe, La, Mn, Pd y Ru).
- Analizar la influencia de los diversos promotores en las propiedades fisicoquímicas del catalizador.
- Evaluar la evolución de los reactivos y productos, es decir, CO₂, CO, H₂O y CH₄ durante los ciclos de almacenamiento e hidrogenación de CO₂, así como, el comportamiento catalítico de los catalizadores sintetizados.
- Estudiar la estabilidad catalítica en ciclos de larga duración tanto en ausencia como en presencia de O₂ en la etapa de adsorción.
- Determinar el promotor con el que se obtienen los valores óptimos para llevar a cabo la metanación de CO₂ en ciclos de adsorción/metanación.

3. PROCEDIMIENTO EXPERIMENTAL

En esta sección, se van a especificar los métodos de preparación y caracterización de catalizadores empleados para llevar a cabo los estudios realizados. También se explicarán el funcionamiento del equipo de reacción empleado, así como las condiciones de reacción.

3.1. PREPARACIÓN DE CATALIZADORES DE FUNCIÓN DUAL

Los materiales de función dual se han preparado mediante el método de impregnación húmeda. El procedimiento llevado a cabo en el rotavapor para la impregnación húmeda de todos los catalizadores es el siguiente:

1. Se ha desgasificado la muestra de Al_2O_3 tamizada entre 0,3 y 0,5 mm durante 1 hora en el rotavapor con el objetivo de promover una mayor dispersión dentro de los poros del soporte. Para ello, se fija el matraz con la muestra, de manera que el conducto de vapor quede en su interior.
2. Se abre el sistema de vacío, el flujo de refrigerante, así como el sistema de calefacción y se procede a la impregnación de la cantidad apropiada de Na_2CO_3 sobre la muestra, que se introduce lentamente por la parte superior del conducto de evaporación para conseguir una adecuada homogeneización.
3. El proceso finaliza cuando se ha evaporado todo el disolvente.

Todas las muestras se han secado a 120 °C durante toda la noche, posteriormente se han calcinado en aire a 400 °C para conseguir la descomposición de la sal precursora, realizando para ello una rampa de 1 °C/min.

A continuación, se incorporan el níquel y los promotores y para ello, se ha repetido el procedimiento anterior, pero en lugar de impregnar de la cantidad apropiada de Na_2CO_3 sobre la muestra, se han incorporado tanto el níquel como los diferentes modificadores, es decir, Ca, Ce, Co, Fe, La, Mn, Pd y Ru, en cada caso.

Finalmente, todas las muestras se han secado a 120 °C durante la noche y se han calcinado en aire a 400 °C con una rampa de 1 °C/min para conseguir el catalizador de función dual deseado.

3.2. CARACTERIZACIÓN DE CATALIZADORES

A continuación, se va a explicar detalladamente el fundamento teórico, el equipo y el procedimiento experimental de las técnicas de caracterización empleadas entre las que se encuentran la adsorción física de gases, la difracción de rayos X (XRD), la quimisorción de H_2 , la microscopía electrónica de transmisión (TEM), la desorción a temperatura programada (CO_2 -TPD), la reducción a temperatura programada (H_2 -TPR) y la reducción a temperatura programada en la superficie (TPSR). Estas técnicas aportan información sobre las propiedades fisicoquímicas más relevantes de los catalizadores.

3.2.1. Adsorción física de gases

Los análisis de adsorción física de gases, también denominados, análisis de fisorción, sirven para determinar la capacidad de adsorción o la superficie específica de cualquier sólido poroso, así como el área superficial, el volumen de poro del catalizador e incluso el diámetro. Esta técnica de caracterización es un proceso no destructivo que se basa en la acumulación de un adsorbato en la superficie de un sólido provocada por las interacciones débiles de atracción que

se dan entre el gas adsorbido y la superficie del catalizador y se deben a las fuerzas de bajo contenido energético presentes (fuerzas Van der Waals).

El adsorbato más empleado, para la determinación de áreas superficiales, es el nitrógeno por lo que estos análisis se han llevado a cabo en un analizador de gas automático a $-196\text{ }^{\circ}\text{C}$, es decir a la temperatura de ebullición del N_2 cuya área transversal en esas condiciones es de $0,162\text{ nm}^2$. A esta temperatura, las moléculas de nitrógeno forman una monocapa en la superficie del catalizador, dependiente del tamaño de la molécula. De esta manera, las moléculas se agrupan tan próximas como les sea posible.

Por lo tanto, una vez conocido el número de moléculas adsorbidas para formar la monocapa, es posible determinar el área superficial del sólido. Para determinar la cantidad de gas adsorbida en la superficie de la muestra, se representa la cantidad total adsorbida una vez alcanzado el equilibrio frente a la presión parcial del gas a adsorber a temperatura constante. Según el tipo de sólido poroso, se pueden distinguir seis tipos de isothermas de adsorción-desorción.

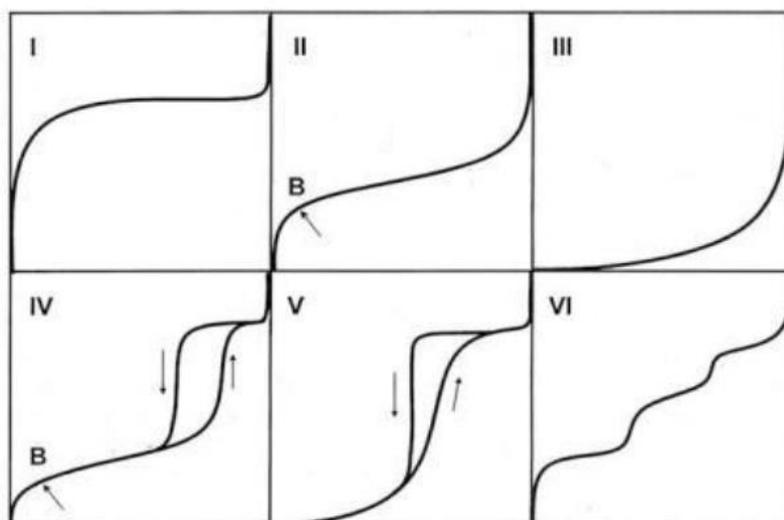


Figura 4.-Representación de las 6 isothermas según la IUPAC.

La isoterma tipo I es característica de sólidos microporosos y ocurre cuando la adsorción se produce a presiones relativas bajas. La isoterma tipo II es característica de sólidos macroporosos o no porosos. La isoterma tipo III ocurre cuando la interacción adsorbato/adsorbente es baja. La isoterma tipo IV es característica de sólidos mesoporosos, como la alúmina, y ocurre cuando se adsorbe mucha cantidad de gas a presiones relativas intermedias. La isoterma tipo V ocurre cuando las interacciones adsorbato/adsorbente son débiles pero, a diferencia de la isoterma tipo III, el tramo final no es asintótico. La isoterma tipo VI es poco común y ocurre cuando la superficie de los sólidos es uniforme y no porosa. La clasificación de los poros atendiendo a su diámetro se expone en la siguiente tabla:

Tabla 1.- Clasificación de los poros.

Tipo	Diámetro (nm)
Microporos	< 20
Mesoporos	20 – 50
Macroporos	50

En el caso que nos ocupa, las curvas corresponden al tipo IV. En este tipo de curva, la desorción del gas adsorbido en los poros de menor tamaño se ve afectada debido a los procesos de condensación capilar, que ocurren en el interior de los poros de sólidos mesoporosos. Es por ello que se produce el fenómeno conocido por histéresis, las curvas de adsorción y desorción no coinciden.

Para determinar el área superficial, el método más extendido es el ajuste que representa la ecuación BET, que se muestra en su forma linealizada a continuación:

$$\frac{P}{V_{ads} (P_0 - P)} = \frac{1}{V_m C} + \frac{C - 1}{V_m C} \frac{P}{P_0} \quad (4)$$

Donde:

P : presión (KPa).

P_0 : presión de saturación del adsorbato (KPa).

V_{ads} : volumen de gas adsorbido por unidad de masa en equilibrio (cm^3/g).

V_m : volumen del gas adsorbido en la monocapa (cm^3/g).

C : parámetro función de las entalpías de adsorción y desorción.

Los valores de V_m y C se pueden obtener a partir de la ecuación anterior, empleando valores de presiones relativas (P/P_0) entre 0,05 y 0,2 en la zona de la isoterma. Estos parámetros se pueden emplear para determinar la superficie específica a partir de la siguiente expresión:

$$S_{\text{BET}} = 10^{-18} \frac{V_m N_A}{m V_{mol}} A_m \quad (5)$$

Donde:

S_{BET} : superficie específica (m^2/g).

V_m : volumen del gas adsorbido en la monocapa (cm^3/g).

N_A : número de Avogadro.

m : masa de la muestra (g).

V_{mol} : volumen molar del adsorbato (cm^3/mol).

A_m : área de la sección transversal del adsorbato (nm^2).

Para determinar el volumen de poros y la distribución del tamaño de poro, en sólidos mesoporosos, el método más extendido es el BJH y está basado en la ecuación de Kelvin para la condensación capilar, que se aplica en el análisis de la histéresis:

$$r_p = \frac{2 \sigma \cos(\nu)}{R T \ln \left(\frac{P}{P_0} \right)} \cdot 10^3 + e \quad (6)$$

Donde:

r_p : radio del poro (Å).

σ : tensión superficial del adsorbato (N/m).

ν : ángulo de contacto entre la fase condensada y las paredes del sólido (Å).

T : temperatura (K).

R : constante de los gases ideales (J/mol K).

e : espesor de la capa adsorbida (Å).

3.2.1.1. Equipo y procedimiento experimental

El equipo empleado para realizar los análisis es el *Tristar II* de Micromeritics. En primer lugar, se preparan 0,23 g de catalizador en un reactor de cuarzo, teniendo en cuenta que las condiciones de operación óptimas del equipo están entre 20 y 50 m² y la alúmina tiene en torno a 200 m²/g de superficie específica. Antes de realizar el análisis, para eliminar la humedad y posibles impurezas presentes en la muestra, se la somete a un proceso de desgasificación a 300 °C durante 10 h. Tras la desgasificación, se procede a la obtención de la isoterma y al análisis de las propiedades texturales del catalizador, colocando los reactores en el equipo de fisisorción junto al nitrógeno líquido. La cantidad de nitrógeno adsorbido se determina de la diferencia entre el gas admitido y el requerido para llenar el espacio alrededor del adsorbente. Es posible analizar conjuntamente hasta un máximo de tres muestras diferentes.

3.2.2. Difracción de rayos X (XRD)

La difracción de rayos X (XRD) sirve para evaluar la estructura interna cristalina de los sólidos. Es la técnica más empleada para la identificación de especies cristalinas, determinación de estructuras cristalinas y grado de cristalinidad. Las especies cristalinas son sólidos homogéneos constituidos por unidades básicas, que se repiten en tres direcciones de manera regular e indefinida, situándose unas junto a otras.

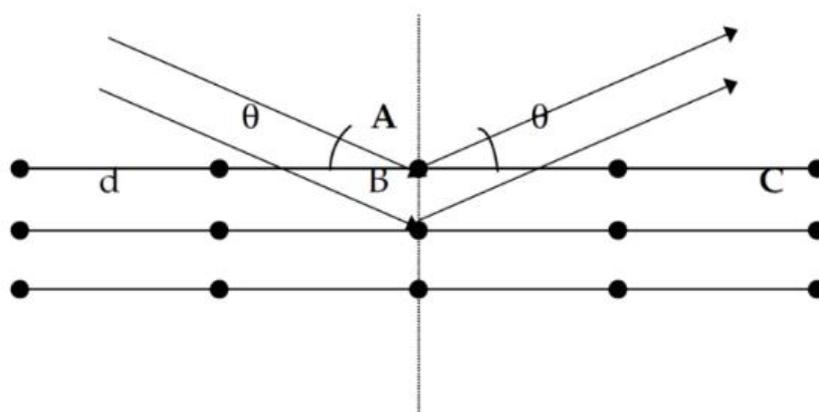


Figura 5.- Esquema de la difracción de rayos X.

Cuando el haz de rayos X, con una determinada longitud de onda, incide sobre la muestra, choca con la estructura cristalina dispersando los rayos de una determinada forma, tal y como se muestra en la Figura (5). Es decir, los rayos X, son difractados o reflejados en función de la estructura cristalina del material.

En la materia cristalina, los átomos se encuentran ordenados en el espacio formando planos cristalinos y los planos de una misma familia están separados entre sí en un valor constante. Cada familia de planos cristalinos difracta con un ángulo de incidencia concreto y, mediante la ley de Bragg que se muestra a continuación, es posible conocer el ángulo con el que difracta cada familia:

$$n\lambda = 2d \operatorname{sen} \theta \quad (7)$$

Donde:

n : múltiplo de la longitud de onda.

λ : longitud de onda incidente (nm).

d : espaciado entre los planos cristalinos de una misma familia (nm).

θ : ángulo de incidencia formado entre el rayo incidente y la muestra (°).

