

Trabajo Fin de Grado
Grado en Ingeniería Química

Reformado seco de metano intensificado sobre espumas cerámicas de Ni: Efecto de la carga de níquel

Autora:
Ainhoa Díez Ortuzar
Directores:
Rubén López Fonseca
Andoni Choya Atencia

INDICE

<u>1. INTRODUCCIÓN</u>	1
<u>1.1. CAMBIO CLIMÁTICO</u>	1
<u>1.1.1. El efecto invernadero</u>	1
<u>1.2. TECNOLOGÍAS PARA LA REDUCCIÓN DE LAS EMISIONES DE CO₂</u>	2
<u>1.2.1. Sistemas de captura de CO₂</u>	3
<u>1.2.2. Aplicaciones del CO₂</u>	4
<u>1.3. UTILIZACIÓN DEL CO₂ COMO MATERIA PRIMA</u>	5
<u>1.4. REFORMADO SECO DE METANO (DRM)</u>	7
<u>1.5. CATALIZADORES PARA EL REFORMADO SECO DE METANO</u>	8
<u>2. OBJETIVOS</u>	11
<u>3. PROCEDIMIENTO EXPERIMENTAL</u>	12
<u>3.1. SÍNTESIS DE LOS CATALIZADORES</u>	12
<u>3.2. TÉCNICAS DE CARACTERIZACIÓN</u>	12
<u>3.2.1. Difracción de Rayos X (XRD)</u>	12
<u>3.2.2. Espectroscopia Raman</u>	13
<u>3.2.3. Reducción a temperatura programada con hidrógeno (H₂-TPR)</u>	14
<u>3.3. ESTUDIO DE LA ACTIVIDAD CATALÍTICA</u>	14
<u>3.3.1. Descripción del equipo de reacción</u>	14
<u>3.3.2. Procedimiento experimental</u>	15
<u>4. RESULTADOS</u>	16
<u>4.1. CARACTERIZACIÓN DE LOS CATALIZADORES</u>	16
<u>4.1.1. Carga de NiAl₂O₄ de las espumas catalíticas</u>	16
<u>4.1.2. Difracción de Rayos X (XRD)</u>	16
<u>4.1.3. Reducción a temperatura programada con hidrógeno (H₂-TPR)</u>	19
<u>4.2. COMPORTAMIENTO EN REACCIÓN</u>	20
<u>4.2.1. Actividad catalítica</u>	20
<u>4.3. GENERACIÓN DE COQUE EN LAS ESPUMAS CATALÍTICAS</u>	26
<u>5. RESUMEN Y CONCLUSIONES</u>	28
<u>5.1. RESUMEN</u>	28
<u>5.2. CONCLUSIONES</u>	29
<u>6. NOMENCLATURA</u>	30
<u>7. BIBLIOGRAFIA</u>	32

1. INTRODUCCIÓN

La contaminación del medio ambiente constituye uno de los problemas más importantes del mundo actual, debido al fuerte desarrollo industrial y demográfico que se ha producido en el último siglo. Así, dicho desarrollo ha conllevado un aumento significativo del consumo de materias primas y de energía, lo que se ha traducido en un mayor consumo de combustibles fósiles, de los cuales existen reservas limitadas. Esto ha llevado a gobiernos e instituciones de todo el mundo a definir e implementar regulaciones cada vez más estrictas en cuanto a la emisión de contaminantes y al consumo de recursos y energía, y a desarrollar formas más sostenibles y limpias de llevar a cabo sus actividades. A pesar de ello, la sociedad moderna aun depende fuertemente de los combustibles fósiles y sigue una tendencia de consumo de recursos que está muy lejos de ser sostenible.

Por todo esto, a medio y corto plazo, la humanidad debe hacer frente a una serie de problemas si quiere seguir existiendo y desarrollándose en este planeta. Entre los 17 Objetivos de Desarrollo Sostenible (ODS) descritos por las Naciones Unidas en 2015, la necesidad de producir energía asequible y no contaminante, alcanzar una producción y un consumo de recursos responsable y combatir la desertificación y la contaminación de los océanos, son objetivos prioritarios (Naciones Unidas, 2019). Sin embargo, el reto más urgente a corto plazo es combatir el cambio climático.