Para estimar el tamaño de cristal se emplea la ecuación de Scherrer que se muestra a continuación:

$$d_c = \frac{K\lambda}{(\beta \cos \theta)} \quad (8)$$

Donde:

d_c : tamaño medio del cristal (Å).

K : factor de forma que depende de la forma de las partículas ($K_{\text{ESFERAS}} = 0,89$; $K_{\text{CUBOS}} = 0,83-0,91$; $K_{\text{TETRAEDROS}} = 0,73-1,03$; $K_{\text{OCTAEDROS}} = 0,82-0,94$).

λ : longitud de onda de la radiación X utilizada (1,5418 Å para un tubo de cobre).

β : ensanchamiento neto del pico de difracción (radianes).

El ensanchamiento neto del pico se puede hallar mediante la siguiente expresión según Scherrer:

$$\beta^2 = \beta_{obs} - \beta_{ins} \quad (9)$$

Donde:

β_{obs} : anchura experimental observada (Å).

β_{ins} : anchura instrumental (Å).

3.2.2.1. Equipo y procedimiento experimental

El equipo empleado para llevar a cabo esta técnica ha sido el difractómetro *Philips PW1710*. Las muestras previamente molidas muy finamente, se han sometido a radiación Cu K α en un modo de escáner continuo desde 5° hasta 70° 2 σ con un intervalo de muestreo de 0,02 por segundo. Para el tratamiento de datos se emplearon el software *PANalytical X'pert HighScore* y el *Winplotr*.

3.2.3. Quimisorción de H₂

La quimisorción, o adsorción química de gases, es una técnica que consiste en la adsorción selectiva del gas hasta que se forma una monocapa alrededor de la superficie del metal; se basa en la gran interacción química producida entre el adsorbente y el adsorbato. Mediante esta técnica es posible conocer la dispersión de la fase activa. Se trata de aumentar progresivamente la presión de un gas, hidrógeno en este caso, sobre el catalizador de manera isoterma y estudiar la cantidad quimisorbida.

En el ensayo se realizan dos isotermas con una evacuación intermedia. De esta forma, es posible evaluar el H₂ quimisorbido por diferencia entre los valores obtenidos en cada isoterma. Para la determinación del número de átomos metálicos superficiales por unidad de masa de catalizador, es necesario conocer previamente la relación del número de átomos de gas adsorbido por átomos de metal accesible.

$$N_s = \frac{V_m N_A \chi}{V_{mol}} \quad (10)$$

Donde:

N_s : número de átomos metálicos superficiales por unidad de masa de catalizador.

V_m : volumen del gas adsorbido en la monocapa (cm³/g).

N_A : número de Avogadro.

χ : factor estequiométrico de adsorción del gas sobre el metal.

V_{mol} : volumen molar del adsorbato (cm^3/mol).

Una vez conocido el contenido metálico del catalizador, y la masa molecular del metal, es posible determinar el número total de átomos de metal por unidad de masa de catalizador a partir de la siguiente expresión:

$$D = \frac{N_S}{\frac{G N_A}{M_m}} = \frac{N_S}{N_{Tot}} \quad (11)$$

Donde:

D : dispersión metálica.

G : contenido metálico del catalizador ($\text{g}_{\text{metal}}/\text{g}$)

M_m : masa molecular del metal (g/mol)

N_{Tot} : número total de átomos de metal por unidad de masa de catalizador.

3.2.3.1. Equipo y procedimiento experimental

El equipo empleado ha sido *ASAP 2010C* de Micromeritics; para analizar la cantidad quimisorbida es necesario tener en cuenta que, en condiciones de análisis volumétricas, se produce también una adsorción no selectiva debido al fenómeno de la fisisorción. Por ello, la dispersión se determina a partir de la relación entre los átomos fisisorbidos en la superficie y los totales. Inicialmente, se realiza el acondicionamiento de la muestra de 0,2 g realizando una desgasificación a 300 °C, en vacío durante 1 hora y una reducción en 50 ml/min de 5% H_2/Ar a 500 °C durante 2 horas. A continuación, se reduce en flujo de H_2 durante 90 minutos a 540 °C. Y finalmente, se dosifica hidrógeno para obtener la isoterma de adsorción a 35 °C. Antes de repetir la isoterma de desorción, la muestra se vuelve a desgasificar durante 60 minutos, la diferencia entre la primera y segunda isoterma está relacionada con la cantidad de H_2 quimisorbido en la superficie del catalizador.

3.2.4. Microscopía electrónica de transmisión (TEM)

La microscopía electrónica de transmisión de electrones emplea un microscopio electrónico de transmisión con el que se consigue un aumento de la superficie a observar. Esta técnica sirve para evaluar la estructura interna, la dispersión de la fase metálica de la superficie del catalizador, es decir, la morfología de las muestras; se basa en la irradiación de la muestra con un haz de electrones generados por un cañón electrónico que atraviesan una zona con alto voltaje. Cuando los electrones atraviesan la muestra, se dispersan y son enfocados con una lente objetivo; A continuación, se amplifican mediante una lente amplificadora y finalmente forman la imagen deseada. Todo este proceso se realiza a vacío ya que en, otro caso los electrones podrían ser desviados por el aire, de este modo los electrones inciden eficazmente sobre la muestra.

3.2.4.1. Equipo y procedimiento experimental

El equipo empleado ha sido el microscopio de transmisión electrónica *Philips CM20* con un filamento LaB_6 como fuente de electrones operando a 200 kV. Las muestras se han dispersado en etanol puro de forma ultrasónica y las soluciones se han colocado sobre rejillas de cobre recubiertas con una película de carbón.

3.2.5. Desorción a temperatura programada (CO₂-TPD)

La técnica de desorción a temperatura programada está basada en la adsorción de un gas sobre un sólido y la posterior desorción del gas mediante un aumento progresivo de la temperatura. La cantidad de especies desorbidas a cada temperatura permite conocer la acidez o basicidad de los catalizadores. Al tratarse de una adsorción, el adsorbato empleado debe ser capaz de interactuar químicamente con la superficie.

Debido a que los centros sobre los que tiene lugar la desorción no son todos iguales, cada uno interacciona con el adsorbato con diferente fuerza, lo que provoca que la desorción se produzca a diferentes temperaturas. Por lo tanto, midiendo de forma cuantitativa la cantidad adsorbida de base y la posición de los picos de desorción obtenidos, es posible conocer el número total de centros ácidos o básicos y su fortaleza.

3.2.5.1. Equipo y procedimiento experimental

Para realizar el TPD se ha empleado un *AutoChem II* de Micromeritics provisto de un detector de conductividad térmica (TCD). La saturación tiene lugar entre la primera capa de gas y la superficie del sólido por lo que, antes de comenzar el experimento, es necesario eliminar todas las capas fisisorbidas. Para ello, se comienza pesando en torno a 0,1 g de muestra y se realiza un pretratamiento a 500 °C, con una rampa de calentamiento de 10 °C/min y una corriente de 5% H₂/Ar con un caudal total de 50 ml/min. A continuación se exponen las muestras a una corriente de gas compuesta por un 5% CO₂/He y 50 ml/min durante 1 hora a temperatura ambiente, con la finalidad de saturar el catalizador con CO₂. Luego, se hace pasar He por las muestras durante 90 minutos para eliminar el CO₂ adsorbido físicamente. Finalmente, las muestras se calientan desde temperatura ambiente hasta 900 °C con una rampa de calentamiento de 10 °C/min, el CO₂ obtenido se mide con la ayuda de un espectrómetro de masas *OMNI StarTM*.

3.2.6. Reducción a temperatura programada (H₂-TPR) y reducción a temperatura programada en la superficie (TPSR)

La reducción a temperatura programada se emplea para hallar la reducibilidad, la cantidad y la naturaleza de las especies presentes en la muestra del catalizador, utilizando para ello un agente reductor como el hidrogeno. Esta técnica aporta información sobre la cantidad de especies reducibles en el catalizador y su naturaleza, así como las posibles interacciones entre ellas.

Esta técnica consiste en hacer pasar una corriente gaseosa y constante de agente reductor, rebajado con un gas inerte, a través de la muestra de catalizador que se encuentra en un reactor de cuarzo de lecho fijo, mientras que la temperatura aumenta linealmente. Evaluando el consumo del agente reductor, se obtienen gráficamente una serie de picos de reducción, a ciertas temperaturas, que corresponden con la reducción de diferentes especies presentes en el catalizador.

3.2.6.1. Equipo y procedimiento experimental

El equipo empleado para realizar el TPR es el *AutoChem II* de Micromeritics, provisto de un detector de conductividad térmica (TCD). Se comienza realizando una etapa de limpieza y eliminación de impurezas haciendo pasar, para ello, una corriente de 5% O₂/He de 30 cm³/min a 500 °C por la muestra de 0,1g colocada en el reactor de cuarzo; a continuación se enfría hasta 35 °C. Posteriormente, se introduce una rampa de calentamiento de 10 °C/min en 5% H₂/Ar con

un caudal de 30 ml/min desde 25 hasta 950 °C, y se mantiene 30 minutos; el agua generada durante la reducción de las muestras se elimina empleando una trampa fría antes de que el gas sea analizado por el detector TCD.

Los experimentos TPSR se han llevado a cabo en un reactor de tubo de cuarzo, colocado en un horno horizontal. Inicialmente, se pesan 0,3 g de muestra y se realiza una etapa de pretratamiento con un 5% H₂/Ar a 500 °C que se enfría hasta 50 °C. Seguidamente, se exponen las muestras a una corriente de gas compuesta por un 28% CO₂/Ar, con un caudal de 700 ml/min durante 20 minutos a 50 °C, con el objetivo de saturar el catalizador con CO₂. Posteriormente se introduce una rampa de calentamiento de 10 °C/min en una mezcla de 5% H₂/Ar, con un caudal de 700 ml/min desde 50 hasta 600 °C. Para cuantificar la formación de los productos durante la etapa reducción en el efluente gas se ha empleado un analizador 'MultiGas 2030 FT-IR'.

3.3. EQUIPO DE REACCIÓN

El equipo de reacción empleado, para estudiar la actividad de los catalizadores con un caudal máximo de 6000 ml/min, consta de 3 elementos principales: i) sistema de alimentación, ii) sistema de reacción y iii) sistema de análisis, que se explican a continuación:

3.3.1 Sistema de alimentación

El sistema de alimentación consta de los siguientes elementos:

- Filtro: sirve para evitar la entrada de impurezas en el sistema.
- Electroválvulas de dos vías: permiten la entrada del gas alimentado al sistema.
- Controladores de flujo másico: controlan el caudal de los gases alimentados al reactor.
- Transductor de presión: mide la presión de la alimentación.
- Electroválvulas de tres vías: dirigen el flujo al reactor o a venteo mediante bypass.
- Válvula anti-retorno: asegura que los gases avanzan hacia el reactor y no se quedan estancados.

En el sistema de alimentación se pueden introducir los siguientes gases: H₂, O₂, N₂, Ar, CO, CO₂, NO, SO₂ y C₃H₆. En este TFG se van a emplear las alimentaciones de CO₂ y H₂ al 10% y la de Ar como gas de arrastre.

3.3.2. Sistema de reacción

El sistema de reacción, para los catalizadores preparados, consiste en un reactor tubular vertical de acero inoxidable con flujo de gases en sentido descendente; está compuesto por los siguientes elementos principales:

- Un horno de geometría cilíndrica (D ext = 35 cm, D int = 9 cm, L = 43 cm) con 3 resistencias espaciadas de forma diferente a 7,5, 12,5 y 26 cm de la base y recubiertas por un material aislante de 13 cm de espesor para el establecimiento de la temperatura de reacción deseada.

- Tubo externo ($D_{\text{int}} = 35 \text{ mm}$, $L = 54 \text{ cm}$) alojado concéntricamente en el interior del horno y en el cual se introduce posteriormente el tubo de reacción.
- Tubo de reacción ($D_{\text{ext}} = 17,5 \text{ mm}$, $D_{\text{int}} = 13 \text{ mm}$, $L = 130 \text{ mm}$). Este tubo de acero inoxidable se fija por la parte inferior de sistema de reacción posibilitando el cierre hermético del sistema mediante el empleo de una serie de juntas y bridas.
- Tres termopares que miden la temperatura del catalizador en la zona superior, intermedia e inferior del horno en todo momento.

3.3.3. Sistema de análisis

Se trata de un sistema de toma de muestra mediante un analizador *FTIR* que consta de una válvula de 3 vías que permite la entrada de la muestra en el analizador y un espectrómetro que emplea radiación infrarroja en un intervalo de longitud de onda $400\text{-}500 \text{ cm}^{-1}$ y utiliza la transformada de Fourier para tratar los datos.