1.1. CAMBIO CLIMÁTICO

El Panel Intergubernamental del Cambio Climático (IPCC) define el cambio climático como “los cambios en el estado del clima que se pueden identificar por cambios en la media y/o la variabilidad de sus propiedades y que persiste por un periodo de tiempo prolongado” (IPCC, 2014).

Los factores que impulsan el cambio climático son diversos. Algunos, como las variaciones del ciclo solar o el vulcanismo son completamente naturales y están fuera del control humano. Sin embargo, el principal impulsor del cambio climático en los últimos años ha sido la actividad humana, a través de las emisiones antropogénicas de gases de efecto invernadero.

1.1.1. El efecto invernadero

El efecto invernadero es el proceso por el que la radiación térmica emitida por la superficie del planeta es absorbida por ciertos gases presentes en la atmósfera terrestre, denominados gases de efecto invernadero, y es devuelta de nuevo a la superficie terrestre, causando un aumento de la temperatura superficial media. Los gases de efecto invernadero son aquellos capaces de absorber y emitir radiación infrarroja. Los gases de efecto invernadero presentes en la atmósfera terrestre son el vapor de agua, el dióxido de carbono (CO_2), el metano (CH_4), el óxido nitroso (N_2O), el ozono troposférico (O_3) y la familia de los compuestos clorofluorocarbonados (CFC) e hidrofluorocarbonados (HFC).

A pesar de encontrarse en muy baja concentración en la atmósfera terrestre, los gases de efecto invernadero son cruciales para el desarrollo de la vida en el planeta, ya que sin ellos la temperatura media de la tierra estaría en torno a los -18°C . Sin embargo, desde el inicio de la revolución industrial, la actividad humana a aumentado de forma progresiva la concentración de estos gases en la atmósfera. Así, al ritmo actual de emisión, se estima que la temperatura media de la tierra habrá aumentado en 2°C para el año 2036 (Schurer y cols., 2013).

La contribución de cada gas al efecto invernadero global depende principalmente de la naturaleza de dicho gas y de su abundancia en la atmósfera. Sin embargo, como cada gas también posee un tiempo de residencia en la atmósfera completamente diferente, evaluar dicha contribución no es tarea fácil. Por esta razón existen los valores del Potencial de Calentamiento Global (GWP), que se calculan basándose en la eficacia de cada gas como gas de efecto invernadero y en su tiempo de vida. Así, los GWP toman como referencia el efecto invernadero causado por el CO₂ y cambian en función de la escala de tiempo considerada para su cálculo. De esta manera, si un gas de efecto invernadero posee un mayor tiempo de residencia que el CO₂, su GWP aumentará al aumentar la escala de tiempo. La Tabla 1 presenta varios valores de GWP para los gases de efecto invernadero más comunes.

Tabla 1.- Tiempos de residencia atmosférico y valores GWP de los gases de efecto invernadero más abundantes (Schmidt y cols., 2010).

Gas	Tiempo de residencia, años	GWP	
		20 años	100 años
Dióxido de carbono (CO₂)	30-95	1	1
Metano (CH₄)	12	84	28
Óxido nitroso (N₂O)	121	264	265
CFC-12 (CCl₂F₂)	100	10,800	10,200
Hexafluoruro de azufre (SF₆)	3,200	17,500	23,500

Según la Agencia Medioambiental Europea, los sectores con la mayor contribución a las emisiones antropogénicas de gases de efecto invernadero en 2017 fueron el transporte (29%), la producción de energía eléctrica (27%) y la industria (20%). Del total de emisiones de ese año, el 81% correspondieron a emisiones directas de CO₂. Asimismo, las principales fuentes antropogénicas de metano fueron la degradación de materia orgánica en la agricultura y la fermentación entérica en el ganado, que supusieron el 53% del total de emisiones de este gas (European Environment Agency, 2019).

En las últimas décadas se han establecido varios acuerdos entre países para tratar de hacer frente a la amenaza del cambio climático. Así, en 1997 se firmó el Protocolo de Kyoto, que fue el primero en establecer objetivos de emisiones para ciertos países. Sin embargo, no fue hasta 2015, con el Acuerdo de París, cuando los gobiernos de todo el mundo acordaron limitar el aumento de la temperatura media mundial por debajo de 2 °C, con el objetivo de reducir el impacto del cambio climático. A pesar de los esfuerzos realizados, en noviembre de 2019, el Parlamento Europeo se vio obligado a declarar la emergencia climática y medioambiental y a urgir a todos los estados miembros a trabajar más intensamente para combatir y contener la amenaza del cambio climático (Parlamento Europeo, 2019). Recientemente, se ha aprobado el Pacto por el Clima de Glasgow (Naciones Unidas, 2021), en el que se han establecido medidas para cumplir con los objetivos marcados en el acuerdo de París. Para ello, los gobiernos han impulsado los compromisos de abandonar las energías basadas en el carbón, detener e invertir la deforestación, reducir las emisiones de metano y acelerar el cambio a los vehículos eléctricos.

1.2. TECNOLOGÍAS PARA LA REDUCCIÓN DE LAS EMISIONES DE CO₂

Las soluciones más generalmente aceptadas para reducir las emisiones de CO₂ a la atmósfera involucran la implementación de tres estrategias diferentes (Hunt y cols., 2010): reducción del consumo energético, cambios en el modelo de consumo o un cambio en la actitud respecto a los recursos y los residuos. Actualmente, las dos estrategias más desarrolladas son las dos primeras. Estas dos estrategias están resultando en un menor consumo de carbón gracias al desarrollo de tecnologías de alta eficiencia, la reducción en el consumo de energía per cápita y

la sustitución de las energías basadas en combustibles fósiles por otras renovables como la eólica, la solar, la biomasa, etc. Sin embargo, aún existe un gran potencial en cambiar nuestra actitud hacia el residuo que producimos en mayor cantidad: el dióxido de carbono.

La implementación de los procesos de utilización del dióxido de carbono son un elemento clave para el desarrollo sostenible, ya que las dos primeras estrategias anteriormente descritas tienen una capacidad de mejora limitada y, además, no se espera que los combustibles fósiles dejen de ser nuestra principal fuente de energía en las próximas décadas. La reducción de las emisiones de dióxido de carbono puede realizarse bien mediante tecnologías de captura y almacenamiento de carbono o mediante la utilización del dióxido de carbono como alimentación en procesos químicos. Estos dos enfoques son complementarios, ya que mientras las tecnologías de captura y almacenamiento buscan almacenar enormes cantidades de dióxido de carbono, las tecnologías de utilización química tienen el objetivo de convertir ese CO_2 en productos de alto valor añadido. Asimismo, muchas de las tecnologías desarrolladas actualmente para la utilización química del CO_2 requieren que este sea puro. Por esto, la implementación de las dos soluciones al mismo tiempo (captura y utilización) es necesaria.

1.2.1. Sistemas de captura de CO_2

La captura de dióxido de carbono ya se aplica en ciertas fuentes estacionarias de altas emisiones tales como centrales térmicas, plantas de procesamiento de combustibles y otras instalaciones industriales (siderurgia y metalurgia, cementeras y plantas químicas de alta producción). La captura de CO_2 de fuentes móviles y pequeñas (transporte, edificios comerciales y residenciales) aún resulta complicada y más cara que la aplicada a fuentes estacionarias, por lo que el desarrollo de estas tecnologías actualmente solo se centra en las últimas. Los sistemas de captura de CO_2 de instalaciones de combustión de combustibles fósiles y biomasa incluyen los siguientes tipos (Figura 1): post-combustión, pre-combustión, oxi-combustión y captura desde corrientes de proceso (Hunt y cols., 2010).