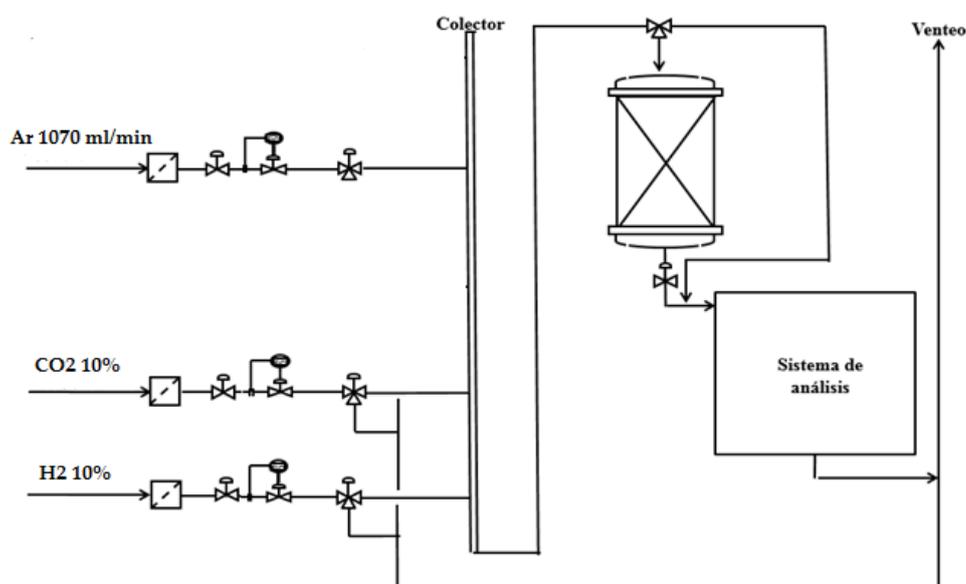


Figura 6.- Diagrama de flujo del sistema de reacción.

3.3.4. Reacción

La actividad catalítica de las muestras se ha evaluado en un reactor tubular de flujo descendente, tal y como se ha mencionado anteriormente, cargado con 1 gramo de catalizador peletizado ($0,3\text{-}0,5 \text{ mm}$). Previamente a la realización del análisis, la muestra se ha reducido con un 10% de H_2/Ar , desde temperatura ambiente hasta 500 °C durante 1 hora. Durante la etapa de almacenamiento, se ha alimentado 10% CO_2/Ar durante 1 minuto, seguido de una purga de Ar durante 2 minutos para eliminar el CO_2 , débilmente adsorbido. Posteriormente, se ha procedido a la etapa de hidrogenación, alimentando un 10% H_2/Ar durante 2 minutos, seguido de 1 minuto de purga con Ar, antes de volver a empezar con la etapa de almacenamiento.

Por otro lado, también se ha estudiado la estabilidad en ciclos de larga duración, para analizar la influencia del tiempo de operación en la producción de metano. Inicialmente se han realizado 20 ciclos a 400 °C siguiendo el esquema explicado anteriormente. Seguidamente, realizamos

20 ciclos adicionales, alimentando en la etapa de almacenamiento un 10% de O₂ además de CO₂. Posteriormente, se ha regenerado durante 30 minutos (10% H₂/Ar); a continuación se realizaron 10 ciclos adicionales con O₂. Por último, se estudió la regeneración obtenida durante 5 ciclos en una atmósfera libre de oxígeno.

El rango de temperaturas estudiado ha sido de 280 a 520 °C y el caudal total empleado durante el experimento ha sido de 1200 ml/min el cual corresponde a un tiempo espacial de 45000 h⁻¹.

La composición del gas de salida se ha medido, en todo momento, mediante el analizador *MultiGas 2030 FT-IR*, para obtener así el análisis cuantitativo del CH₄, CO₂, H₂O y CO. La cantidad de CH₄, H₂O y CO producida, durante la hidrogenación, se ha determinado con las Ecuaciones (12), (13) y (14) respectivamente. Los parámetros catalíticos descritos se han calculado a partir de valores medios obtenidos de 3 ciclos consecutivos.

$$\text{CH}_4 \left(\frac{\mu\text{mol}}{\text{g}} \right) = \int_0^{t_H} F_{\text{CH}_4}^{\text{out}}(t) dt \quad (12)$$

$$\text{CO} \left(\frac{\mu\text{mol}}{\text{g}} \right) = \int_0^{t_H} F_{\text{CO}}^{\text{out}}(t) dt \quad (13)$$

$$\text{H}_2\text{O} \left(\frac{\mu\text{mol}}{\text{g}} \right) = \int_0^{t_H} F_{\text{H}_2\text{O}}^{\text{out}}(t) dt \quad (14)$$

4. RESULTADOS Y DISCUSIÓN

Este capítulo está dividido en 3 apartados principales. En el primer apartado, se ha realizado la caracterización de los catalizadores empleados antes de reacción; se han analizado las propiedades texturales mediante los análisis de fisisorción de N₂ y los difractogramas obtenidos de los análisis DRX, comparando los resultados de las muestras con los correspondientes a la alúmina y al catalizador sin promotor. También se ha estudiado la dispersión a partir de los datos obtenidos de la quimisorción de H₂ y de las micrografías TEM. Finalmente, se han analizado los experimentos a temperatura programada (CO₂-TPD, H₂-TPR y H₂-TPSR) para determinar la basicidad de los catalizadores, la reducibilidad así como la cantidad y la naturaleza de las especies presentes en la muestra del catalizador.

En el segundo apartado, se estudia la actividad catalítica a partir de los resultados obtenidos en el sistema de reacción, al llevar a cabo la metanación de CO₂ en ciclos de almacenamiento e hidrogenación. Además, se realiza una comparativa de la influencia de los diferentes promotores en la reacción de metanación. Finalmente, en el tercer y último apartado, se han realizado ensayos de estabilidad, mediante una comparativa de la cantidad de metano producida en cada muestra para una serie de ciclos repetitivos.

4.1. CARACTERIZACIÓN DE CATALIZADORES

4.1.1. Propiedades texturales

En la Figura (7) se muestran las isotermas de adsorción-desorción de N₂ a -196 °C para la alúmina y de la muestra control NiNa, también se adjunta la distribución del tamaño de poro de cada una de las muestras representadas. Las isotermas obtenidas son de tipo IV, de acuerdo con la IUPAC, el ciclo de histéresis es de tipo H1, lo que confirma que la alúmina, que actúa como soporte en los materiales de función dual, contiene una superficie mesoporosa uniforme y bien definida que tiene capacidad de adsorber pequeñas cantidades de gas a bajas presiones (Al-Mamoori y cols., 2018).

En el rango de (P/P_0) de 0,1-0,6 el volumen de N₂ adsorbido aumenta linealmente, mientras que al aumentar la presión a partir de 0,6 la linealidad desaparece y el aumento comienza a ser exponencial; por otro lado, cabe destacar que ambas isotermas presentan una forma similar. Pero debido a la reducción de sólido poroso producida al añadir tanto el adsorbente como la fase activa, se observa una pequeña reducción del volumen adsorbido en torno al 20% de la muestra control frente a la muestra que contiene únicamente alúmina. En cuanto a la distribución del tamaño de poro, no se aprecian diferencias notables ya que en ambos casos se obtiene una distribución unimodal con una concentración máxima en torno a 100 Å.

A partir del correspondiente tratamiento de los resultados, tal y como se ha explicado en el apartado 3.2.1., se han obtenido los valores de superficie específica (S_{BET}), diámetro de poro medio (d_p) y volumen de poro (V_p), mostrados en la Tabla (2) para cada una de las formulaciones. En esta tabla también se muestra la nomenclatura adoptada para denominar cada una de las muestras, con el objetivo de ayudar a una mejor redacción y comprensión, donde se ha tomado NiNa como término común empleado para denominar la muestra de control. Para las muestras con promotor se ha expresado el símbolo químico seguido del término de referencia.

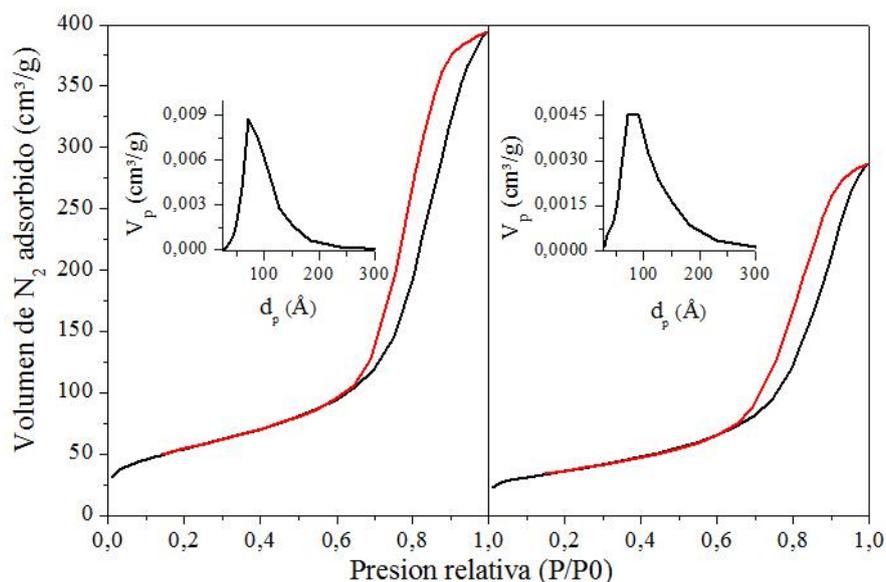


Figura 7.- Representación de las isothermas y el tamaño de poro de las muestras de Al_2O_3 y NiNa respectivamente.

La alúmina presenta una superficie específica en torno a $196 \text{ m}^2/\text{g}$. La incorporación del adsorbente y la fase activa disminuye notablemente la superficie específica a $130,3 \text{ m}^2/\text{g}$, esta diferencia es debida principalmente a la reducción del sólido poroso y al bloqueo de los poros de la alúmina por las partículas de níquel, como se ha indicado anteriormente. Los valores de las muestras con promotor no se diferencian significativamente de la muestra de control, encontrándose entre $123,1$ y $132,6 \text{ m}^2/\text{g}$, por lo que la adición del promotor no influye de manera sustancial en la reducción de la superficie específica.

En cuanto a la distribución de tamaño de poro, no se observa ninguna tendencia clara, indicando que tanto el adsorbente como el Ni y los modificadores se posicionan homogéneamente sobre la alúmina con valores entre $125,4$ y $133,3 \text{ \AA}$.

La alúmina presenta un mayor volumen de poro que la muestra de control y los catalizadores con promotor cuyos valores son del mismo orden, por lo que tanto la adición de la fase activa, del adsorbente así como de los promotores provoca una disminución este parámetro.

Tabla 2.- Nomenclatura y propiedades texturales de todas las muestras analizadas.

Muestra	Nomenclatura	$S_{BET} (\text{m}^2/\text{g})$	$d_p (\text{\AA})$	$V_P (\text{cm}^3/\text{g})$
γ -Alúmina	Al_2O_3	196,1	120,7	0,613
10% Ni 10% $\text{Na}_2\text{CO}_3/\text{Al}_2\text{O}_3$	NiNa	130,3	132,2	0,445
La 10% Ni 10% $\text{Na}_2\text{CO}_3/\text{Al}_2\text{O}_3$	La NiNa	126,6	131,3	0,432
Co 10% Ni 10% $\text{Na}_2\text{CO}_3/\text{Al}_2\text{O}_3$	Co NiNa	129,6	128,3	0,434
Pd 10% Ni 10% $\text{Na}_2\text{CO}_3/\text{Al}_2\text{O}_3$	Pd NiNa	126,0	131,5	0,431
Ru 10% Ni 10% $\text{Na}_2\text{CO}_3/\text{Al}_2\text{O}_3$	Ru NiNa	130,5	127,0	0,431
Fe 10% Ni 10% $\text{Na}_2\text{CO}_3/\text{Al}_2\text{O}_3$	Fe NiNa	130,2	128,2	0,432
Ca 10% Ni 10% $\text{Na}_2\text{CO}_3/\text{Al}_2\text{O}_3$	Ca NiNa	123,1	133,3	0,427
Ce 10% Ni 10% $\text{Na}_2\text{CO}_3/\text{Al}_2\text{O}_3$	Ce NiNa	124,4	133,2	0,431
Mn 10% Ni 10% $\text{Na}_2\text{CO}_3/\text{Al}_2\text{O}_3$	Mn NiNa	132,6	125,4	0,430

En la Figura (8) se representa la intensidad frente al ángulo de difracción, para cada una de las muestras estudiadas. En el difractograma correspondiente a la alúmina, se observan tres picos de difracción principales situados a $37,6^\circ$, $45,9^\circ$ y $67,0^\circ$ 2θ . Estos picos son característicos de una alúmina cúbica de baja cristalinidad (picos de difracción anchos y poco intensos) lo que coincide con lo que cabría esperar para este compuesto y su uso como soporte catalítico poroso. Los máximos de difracción principales identificados para la alúmina se mantienen para el resto de las muestras soportadas sobre la misma (Li y cols., 2018).