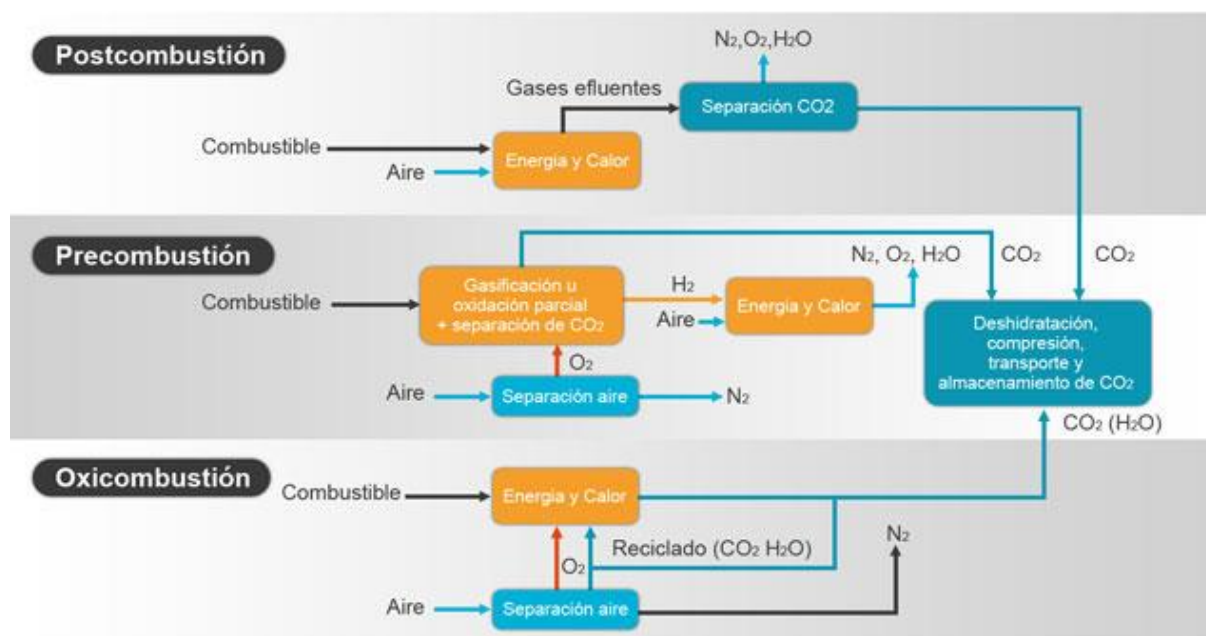


Figura 1.- Tecnologías de captura de CO_2 (Plataforma Tecnológica Española del CO_2 , 2022).

En los sistemas de captura por post-combustión, el combustible fósil o la biomasa se queman con aire. Los gases de combustión se hacen pasar a través de un equipo que captura el CO_2 y

los gases restantes son emitidos a la atmósfera. Estos sistemas se pueden aplicar a plantas térmicas alimentadas con combustibles fósiles. Por otro lado, los sistemas de captura por pre-combustión involucran la reacción del combustible con oxígeno, aire o vapor, con el objetivo de obtener gas de síntesis (mezcla de H_2 y CO) como producto principal. El monóxido de carbono resultante se hace reaccionar con vapor en la reacción de desplazamiento de gas de agua (reacción Water Gas Shift o WGS) para producir H_2 y CO_2 (IPCC, 2005). El CO_2 producido es separado seguidamente. De esta manera se obtiene una corriente rica en H_2 que puede tener numerosas aplicaciones (turbinas de gas, motores, pilas de combustible, etc.). Las plantas de ciclo combinado con gasificación integrada (plantas IGCC) pueden utilizar gas de síntesis como combustible y utilizar sistemas de captura pre-combustión.

Los sistemas de oxi-combustión llevan a cabo la combustión del combustible con una corriente de oxígeno puro en lugar de aire. De esta manera, los gases de combustión consisten principalmente en CO_2 y agua. Uno de los principales inconvenientes de este sistema es la alta temperatura de las llamas, como resultado de realizar la combustión con oxígeno puro, lo que encarece los materiales necesarios en su instalación además del coste que supone la separación del oxígeno del aire. Sin embargo, una parte de los gases de combustión se pueden recircular de vuelta al reactor para moderar la temperatura de combustión. Por último, las técnicas de post-combustión, pre-combustión y oxi-combustión se pueden aplicar a procesos como la purificación del gas natural, la producción de gas de síntesis rico en H_2 para obtener amoníaco o combustibles líquidos, a la industria del cemento o a la producción de acero, para capturar el CO_2 generado en dichos procesos.

Para capturar el CO_2 y separarlo de las corrientes de gases de combustión en los procesos anteriormente descritos existen varias técnicas, basadas en procesos físicos y químicos, como la absorción, la adsorción o la tecnología de membranas (IPCC, 2005). La absorción química emplea típicamente aminas como la MEA (monoetanolamina). Los gases de combustión se hacen burbujear a través de una disolución de MEA, lo que resulta en la formación de carbamato de MEA. El CO_2 se separa de este compuesto mediante calentamiento, lo que regenera a su vez la MEA. El principal inconveniente de esta técnica es que resulta muy energéticamente intensiva. Además, la MEA se puede degradar térmicamente si se calienta demasiado.

Por otro lado, las técnicas de adsorción normalmente emplean materiales sólidos, como el carbón activo, tamices moleculares, polímeros u otros materiales con alta afinidad por el CO_2 . Los procesos de adsorción/desorción se suelen llevar a cabo en sistemas PSA (adsorción por presión alternada) o sistemas TPA (adsorción por temperatura alternada). Estos procesos suelen considerarse menos intensivos energéticamente y más baratos, pero requieren grandes cantidades de adsorbente para poder tratar los grandes caudales de gases de combustión de centrales térmicas estacionarias. Otros procesos de separación involucran membranas que permiten la permeación de un gas específico a través de ellas. En este caso, la fuerza impulsora del proceso es la diferencia de presión, por lo que esta técnica se puede utilizar para gases de combustión a alta presión. Las membranas pueden fabricarse de varios materiales tales como polímeros, metales o cerámicas y se pueden utilizar para separar H_2 , O_2 o CO_2 de corrientes industriales. Sin embargo, la tecnología de membranas aún no se aplica a gran escala, debido a problemas de fiabilidad y a los costes requeridos para la captura de CO_2 .

1.2.2. Aplicaciones del CO_2

El CO_2 capturado puede encontrar aplicaciones en diversas áreas de la industria. Actualmente, el CO_2 se puede utilizar en sectores tan dispares como el procesado, conservación y envasado de alimentos, la carbonatación de bebidas, el descafeinado del café, la horticultura, la supresión

de incendios, la producción de urea y de productos farmacéuticos o la recuperación de aceites. Desafortunadamente, muchas de estas aplicaciones se dan a pequeña escala y el CO₂ emitido por ellas no puede volver a ser capturado. Aplicaciones futuras potenciales como la conversión química o biológica del CO₂ sí resultan en una fijación a largo plazo del CO₂ y por tanto en una reducción de emisiones (Hunt y cols., 2010).

El uso tecnológico actual del CO₂ es pequeño y de bajo volumen. Así, se estima que solo se utilizan unas 15-20 toneladas/año de CO₂ de esta manera y no se espera que dicha cantidad aumente de forma significativa en las próximas décadas. El CO₂ aplicado a la industria alimentaria se utiliza para la carbonatación de refrescos, cerveza y vinos. La mayor parte del CO₂ utilizado para la carbonatación de bebidas se obtiene de procesos de fermentación. Otra aplicación del CO₂ en la producción de alimentos consiste en el envasado bajo atmósfera protectora, lo que reduce el crecimiento microbiano en la comida procesada y limita su oxidación. El CO₂ supercrítico también se utiliza para descafeinar el café a escala industrial y para la extracción de sabores y fragancias (Ramalakshmi y Raghavan, 1999).

El dióxido de carbono también se utiliza para la supresión de incendios, tanto en extintores como inyectado en materiales para reducir su inflamabilidad. Otra pequeña aplicación del CO₂ consiste en utilizarlo como refrigerante en sistemas de compresión de vapor. Asimismo, el hielo seco (CO₂ sólido) también se utiliza para la refrigeración de productos cárnicos y otros alimentos congelados. Por último, algunas plantas de tratamiento de aguas utilizan CO₂ para remineralizar aguas desaladas y para la neutralización de aguas residuales de alta alcalinidad que pueden ser producidas por ciertas industrias como la textil, la industria de los pigmentos o la industria papelera (Song, 2006).