Los picos principales del óxido de níquel se encuentran en todos los casos en torno a $37,2^\circ$, $43,3^\circ$ y a $62,9^\circ$ 2θ , destacando con una mayor intensidad en la primera posición, donde coincide con el primer pico de la alúmina (Liu y cols., 2018). No se aprecia ningún pico adicional en la muestra de control que corresponda a la incorporación del Na, lo que significa que los adsorbentes no forman una estructura cristalina, probablemente porque se encuentran correctamente dispersos en el soporte de alúmina (Zhao y cols., 2002).

La ausencia de picos adicionales a los identificados para el NiO y la alúmina para las muestras que contienen La, Co, Ru, Fe, Ca y Mn, indican que no se han originado fases intermedias y que no hay presencia de segregaciones no deseadas, lo que a su vez confirma un elevado grado de dispersión de los modificadores. El hecho de no poder apreciar los picos característicos de estas muestras puede deberse a que el tamaño medio de cristal (d_c) de estos elementos sea menor que el tamaño mínimo de cristal que se puede analizar, es decir menor que 5 nm.

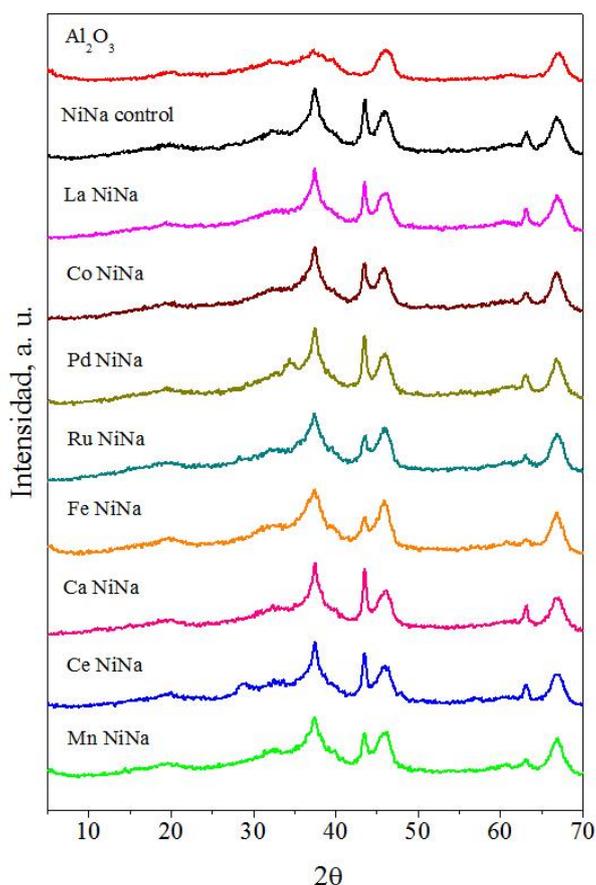


Figura 8.- Representación gráfica de los difractogramas de las 9 muestras analizadas.

Por otro lado, las muestras de cerio y paladio si muestran la presencia de picos adicionales, aunque de muy baja intensidad. En el caso del Ce NiNa se encuentra en torno a $28,6^\circ 2\theta$ correspondiente al óxido de cerio y en el caso del Pd NiNa en torno a $33,8^\circ 2\theta$ correspondiente al óxido de paladio. En la Tabla (3) se muestra el tamaño de cristal, los valores varían entre 16,8 nm correspondiente al rutenio y 23,3 nm correspondiente al lantano.

4.1.2. Dispersión metálica

Mediante los análisis de quimisorción de H_2 se han obtenido los valores de dispersión de la fase activa, empleando para ello una estequiometría $H/x = 1/1$, siendo x el níquel. Los resultados obtenidos se muestran en la Tabla (3) y se encuentran entre 1,6 y 2,6%, siendo los valores muy similares al valor de la muestra de control; a excepción de la muestra Ru NiNa con un valor de 5,5%, por lo que se demuestra una menor interacción entre el soporte y el metal. El punto de fusión del rutenio es mucho mayor que el del níquel, por lo que actúa como protección del núcleo del Ni contra la sinterización (Li y cols., 2018); además, tanto el rutenio como el paladio poseen la capacidad de quimisorber H_2 con una estequiometría $H/y = 1/1$, siendo y el metal, se obtiene un valor de dispersión conjunta de estos metales nobles con el Ni.

La microscopía electrónica de transmisión también se ha empleado para corroborar los valores de dispersión obtenidos y estimar el tamaño de las partículas. Las micrografías TEM se muestran en la Figura (9), las partículas esféricas más oscuras corresponden al níquel en las muestras de NiNa control, La NiNa, Ca NiNa, Ce NiNa y Mn NiNa y a una aleación formada entre el Ni y el metal en las muestras de Ru NiNa, Pd NiNa, Co NiNa, y Fe NiNa (Bang y cols., 2011); (Masiran y cols., 2016); (Ribeiro y cols., 2017); (Zhou y cols., 2018); (Biset- Peiró y cols., 2019). Esto ha sido comprobado por EDX, para estimar el tamaño medio de partícula se ha analizado contando al menos 100 partículas, los resultados se muestran en la Tabla (3). A partir de los análisis TEM se han obtenido tamaños de partícula entre 8,4 y 10,1 nm, valores mucho menores, en comparación, con los obtenidos a partir de DRX (entre 16,8 y 23,3 nm). Esta diferencia, es debida a que en TEM se ha determinado el tamaño del níquel en estado metálico y en DRX el tamaño del níquel en estado oxidado.

Tabla 3.- Valores de dispersión de todas las muestras analizadas.

Muestra	Disp, %	dc, nm TEM	dc, nm DRX
Al_2O_3	-	-	-
NiNa	2,3	9,6	18,3
La NiNa	2,3	9,2	23,3
Co NiNa	2,6	10,1	19,6
Pd NiNa	2,3	9,0	18,7
Ru NiNa	5,5	8,4	16,8
Fe NiNa	1,6	9,0	19,8
Ca NiNa	1,9	9,5	20,5
Ce NiNa	2,1	9,2	21,2
Mn NiNa	2,6	9,8	19,7

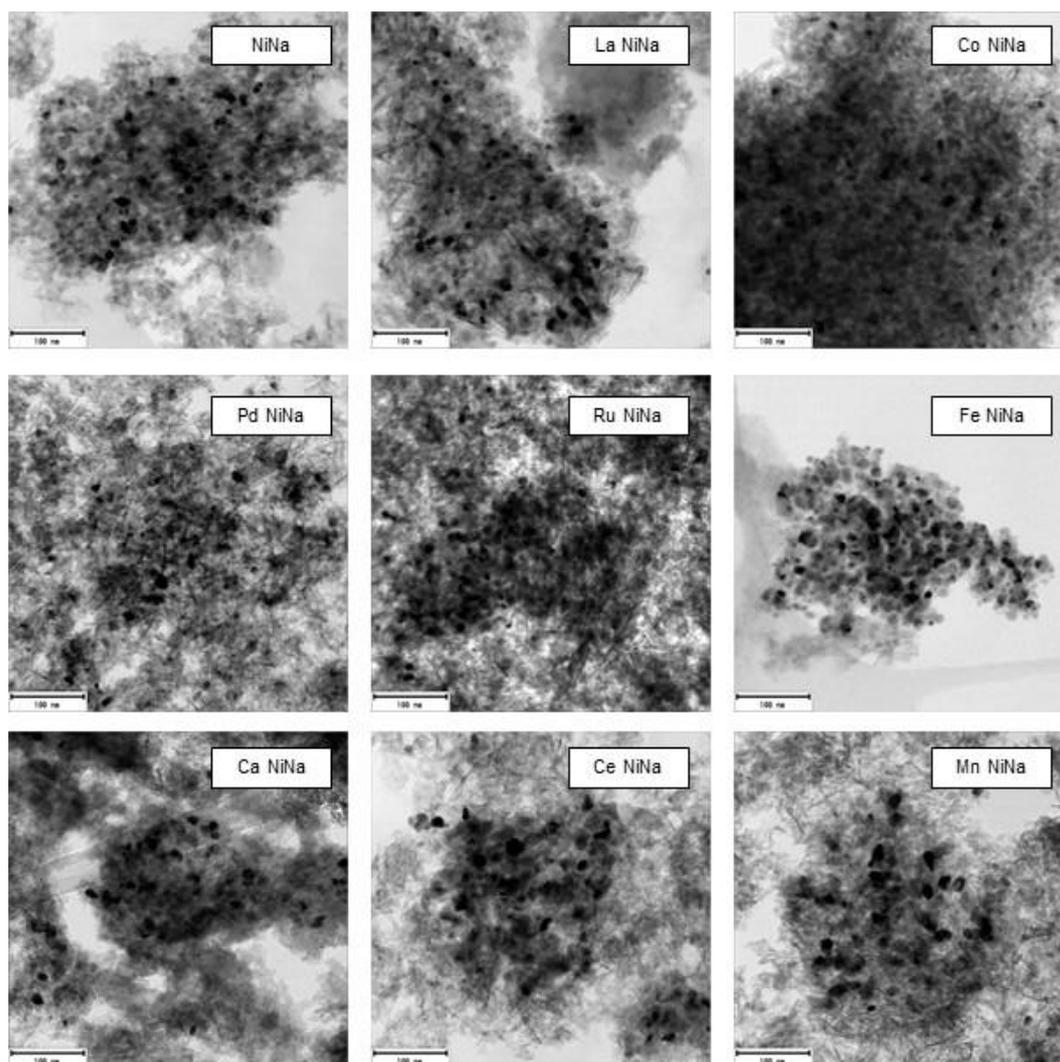


Figura 9.- Perfiles TEM de los 9 catalizadores analizados

4.1.3. Experimentos a temperatura programada

4.1.3.1. Desorción a temperatura programada (CO₂-TPD)

La basicidad de las muestras se ha determinado a partir de la desorción a temperatura programada de CO₂, los resultados obtenidos se muestran en la Figura (10). Las muestras pueden presentar tres tipos de basicidades que se pueden distinguir como débil, media y fuerte que dependen de la temperatura de desorción. Los sitios básicos débiles son inestables y se descomponen fácilmente por debajo de 250 °C. La basicidad media comprende la cantidad de CO₂ desorbida entre 250 °C y 700 °C y la basicidad fuerte comprende la cantidad desorbida por encima de 700 °C (Pan y cols., 2014). Todas las muestras presentan un pico relativamente agudo alrededor de 175 °C que se atribuye a la desorción de CO₂ mediante los centros básicos débiles (Al-Mamoori y cols., 2018). Por lo tanto, la incorporación del promotor no altera significativamente los resultados, ya que, en ningún caso se aprecia un aumento ni una disminución de la basicidad fuerte y el predominio de la basicidad débil se mantiene.

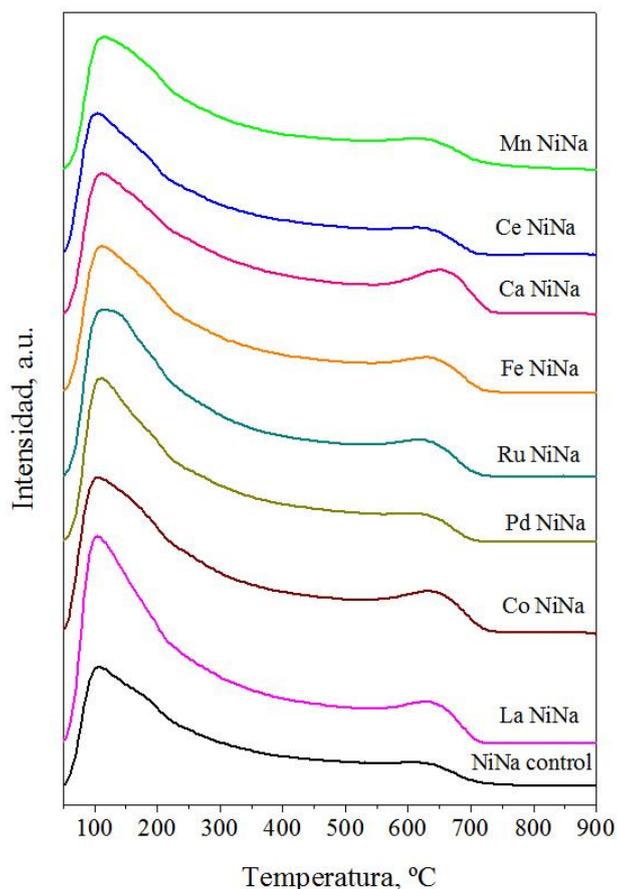


Figura 10.- Perfiles de TPD de los 9 catalizadores analizados.

4.1.3.2. Reducción a temperatura programada (H_2 -TPR)

Los perfiles de reducción a temperatura programada con H_2 , como agente reductor, se han realizado para estudiar la reducibilidad de los catalizadores de función dual, los resultados obtenidos se muestran en la Figura (11). En primer lugar, es necesario destacar que, como consecuencia de la alta reactividad entre el níquel y la alúmina, se pueden distinguir tres tipos de especies reducibles de Ni^{+2} : α -NiO, β -NiO y γ -NiO que aparecen en todas las curvas (Kousi y cols., 2017).

Las especies tipo α -NiO, con temperaturas de reducción entre 350-530 °C, están relacionadas con las especies de NiO libres, que son fácilmente reducibles, mientras que en las especies tipo β -NiO, con temperaturas de reducción entre 600-760 °C, tiene lugar la reducción de las especies Ni^{+2} , que no están completamente integradas en la estructura de la espinela de aluminato de níquel. Las especies reducibles a temperaturas superiores a 800 °C se identifican como especies tipo γ -NiO, se atribuyen a la reducción de la fase espinela de $NiAl_2O_4$. Una menor presencia de espinelas de níquel favorece la superficie metálica accesible, traduciéndose en mejores resultados de actividad. (Luisetto y cols., 2017).

En primer lugar, se va a analizar el perfil H_2 -TPR de la muestra de níquel soportada sobre alúmina, donde se aprecia la presencia de las 3 especies reducibles de Ni^{+2} : α -NiO, β -NiO y γ -NiO. A 400 °C comienza la reducción de especies tipo α -NiO, que se mantiene hasta 600 °C donde aparecen las especies β -NiO y, finalmente, por encima de 760°C, tiene lugar la reducción de las especies γ -NiO. Estos resultados revelan, una considerable heterogeneidad estructural.

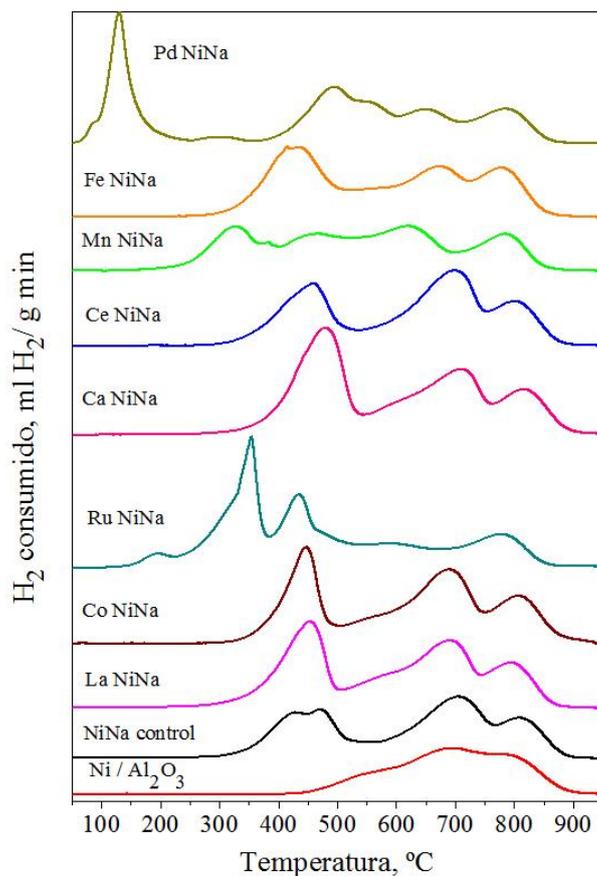


Figura 11.- Perfiles de TPR de H_2 de los 9 catalizadores analizados.

La señal de hidrógeno consumido queda significativamente modificada tras la incorporación del adsorbente. De hecho, el consumo total de hidrógeno aumenta y se desplaza a temperaturas más bajas. Con el fin de obtener información sobre el proceso de reducción y la formación de diferentes productos, se analiza el gas de salida mediante FTIR; los resultados obtenidos se muestran en la Figura (12). Durante el análisis se detectó la presencia de CH_4 y NH_3 así como la de NO y CO , aunque en menor proporción. La formación de metano y monóxido de carbono se atribuye a la descomposición y reducción del CO_2 ambiental adsorbido, que no se elimina durante el pretratamiento del H_2 -TPR. El hidrógeno promueve la descomposición de esos carbonatos y su hidrogenación para la formación de CH_4 . Igualmente, la formación de amoníaco está relacionada con la reducción de los nitratos residuales pertenecientes a la fase activa, que no se han descompuesto completamente durante la etapa de calcinación. La formación de estos compuestos implica el consumo adicional de H_2 , lo que provoca que aumente la señal del consumo de H_2 en presencia del adsorbente.

La formación de amoníaco requiere que el níquel esté en estado metálico, por ello, la formación de NH_3 se puede emplear como método indirecto para determinar la temperatura a la que los metales nobles comienzan a reducirse. Del mismo modo, la formación de CH_4 requiere que el Ni se encuentre en estado metálico, por lo que la temperatura inicial de metano coincide con la de amoníaco.

Tal y como se ha mencionado anteriormente, el consumo de hidrógeno se desplaza a temperaturas más bajas, esto se debe a que la presencia del adsorbente, impregnado antes que el níquel, reduce el contacto entre Ni y Al_2O_3 , debilitando la interacción entre ambas fases y

favoreciendo la formación de especies de NiO fácilmente reducibles. El perfil de consumo muestra tres picos principales donde el primer pico centrado a 440 °C se atribuye a la formación de NH_3 y de CH_4 , junto con la reducción de las especies α -NiO. De hecho, la reducción del níquel facilita la disociación de H_2 y *spillover* a los carbonatos adyacentes, donde el H_2 es consumido para producir metano. El consumo observado para temperaturas entre 600 y 760 °C está relacionado con la reducción de las especies β -NiO y el tercer y último pico corresponde a la reducción de las especies γ -NiO.

Además, hay que distinguir entre los modificadores reducibles en el rango de temperaturas estudiado, es decir, el Pd, Fe, Mn, Ce, Ru y Co y los restantes que no se reducen, Ca y La; estos últimos presentan curvas similares a la muestra de control. Por otro lado, el CeO_2 se reduce de Ce^{4+} a Ce^{3+} (Norsic y cols., 2016). El cobalto se reduce de Co_3O_4 a CoO y posteriormente a CO^0 (Horváth y cols., 2017). La reducción del hierro, consta de un proceso de 3 pasos: el primer paso es la reducción de Fe_2O_3 a Fe_3O_4 , el segundo, la transformación de Fe_3O_4 a FeO y el último es la reducción de FeO a Fe (Moghaddam y cols., 2018). A pesar de reducirse, las muestras que contienen Ce, Co y Fe presentan un perfil H_2 -TPR similar al de NiNa control debido a que la reducción de la pequeña cantidad de promotor queda englobada por esta.

Sin embargo, la adición de Pd, Mn y Ru provoca diferencias significativas en comparación con el perfil de la muestra de control. La muestra que contiene paladio presenta un pico intenso en torno a 150 °C debido a la buena habilidad reductora de NO a NH_3 del Pd, así como por la reducción de las especies PdO (Kim y cols., 2019); el pico de intensidad intermedia situado entre 200 y 400 °C de la muestra que contiene manganeso es debido a la alta contribución del Mn en la formación de CH_4 , así como por la reducción de MnO_2 a $\text{Mn}_2\text{O}_3/\text{Mn}_3\text{O}_4$ y luego a MnO (Norsic y cols., 2016); para finalizar, en la muestra de rutenio, se observa un pico de baja intensidad situado por debajo de 220 °C debido a la reducción de RuO_2 a Ru metálico (Kousi y cols., 2017), y un pico intenso centrado a 300 °C que comienza alrededor de 250 °C y se atribuye a la gran contribución tanto en la reducción de metano como en la de amoníaco.

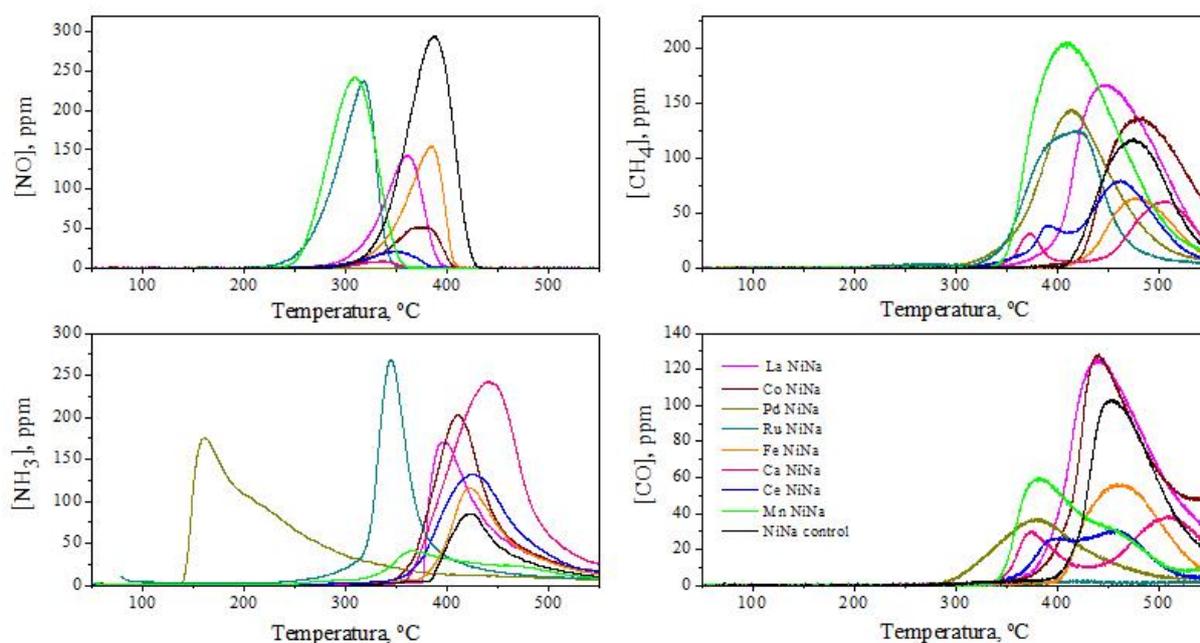


Figura 12.- Perfiles de TPR de NO , CH_4 , NH_3 y CO de los 9 catalizadores analizados.

4.1.3.3. Reducción a temperatura programada en la superficie (TPSR)

La Figura (13) muestra la producción de CH_4 y CO durante la reducción a temperatura programada en la superficie (TPSR) del CO_2 preadsorbido con H_2 . La formación de CH_4 comienza a detectarse a temperaturas más bajas para la muestra que contiene rutenio y la muestra de control, en torno a $200\text{ }^\circ\text{C}$. El perfil de Ru NiNa destaca sobre los demás con una formación de metano inmediata y mucho superior. A partir de $220\text{ }^\circ\text{C}$, comienzan a detectarse las muestras que contienen Fe, Ce, Ca, Mn, La y Pd. Y finalmente, el perfil de Co NiNa presenta una señal relativamente retrasada ya que comienza a producir cantidades significativas de CH_4 alrededor de $300\text{ }^\circ\text{C}$. Estas temperaturas son notablemente inferiores que las observadas para la formación del CH_4 en el H_2 -TPR debido a la presencia de Ni metálico, el cual es reducido durante el pretratamiento llevado a cabo.

La producción de CO también comienza a detectarse a $200\text{ }^\circ\text{C}$ para la muestra de control y la que contiene rutenio, que en este caso es la que menor CO produce. Del mismo modo, las demás muestras comienzan a detectarse en torno a $220\text{ }^\circ\text{C}$ donde destaca la muestra que contiene Co con una producción mayor que comienza a $250\text{ }^\circ\text{C}$.

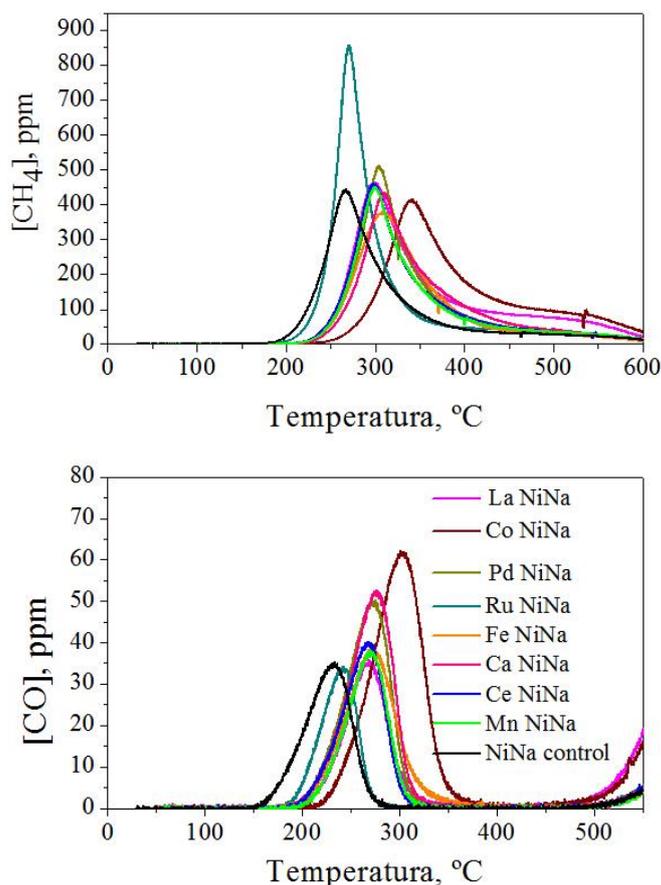


Figura 13.- Perfiles de TPSR de H_2 de los 9 catalizadores analizados.