El CO₂ también se puede utilizar para la extracción de combustibles fósiles en los campos de extracción de petróleo, gas natural o carbón. Así, el CO₂ se inyecta en yacimientos agotados de petróleo donde actúa como disolvente, reduciendo la viscosidad del petróleo y permitiendo que fluya a través del pozo de extracción. Además, cuando se agota la producción del pozo, el CO₂ inyectado puede permanecer almacenado permanentemente en el yacimiento. Esta técnica permite aumentar la producción de petróleo y gas natural de los yacimientos y se considera relativamente segura. Por otro lado, el CO₂ también se puede inyectar en yacimientos de carbón, lo que aumenta su producción de metano. No obstante, esta técnica aún se encuentra en desarrollo (National Energy Technology Laboratory, 2010).

Por último, las aplicaciones biológicas del CO₂ se centran en el uso del CO₂ en sistemas de fotosíntesis sintéticos para la producción de alimentos y biocombustibles. Aunque aún no existen sistemas a gran escala de este tipo, su potencial ya se ha confirmado a escala de planta piloto. El CO₂ también encuentra aplicaciones en horticultura, donde se utiliza para mantener la concentración óptima de CO₂ en la atmósfera de invernaderos y maximizar así el crecimiento de las plantas; y para estimular el crecimiento de organismos marinos, como las algas, que son una fuente de biomasa. La biomasa obtenida en ambos casos se puede utilizar en sistemas de gasificación para producir energía o biocombustibles (Quadrelli y cols., 2011).

1.3. UTILIZACIÓN DEL CO₂ COMO MATERIA PRIMA

La imagen del dióxido de carbono a nivel científico, social e industrial ha cambiado drásticamente en las últimas décadas. El dióxido de carbono ya no es solo considerado un contaminante dañino, sino un compuesto químico valioso y una importante fuente de carbono. Las tecnologías de captura y separación del CO₂ que se aplican actualmente pueden producir corrientes de CO₂ de alta pureza para la producción de compuestos químicos y combustibles.

También existen numerosos procesos tecnológicos a gran escala (refinerías, producción de amoníaco y óxido de etileno, procesado de gas natural y producción de H₂, entre otras) que pueden producir corrientes de CO₂ puro (Ampelli y cols., 2015). Como se ha visto en el apartado anterior, este CO₂ presenta numerosas aplicaciones. Sin embargo, su uso como materia prima en la industria química presenta un gran potencial con un gran número de oportunidades y ventajas, como por ejemplo (Quadrelli y Centi, 2011):

- El CO₂ es una materia prima de muy bajo coste.
- A diferencia de las tecnologías de almacenamiento, el CO₂ es reciclado, lo que reduce los costes de transporte del mismo.
- La utilización de CO₂ proporciona la oportunidad de producir compuestos orgánicos de forma más segura, con una menor producción de contaminantes tóxicos.

Se espera que la conversión de CO₂ a combustibles, juegue un papel importante en las futuras estrategias de gestión de las emisiones. De hecho, se estima que actualmente entre el 5 y el 10% de las emisiones totales de CO₂ son susceptibles de ser utilizadas para la producción de combustibles, lo que correspondería a una reducción de emisiones de entre 1,75 y 3,5 Gt de CO₂ (Centi y Perathoner, 2009). Como los procesos de conversión del CO₂ en combustibles requieren bastante energía, en el futuro será necesario el desarrollo de las energías renovables para suministrar energía a estos procesos.

De esta manera, existen numerosos procesos existentes y potenciales que permiten utilizar el CO₂ para producir combustibles sintéticos y compuestos de alto valor añadido. En primer lugar, el CO₂ se puede utilizar, junto al amoníaco, en la producción de urea. Sin embargo, como la urea es comúnmente utilizada como fertilizante en agricultura, el tiempo de fijación del CO₂ utilizado es relativamente corto, ya que se libera a la atmósfera poco después de su aplicación (Peters y cols., 2011). El CO₂ también puede utilizarse en la síntesis del ácido salicílico a través de la síntesis de Kolbe-Schmitt. En este proceso el CO₂ reacciona con fenolato sódico a alta presión y temperatura. El ácido salicílico producido se utiliza en la industria farmacéutica y en la conservación de alimentos (Taniewski y cols., 2012). Por otro lado, gracias al desarrollo de los líquidos iónicos, el CO₂ se puede utilizar para la síntesis de carbonatos cíclicos que posteriormente se pueden utilizar para obtener policarbonatos (Ma y cols., 2009).