4.2. ACTIVIDAD CATALÍTICA

La actividad catalítica se ha evaluado mediante el procedimiento explicado en el apartado 3.3.4.; se comienza con una etapa de adsorción, introduciendo una corriente de CO_2/Ar del 10% de 1 minuto de duración; durante esta etapa es cuando los centros de adsorción almacenan CO_2 en forma de carbonatos. Seguidamente, se realiza, durante 2 minutos una purga de Ar con la

finalidad de eliminar el CO₂ débilmente adsorbido; a continuación tiene lugar la etapa de hidrogenación en la que se alimenta un 10% H₂/Ar durante 2 minutos. La Figura (14) muestra los perfiles de CO₂, H₂O, CH₄ y CO a la salida del reactor para un ciclo de adsorción de CO₂ e hidrogenación una vez se alcanza el estado estacionario.

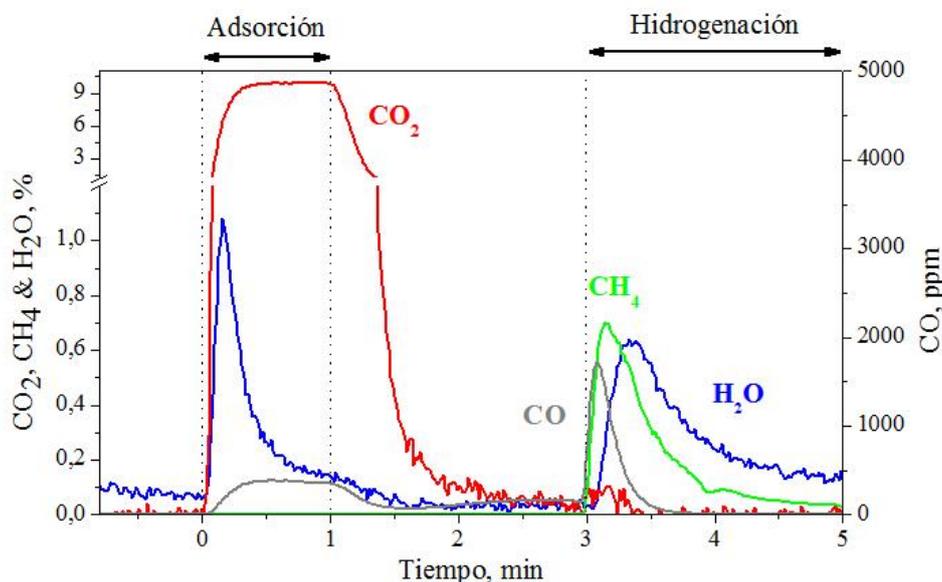
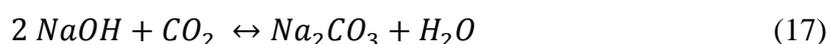


Figura 14.- Perfiles de concentración a la salida de CO₂, CH₄, H₂O y CO en un ciclo de adsorción-hidrogenación.

En la etapa de almacenamiento se produce la adsorción de CO₂ en los centros activos y se forman los carbonatos y bicarbonatos de acuerdo con las Ecuaciones (15), (16) y (17) que se muestran a continuación:



La Ecuación (15) describe la adsorción de CO₂ en Na₂O para formar Na₂CO₃. La Ecuación (16) describe la adsorción de CO₂ en NaOH, que ha sido previamente hidratado para formar bicarbonato de sodio NaHCO₃; sin embargo, el proceso de almacenamiento de CO₂ está acompañado por la detección de H₂O, por lo que también es necesario tener en cuenta la Ecuación (17) que describe la adsorción de CO₂ en NaOH para formar Na₂CO₃ y la liberación de una molécula de agua.

La concentración de CO₂ aumenta rápidamente debido a la saturación de los sitios de almacenamiento de CO₂. La concentración de CO₂, a la salida del reactor, coincide con la concentración de entrada (10%), lo que revela que se produce la saturación completa de los centros de almacenamiento. Mientras tanto, el H₂O se desorbe al comienzo de la etapa de almacenamiento y alcanza su máximo inmediatamente, revelando la adsorción de CO₂ en los centros de almacenamiento hidratados. Una vez completado el almacenamiento de CO₂, la concentración de H₂O tiende a disminuir; durante este periodo, también se produce una pequeña cantidad de CO, destacar que su escala está referida en ppm, mientras que la escala de los demás elementos se encuentra en porcentaje. El CO se produce a través de la reacción inversa de

desplazamiento de gas de agua (RWGS), tal y como se indica en la Ecuación (18) consumiendo el H_2 que se encuentra quimisorbido en los centros metálicos, proveniente de la etapa de hidrogenación anterior.



Durante el inicio de la etapa de almacenamiento de CO_2 , se produce una menor cantidad de CO debido a la menor concentración de CO_2 (se está almacenando) y mayor de H_2O (generada por desplazamiento de los centros de adsorción de CO_2), lo que desplaza el equilibrio de RWGS hacia la izquierda. A medida que transcurre la etapa de almacenamiento, aumenta la concentración de CO_2 y disminuye la de H_2O , lo que da favorece la formación de una pequeña cantidad de CO. Al final de la etapa de almacenamiento, la concentración de CO tiende a disminuir debido al agotamiento del H_2 adsorbido en el Ni.

Tras la etapa de almacenamiento se elimina el CO_2 de la corriente de alimentación y se purga el catalizador con Ar durante 2 minutos, durante este proceso la concentración de CO_2 disminuye hasta un valor 0. A continuación, tiene lugar la etapa de hidrogenación-metanación, en la que se alimenta un 10% de H_2 , lo que favorece la descomposición de los carbonatos de sodio y su conversión a metano en los centros metálicos. Durante este proceso se observa la formación de CH_4 y H_2O a partir del fenómeno *spillover* a la salida del reactor, que se pueden explicar a través de las siguientes ecuaciones:



La formación de CH_4 presenta un pico muy intenso inmediatamente después de la inyección de H_2 presenta valores similares a la producción de H_2O , a pesar de que la señal de agua se encuentra retrasada unos pocos segundos. Experimentalmente no se observa que la producción de H_2O sea el doble de la de CH_4 , como cabría esperar estequiométricamente, por lo que se confirma que parte del H_2O producido se adsorbe sobre los centros de almacenamiento durante la etapa de hidrogenación; de esta forma queda explicado por qué el agua se detecta con retraso. El H_2O , adsorbido en los centros de almacenamiento, es liberado durante el periodo de almacenamiento de CO_2 posterior, como ya se ha explicado y descrito mediante la Ecuación (17). Si se suma el agua producida durante las etapas de almacenamiento e hidrogenación, se satisface la reacción de Sabatier (Ecuación 1), ya que la formación de agua es el doble que la de metano.

Por otro lado, también se produce una pequeña cantidad de CO a través de la reacción RWGS. La formación de CO se detecta antes que la formación de H_2O debido a que el equilibrio de RWGS se desplaza hacia la izquierda en presencia de agua. Además, es necesario señalar que apenas sale del reactor CO_2 sin reaccionar y la mayoría se transforma en metano.

4.2.1. Influencia de los diferentes promotores

La producción de CH_4 y CO por ciclo se puede cuantificar a partir de las Ecuaciones (12) y (13), de acuerdo con los perfiles de concentración registrados para esos compuestos en la salida del reactor, los resultados obtenidos se muestran en la Figura (15). La producción de CH_4 presenta un máximo alrededor de $400\text{ }^\circ\text{C}$ en todos los casos; inicialmente, aumenta a medida que se incrementa la temperatura hasta alcanzar ese máximo y, por último, disminuyen. La evolución de CH_4 se puede explicar a partir de la estabilidad de los carbonatos y su descomposición durante la etapa de hidrogenación.

La muestra que presenta la mayor producción de CH_4 es la que contiene Ru, cuyo máximo se encuentra en torno a $400\text{ }^\circ\text{C}$. Las demás muestras indican resultados similares, hasta el punto de obtener curvas solapadas en algunos casos como el Fe, Pd, Mn y Co; el Ca y Ce por otro lado, muestran resultados inferiores a la muestra de control a temperaturas por debajo de $400\text{ }^\circ\text{C}$, por lo que estos catalizadores trabajan mejor a temperaturas superiores.

La producción de CO aumenta linealmente con la temperatura en todos los casos, presentando su máximo alrededor de $520\text{ }^\circ\text{C}$. Ordenando de mayor a menor la conversión de CO de las muestras se obtiene que: $\text{CaNiNa} > \text{FeNiNa} > \text{LaNiNa} > \text{CeNiNa} > \text{CoNiNa} > \text{PdNiNa} > \text{MnNiNa} > \text{NiNa control} > \text{RuNiNa}$, por lo que la muestra que presenta mejores resultados en este caso es RuNiNa , con resultados similares a la muestra de control.

La cantidad de CO_2 almacenada no se puede cuantificar con precisión, será aproximadamente la suma de la producción de CH_4 y CO , ya que la mayor parte del CO_2 que se desorbe reacciona (Figura 14). Un aumento progresivo en la temperatura del catalizador favorece una regeneración más profunda de los centros de almacenamiento, lo que promueve la capacidad de almacenamiento de CO_2 durante el período de adsorción posterior. La ausencia de basicidad fuerte, como se observa en CO_2 -TPD, penaliza la estabilidad de los carbonatos, por lo tanto, la capacidad de almacenamiento de CO_2 disminuye para temperaturas superiores a $400\text{ }^\circ\text{C}$; además, la presencia del Ni facilita el contacto cercano entre el adsorbente y la fase metálica, promoviendo tanto el almacenamiento de CO_2 como la hidrogenación.

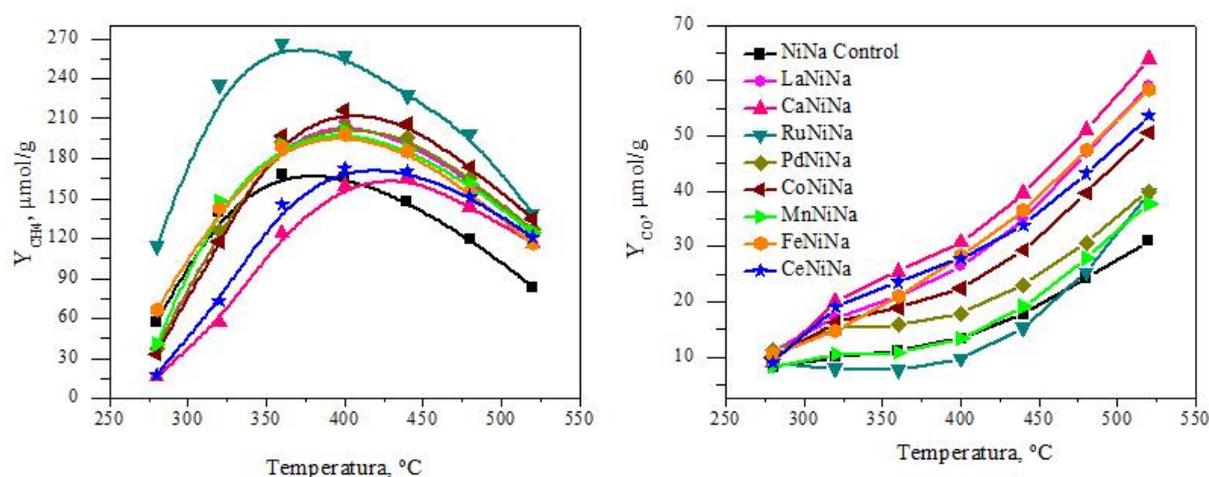


Figura 15.- Perfiles de concentración frente a la temperatura de CH_4 y CO respectivamente.

4.3. ENSAYOS DE ESTABILIDAD

En este apartado se va a analizar la influencia que tiene realizar diversos ciclos en la producción de metano de acuerdo con el procedimiento explicado en el apartado 3.3.4., para ciclos de larga duración; los resultados obtenidos se muestran en la Figura (16).

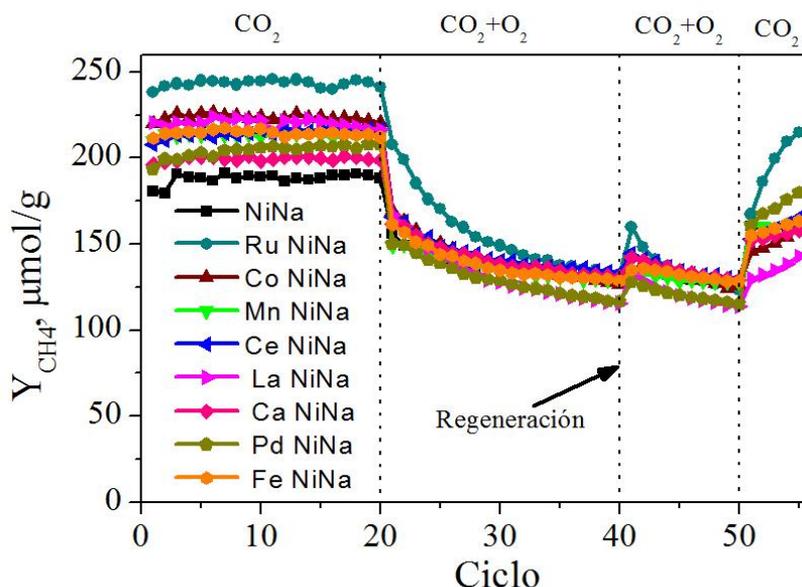


Figura 16.- Representación de la producción de metano, para ciclos de larga duración, de los 9 catalizadores analizados.

La producción de metano se mantiene prácticamente constante para cada muestra durante los 20 primeros ciclos, demostrando una alta estabilidad cuando se trabaja en una atmósfera libre de oxígeno; todas las muestras con promotor presentan mayores producciones en esta etapa que la muestra de referencia, como se ha observado en el apartado anterior. Destaca la muestra Pd NiNa que aumenta su actividad en los primeros ciclos.

La introducción de O_2 durante la etapa de almacenamiento provoca un notorio descenso en la producción de CH_4 , viéndose reducido aproximadamente un 30% en un único ciclo, para verse reducida paulatinamente durante los siguientes. Incluso parece que al final de la segunda tanda de ciclos tiende a estabilizarse a un valor cercano a $140 \mu\text{mol/g}$. La formación de NiO debido al O_2 alimentado, requiere de una etapa previa de reducción mediante la que se produce un mayor consumo de H_2 .

La regeneración en un 10% H_2/Ar durante 30 minutos apenas permite una recuperación de los centros metálicos de Ni, así como de la actividad, observándose solo un pequeño aumento de la producción; finalmente, se comprueba que una atmósfera libre de O_2 , la actividad se ve aumentada y se incrementa con el número de ciclos.

La muestra que contiene Ru presenta una producción de metano significativamente mayor a la obtenida con los demás catalizadores ($250 \mu\text{mol/g}$), como se observó en el apartado anterior. Así como, al alimentar oxígeno presenta los mejores resultados a pesar de que, a partir del ciclo 30, comienza a desactivarse de forma más pronunciada. Igualmente, es la muestra con la que se consigue una mayor regeneración y recuperación de la actividad mediante una atmósfera libre de oxígeno. Por lo que, Ru NiNa es la muestra que presenta las mejores características.

Seguido a la muestra Ru NiNa, las muestras que contienen La y Co presentan elevadas producciones de metano durante los 20 primeros ciclos. A pesar de ello, al alimentar O_2 la muestra de La NiNa se desactiva en mayor medida y presenta menores recuperaciones que la muestra de Co NiNa. Igualmente, Ce NiNa, Fe NiNa y Mn NiNa también muestran

producciones de metano muy similares y algo inferiores durante los 20 primeros ciclos, destacando la muestra con el promotor de Ce con una mejor recuperación mediante H_2 .

Finalmente, las muestras que contienen Pd y Ca comienzan con una producción similar y próxima a la muestra de control, destacando la muestra de Pd NiNa con una producción inicial ascendente y una mayor desactivación; a pesar de ello, es necesario señalar que las muestras que contienen rutenio y paladio tienen una recuperación mayor y más inmediata mediante una atmósfera inerte debido a sus propiedades, por lo que este factor se ve afectado por la presencia de metales nobles.

5. RESUMEN Y CONCLUSIONES

5.1. RESUMEN

Las emisiones de CO₂ en la atmósfera debidas a la industrialización son la causa principal del cambio climático. Para evitar la acumulación de CO₂ en la atmósfera una de las opciones más viables es emplear el proceso de captura y utilización, basado en la reacción de Sabatier. En este trabajo se opera en ciclos, así es posible eliminar la etapa de purificación y almacenamiento del CO₂. Los DFMs empleados se han preparado mediante el método de impregnación húmeda y constan de un 10% Ni como fase activa, un 10% de Na₂CO₃ como adsorbente y están soportados en alúmina. Además, se han introducido ocho promotores: Ca, Ce, Co, Fe, La, Mn, Ru y Pd y se ha analizado su influencia en ciclos de almacenamiento e hidrogenación de CO₂, así como sus propiedades fisicoquímicas. Las muestras han sido caracterizadas por fisisorción de N₂, DRX, quimisorción de H₂, TEM y experimentos a temperatura programada.

La incorporación del adsorbente y la fase activa provocan una disminución en la superficie específica de la alúmina debido, en gran medida, a la reducción del sólido poroso y al bloqueo de los poros de la alúmina producido por las partículas de níquel. Los picos de difracción de la alúmina se encuentran a 37,6°, 45,9° y 67,0° 2θ y los correspondientes al óxido de níquel a 37,2°, 43,3° y a 62,9° 2θ. La incorporación del Na₂CO₃ no es apreciable, por lo que el adsorbente se encuentra altamente disperso. Únicamente las muestras de Ce NiNa y Pd NiNa presentan picos adicionales de baja intensidad correspondientes al CeO₂ y PdO respectivamente.

El níquel se encuentra moderadamente disperso con valores comprendidos entre 1,6 y 5,5%, siendo la mayoría de los valores muy similares a la muestra de control; destaca la muestra que contiene rutenio con valor superior, estos resultados concuerdan con lo observado en las micrografías TEM. La basicidad predominante es la débil, con un pico marcado en torno a 175 °C; se ha comprobado que la incorporación del promotor no altera significativamente estos resultados. También, se aprecia la presencia de las 3 especies reducibles de Ni⁺²: α-NiO entre 400 y 600 °C, β-NiO entre 600 y 760 °C y γ-NiO a partir de 760 °C. La incorporación tanto del adsorbente como de los promotores modifica notablemente la señal de hidrógeno consumido. La presencia del adsorbente debilita la interacción entre Ni y Al₂O₃, favorece la formación de especies de NiO fácilmente reducibles. Por otro lado, destacan las muestras que contienen Pd, Mn y Ru con picos adicionales a los presentes en la muestra de control, cuyas reducciones no quedan englobadas por esta.

De acuerdo con los ensayos de estabilidad y actividad catalítica, se ha comprobado que la muestra que contiene rutenio es la que presenta mejores propiedades y características así como una mayor producción de metano (255 μmol/g) en torno a 400 °C, con una alta estabilidad y una mejor recuperación de su actividad tras la operación con O₂.

5.2. CONCLUSIONES

Una vez analizados los ensayos y experimentos llevados a cabo durante este TFG, se han obtenido las siguientes conclusiones:

- El empleo de materiales de función dual (DFM) así como la operación en ciclos constituyen una alternativa viable para la reducción del CO₂.
- La adición de los diferentes modificadores no influye de manera sustancial en la reducción de la superficie específica. La incorporación del adsorbente y la fase activa, en cambio, si provocan una disminución en la superficie específica de la alúmina

debido, en gran medida, a la reducción del sólido poroso y al bloqueo de los poros de la alúmina producido por las partículas de níquel. El tamaño medio de cristal de las muestras analizadas es menor que el tamaño mínimo de cristal que se puede analizar, a excepción de las muestras que contienen Ce y Pd, presentando picos de difracción adicionales correspondientes a sus óxidos.

- El níquel se encuentra moderadamente disperso con valores comprendidos entre 1,6 y 5,5%, siendo la mayoría de los valores muy similares a la muestra de control; destaca la muestra que contiene rutenio con valor superior. Estos resultados concuerdan con lo observado en las micrografías TEM.
- Las 3 especies reducibles de Ni^{+2} : α -NiO, β -NiO y γ -NiO se encuentran entre 400 y 600 °C, entre 600 y 760 °C y a partir de 760 °C respectivamente para los materiales duales. La presencia del adsorbente debilita la interacción entre Ni y Al_2O_3 , favoreciendo la formación de especies de NiO fácilmente reducibles.
- En la etapa de almacenamiento se produce la adsorción de CO_2 en los centros activos y se forman los carbonatos y bicarbonatos. La concentración de CO_2 aumenta rápidamente debido a la saturación de los sitios de almacenamiento. Mientras tanto, el H_2O se desorbe al comienzo de esta etapa y alcanza su máximo inmediatamente, revelando la adsorción de CO_2 en los centros de almacenamiento hidratados. En la etapa de hidrogenación-metanación la descomposición de los carbonatos de sodio se ve favorecida, así como su conversión a metano en los centros metálicos. Durante esta etapa se observa la formación de CH_4 y H_2O a partir del fenómeno *spillover* a la salida del reactor. Por otro lado, también se produce una pequeña cantidad de CO a través de la reacción RWGS. Apenas sale del reactor CO_2 sin reaccionar y la mayoría se transforma en metano.
- La producción de CH_4 presenta un máximo alrededor de 400 °C en todos los casos; inicialmente aumenta a medida que se incrementa la temperatura hasta alcanzar ese máximo y por último disminuye. La evolución de CH_4 se puede explicar a partir de la estabilidad de los carbonatos y su descomposición durante la etapa de hidrogenación. La incorporación de los promotores presenta mejoras en la actividad catalítica, la muestra que contiene rutenio es la que presenta la mayor producción de metano (255 $\mu\text{mol/g}$) a 400 °C, así como una alta selectividad.
- Todas las muestras presentan una alta estabilidad si se trabaja en una atmósfera libre de O_2 . Este parámetro disminuye notablemente en los primeros 5 ciclos, al alimentar O_2 , más gradualmente en los siguientes. Es posible recuperar la actividad mediante una regeneración con H_2 así como mediante una atmósfera inerte. Los metales nobles como el Ru o el Pd poseen una mejor capacidad de regenerarse.

5.3. LINEAS FUTURAS

Una tarea importante para avanzar hacia la comercialización es ampliar el sistema del reactor y estudiar los efectos de un efluente de gas de combustión real. Dado que el DFM se colocará aguas abajo del equipo de eliminación, los contaminantes tóxicos y los venenos potenciales como el SO_x se reducirán, pero no serán cero, por lo que se debe considerar su impacto.

6. NOMENCLATURA

6.1. ABREVIATURAS

BET	Brunauer, Emmett y Teller.
BJH	Barrett, Joyner y Halenda.
CCS	Captura y secuestro de dióxido de carbono.
CCU	Captura y utilización de dióxido de carbono.
CE	Comisión Europea.
DFM	Dual function material (Materiales de función dual).
DME	Éter dimetílico.
EDX	Energy-dispersive X-ray spectroscopy (Espectroscopía de rayos X dispersiva)
FTIR	Fourier Transform Infrared Spectroscopy (Espectroscopia de Infrarrojo con Transformada de Fourier).
GEI	Gases de efecto invernadero.
GNS	Gas natural sintético.
IUPAC	International Union of Pure and Applied Chemistry.
PtG	Power to Gas (Energía a gas).
RWGS	Reverse Water Gas Shift.
TEM	Transmission Electron Miscroscopy (Microscopio Electrónico de Transmisión)
TFG	Trabajo Fin de Grado.
TPD	Temperature Programmed Desorption (Desorción a temperatura programada).
TPR	Temperature Programmed Reduction (Reducción a temperatura programada).
TPSR	Temperature Programmed Reduction in the Surface (Reducción a temperatura programada en la superficie).
UE	Unión Europea.
WGS	Water Gas Shift.
XRD	X-Ray Diffraction (Difracción de Rayos X).

6.2. VARIABLES Y CONSTANTES FÍSICAS

A_m	Área de la sección transversal del adsorbato (nm^2).
-------	---

C	Parámetro función de las entalpías de adsorción y desorción.
d	Espaciado entre planos cristalinos de una misma familia (nm).
d_c	Tamaño medio del cristal (Å).
D	Dispersión metálica (%).
e	Espesor de la capa adsorbida (Å).
K	Factor de forma que depende de la forma de las partículas.
m	Masa de la muestra (g).
M_m	Masa molecular del metal (g/mol).
n	Múltiplo de la longitud de onda.
N_A	Número de Avogadro, $6,023 \times 10^{23}$ (átomos/mol).
N_S	Átomos superficiales metálicos por unidad de masa de catalizador.
N_{tot}	Número de átomos metálicos totales por unidad de masa de catalizador.
P	Presión (kPa).
P_0	Presión de saturación del adsorbato (kPa).
P/P_0	Presión relativa (adimensional).
R	Constante de los gases ideales, 8,314 (J/ mol K).
r_p	Radio de poro (Å).
S_{BET}	Superficie específica (m ² /g).
T	Temperatura (°C).
V_{ads}	Volumen de gas adsorbido por unidad de masa en el equilibrio (cm ³ /g).
V_m	Volumen molar adsorbido en la monocapa (cm ³ /g).
V_{mol}	Volumen molar de adsorbato (cm ³ /mol).

6.3. SÍMBOLOS GRIEGOS

β_{obs}	Anchura experimental observada (Å).
β_{ins}	Anchura instrumental (Å).
β	Ensanchamiento neto del pico de difracción (radianes).
λ	Longitud de onda (nm).

θ	Ángulo de incidencia de la radiación X (°).
ψ	Tensión superficial del adsorbato (N/m).
ν	Ángulo de contacto de la fase condensada y las paredes del sólido.
χ	Factor estequiométrico de adsorción del gas sobre el metal.

7. BIBLIOGRAFÍA

- Al-Mamoori, A., Rownaghi, A.A., Rezaei, F., 2018. Combined capture and utilization of CO₂ for syngas production over dual-function materials. *ACS Sust. Chem. Eng.* 6, 13551-13561.
- Bang, Y., Seo, J.G., Song, I.K., 2011. Hydrogen production by steam reforming of liquefied natural gas (LNG) over mesoporous Ni-La-Al₂O₃ aerogel catalysts: Effect of La content. *International Journal of Hydrogen Energy* 36, 8307-8315.
- Biset-Peiró, M., Guilera, J., Zhang, T., Arbiol, J., Andreu, T., 2019. On the role of ceria in Ni-Al₂O₃ catalyst for CO₂ plasma methanation. *Applied Catalysis A, General* 575, 223-229.
- Brooks K.P, Hu J, Zhu H., Kee R.J., 2007. Methanation of carbon dioxide by hydrogen reduction using the Sabatier process in microchannel reactors. *Chem Eng Sci* 62, 1161-1170.
- Dace, E., Blumberga, D., Veidebergs, I., 2015. Modeling syngas composition in an integrated system of biomass gasification, electrolysis and methanation. *Energy procedia* 75, 801-806.
- Davidson, O., Metz. B., de Coninck, H., Loos, M., Meyer, L., 2005. La captación y el almacenamiento de dióxido de carbono. Informe especial del IPPC. Grupo intergubernamental de Expertos sobre el cambio climático, España 92-9169-319-7.
- Duyar, M.S., Arellano Treviño, M.A., Farrauto, R.J., 2015. Dual function materials for CO₂ capture and conversión usign renewable H₂. *Appl. Catalysis B: Environmental* 168-169, 370-376.
- Duyar, M.S., Wang, S., Arellano Treviño M.A., Farrauto, R.J., 2016. CO₂ utilization with a novel dual function material (DFM) for capture and catalytic conversión tosynthetic natural gas: Anupdate. *Journal of CO₂ utilization* 15, 65-71.
- EFE verde. La CE presenta su estrategia para eliminar el CO₂ de la unión europea en 2050. (28 de noviembre de 2018) disponible en: <http://cort.as/-HOx3> acceso verificado 11/05/2019.
- Evans, A., Strezov, V., Evans, T.J., 2016. Assesment of utility energy storage options for increased renewable energy penetration. *Renewable Sustainable Energy Review* 4141-7.
- Goeppert, A., Czaun, M., Surya Prakash, G.K., Olah, G.A., 2012. Air as the renwable carbon source of the future: an overview of CO₂ capture from the atmosphere. *Energy Environ. Sci.* 5, 7833.
- Götz, M., Lefebvre, J., Mörs, F., McDaniel, A., Graf, F., Bajohr, S., Reimert, R., Kolb, T., 2016. Renewable Power-to-Gas: A technological and economic review. *Renewable Energy* 85, 1371-1390.
- Gruene, P., Belova, A.G., Yegulalp. T.M., Farrauto, R.J., Castaldi, M.J., 2011. Dispersed Calcium Oxide as a Reversible and Efficient CO₂ – Sorbent at Intermediate Temperatures. *Ind. Eng. Chem. Research* 50, 4042-4049.
- Horváth, É., Baán, K., Varga, E., Oszkó, A., Vágó, Á., Tőro, M., Erdohelyi, A., 2017. Dry reforming of CH₄ on Co/Al₂O₃ catalysts reduced at different temperatures. *Catalysis today* 281, 233-240.

- Kim, G.J., Kim, M.S., Byun, J.Y., Hong, S.C., 2019. Effects of Ru addition to Pd/Al₂O₃ catalysts on metanol steam reforming reaction: A mechanistic study. *Applied Catalysis A: General* 572, 115-123.
- Kousi, K., Kondarides, D.I., Verykios, X.E., Papadopoulou, C., 2017. Glycerol steam reforming over modified Ru/Al₂O₃ catalysts. *Applied Catalysis A: General* 542, 201-211.
- Lazdans, A., Dace, E., Gusca, J., 2016. Development of the experimental scheme for methanation process. *Energy Procedia* 95, 540-545.
- Li, S., Gong, S., Tang, H., Ma, Z., Liu, Z.T., Liu, Y., 2018. Preparation of bimetallic Ni@Ru nanoparticles supported on SiO₂ and their catalytic performance for CO methanation. *Chemical Engineering Journal* 334, 2167-2178.
- Li, Z., Huang, Y., Zhu, M., Chen, X., Mei, H., 2018. Catalytic performance of Ni/Al₂O₃ catalyst for hydrogenation of 2-methylfuran to 2-methyltetrahydrofuran. *Journal of Fuel Chemistry and Technology* 46, 54-58.
- Liu, Q., Shengjia, W., Zhao, G., Yang, H., Yuan, M., An, X., Zhou, H., Qiao, Y., Tian, Y., 2018. CO₂ methanation over ordered mesoporous NiRu-doped CaO-Al₂O₃ nanocomposites with enhanced catalytic performance. *International Journal of Hydrogen Energy* 43, 239-250.
- Liu, Q., Bian, B., Fan, J., Yang, J., 2018. Cobalt doped Ni based ordered mesoporous catalyst for CO₂ methanation with enhanced catalytic performance. *International Journal of Hydrogen Energy* 43, 4893-4901.
- Lu, H., Yang, X., Gao, G., Wang, J., Han, C., Liang, X., Li, C., Li, Y., Zhang, Z., Chen, X., 2016. Metal (Fe, Co, Ce or La) doped nickel catalyst supported on ZrO₂ modified mesoporous clays for CO and CO₂ methanation. *Fuel* 183, 335-344.
- Luisetto, I., Sarno, C., De Felicis, D., Basoli, F., Battocchio, C., Tuti, S., Licoccia, S., Di Bartolomeo, E., 2017. Ni supported on γ -Al₂O₃ promoted by Ru for the dry reforming of methane in packed and monolithic reactors. *Fuel Process. Technol.* 158, 130-140.
- Masiran, N., Vo, D.N., Salam, M.A., Abdullah, B., 2016. Improvement on Coke Formation of CaO-Ni/Al₂O₃ Catalysts in Ethylene Production via Dehydration of Ethanol. *Procedia Engineering* 148, 1289-1294.
- Meylan F.D, Moreau V, Erkman S., 2015. CO₂ utilization in the perspective of industrial ecology, an overview. *Journal of CO₂ Util* 2, 101-108.
- Meylan F.D, Moreau V, Erkman S., 2016. Material constraints related to storage of future European renewable electricity surpluses with CO₂ methanation. *Energy Procedia* 94, 366-376.
- Meylan F.D, Piguet, F.P., Erkman S., 2017. Power-to-gas through CO₂ methanation: assesment of the carbon balance regarding EU directives. *Energy Storage* 11, 16-24.
- Milhet, M., Lazar, M.D., 2018. Methanation of CO₂ on Ni/ γ -Al₂O₃: Influence of Pt, Pd or Rh promotion. *Catalyst today* 306, 294-299.

- Moghaddam, S.V., Rezaei, M., Meshkani, F., Darouhegi, R., 2018. Carbon dioxide methanation over Ni-M/Al₂O₃ (M: Fe, Co, Zr, La and Cu) catalysts synthesized using the one-pot sol-gel synthesis method. *International Journal of Hydrogen Energy* 43, 16522-16533.
- Mork, Y.S., Kang, H.C., Lee, H.J, Koh, D.J., Shim, D.N., 2010. Effect of non-thermal plasma on the methanation of carbón monoxide over nikcel catalyst. *Plasma Chem.* 30, 437-447.
- Müller, K., Fleige, M., Rachow, F., Schmeißer, D., 2013. Sabatier based CO₂-methanation of flue gas emitted by conventional power plants. *Energy Procedia* 40, 240-248.
- Nema, P., Nema, S., Roy, P., 2012. An overview of global climate changing in current scenario and mitigation action. *Renewable Sustainable Energy Rev.* 16, 2329–2336.
- Norsic, C., Tatibouët, J.M., Dupeyrat, C., Fourré, E., 2016. Non-thermal plasma assisted catalysis of methanol oxidation on Mn, Ce and Cu oxides supported on γ -Al₂O₃. *Chemical Engineering Journal* 304, 563-572.
- Pan, Q., Peng, T., Sun, S., Wang, S., Wang, S., 2014. Insight into the reaction route of CO₂ methanation: Promotion effect of medium basic sites. *Catalysis Communications* 45, 74-78.
- Ribeiro, L.S., Delgado, J.J., Órfao, J.J.M., Pereira, M.F.R., 2017. Carbon supported Ru-Ni bimetallic catalysts for the enhanced one-pot conversion of cellulose to sorbitol. *Applied Catalysis B: Environmental* 217, 265-274.
- Sabatier, P., Senderens, J.B., 1902. New syntesis of methane, *J. Chem. Soc, Faraday Transac* 82, 333-7.
- Schiebahn, S., Grube, T., Robinius, M., Tietze, V., Kumar, B., Solten, D., 2015. Power to gas: technological overview, systems analysis and economic assessment for a case study in Germany. *International Journal of Hydrogen Energy* 40, 4285-4295.
- Stangeland, K., Kalai, D., Li, H., Yu, Z., 2017. CO₂ methanation: the effect of catalysts and reaction conditions. *Energy Procedia* 105, 2022-2027.
- Sun, H., Wang, J., Zhao, J., Shen, B., Shi, J., Huang, J., Wu, C., 2019. Dual functional catalytic materials of Ni over Ce-modified CaO sorbents for integrated CO₂ capture and conversion. *Applied Catalysis B: Environmental* 244, 63-75.
- Takano, H., Shunomiya, H., Izumiya, K., Kumagai, N., Habazaki, H., Hashimoto, K., 2015. CO₂ methanation of Ni catalysts supported on tetragonal ZrO₂ doped with Ca²⁺ and Ni²⁺ ions. *International Journal of Hydrogen Energy* 40, 8347-8355.
- Veselovskaya, J.V., Parunin, P.D., Netskina, O.V., Okunev, A.G., 2018. A novel process for renewable methane production: combining direct air capture by K₂CO₃/Alumina sorbent with CO₂ methanation over Ru/Alumina catalyst. *Topics in catalysis*.
- Walker, S., Lanen, D., Mukherjee, U., Fowler, M., 2017. Greenhouse gas emissions reduction from applications of Power-To-Gas in power generation. *Sust. En. Techn. Assess.* 20, 25-32.
- Wan Abu Bakar, W.A., Ali, R., Mohammad, N.S., 2015. The effect of noble metals on catalytic methanation reaction over supported Mn/Ni oxide based. *Arabian Journal of Chemistry.* 8, 632-643.

Wang J., Yuan, C., Yao, N., Li, X., 2018. Effect of the nanostructure and the Surface composition of bimetallic Ni-Ru nanoparticles on the performance of CO methanation. *Applied Surface Science* 441, 816-823.

Wang, S., Farrauto, R.J., Karp, S., Jeon, J.H., Schruk, E.T., 2018. Parametric, cyclic aging and characterization studies for CO₂ capture from flue gas and catalytic conversion to synthetic natural gas using a dual functional material (DFM). *Journal of CO₂ Utilization*. 27, 390-397.

Zhang, L., Bian, L., Li, Z., Xia, R., 2015. The promoted reaction of CeO₂ for the Ni/Al₂O₃-catalyzed methanation of CO₂. *Kinetics and catalysis* 56, 329-334.

Zhao, B., Jiang, D., Xie, Y., 2002. Dispersion of Na₂CO₃ on γ -Al₂O₃ and the threshold effect in flue-gas desulfurization. *Fuel* 81, 1565-1568.

Zheng, Q., Farrauto, R., Nguyen, A.C., 2016. Adsorption and Methanation of Flue Gas CO₂ with Dual Functional Catalytic Materials: A Parametric Study. *Ind. Eng. Chem. Res.* 55, 6768-6776.

Zhou, J., Ma, H., Jin, F., Zheng, H., Ying, W., 2018. Mn and Mg dual promoters modified Ni/Al₂O₃ catalysts for high temperature syngas methanation. *Fuel Processing Technology* 172, 225-232.

Zhou, L., Wang, Q., Ma, L., Chen, J., Ma, J., Zi, Z., 2014. CeO₂ promoted mesoporous Ni/Al₂O₃ catalyst and its reaction conditions for CO₂ methanation. *Catal Lett* 145, 612-619.