Asimismo, en el sector de la petroquímica, el CO₂ también encuentra numerosas aplicaciones. Por ejemplo, la tecnología de gasificación de carbón ha sido utilizada durante varias décadas, especialmente durante los periodos de escasez de petróleo o gas natural (Porada y cols., 2015). Hoy en día, la tecnología de gasificación ha vuelto a recibir mucha atención debido al hecho de que puede llevarse a cabo con varios agentes gasificantes, entre ellos el CO₂. Por otro lado, la hidrogenación del CO₂ se encuentra actualmente bajo un importante desarrollo. El proceso de hidrogenación cubre un gran número de reacciones químicas como la producción de metanol, dimetileter, metano, ácido fórmico y otros alcoholes e hidrocarburos.

Por último, el CO₂ también puede utilizarse para la producción de la mezcla gaseosa más valiosa para la industria: el gas de síntesis. Esta mezcla de hidrógeno y monóxido de carbono es muy útil para la producción de numerosos compuestos químicos. De hecho, la producción de gas de síntesis en el año 2010 fue de unos 70000 MW térmicos, de los que el 45% se utilizó para la producción de compuestos químicos y el 38% para la producción de combustibles líquidos, y su producción ha seguido aumentando año a año (Ampelli y cols., 2015). La mayor parte del gas de síntesis se produce actualmente mediante reformado con vapor de metano. Sin embargo, una alternativa interesante a este proceso es la utilización del CO₂ en el reformado seco de metano.

1.4. REFORMADO SECO DE METANO (DRM)

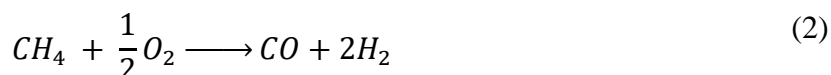
El gas de síntesis se puede producir a partir del metano a través de tres rutas principales: el reformado con vapor (SRM), la oxidación parcial (POM) y el reformado seco (DRM). La relación molar H_2/CO del gas de síntesis resultante depende del tipo de oxidante utilizado en el proceso.

El reformado con vapor se desarrolló a escala industrial en los años 30 y desde entonces ha sufrido un desarrollo importante hasta convertirse, hoy en día, en la tecnología principal de producción de gas de síntesis. En el reformado con vapor, el metano reacciona con vapor de agua para producir un gas de síntesis con la relación molar H_2/CO más alta, cerca de 3, de acuerdo a la reacción siguiente:



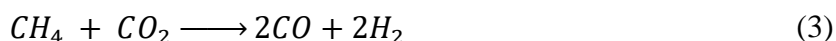
La alta relación H_2/CO del gas de síntesis resultante lo hace muy adecuado para la producción de hidrógeno mediante WGS (Tsang y cols., 1995 y Neiva y Gama, 2010). La reacción de SRM es endotérmica y por lo tanto el proceso requiere un importante aporte energético que, actualmente se proporciona mediante la combustión de combustibles fósiles, contribuyendo así a las emisiones de CO_2 (Ross, 2005).

Por otro lado, la oxidación parcial de metano (POM) es un proceso exotérmico, por lo que no requiere el mismo nivel de aporte energético que el SRM. Sin embargo, este proceso requiere la utilización de una corriente de O_2 puro, lo que genera costes adicionales. En la oxidación parcial de metano, este reacciona con oxígeno, de acuerdo a la siguiente reacción:



Por otro lado, la alta exotermicidad de la reacción puede generar problemas adicionales como puntos calientes en el catalizador, haciendo difícil el control del proceso. La oxidación parcial de metano produce un gas de síntesis con una relación molar H_2/CO de 2 (Tsang y cols., 1995).

Con respecto a la utilización del CO_2 , el reformado seco de metano es el proceso de producción de gas de síntesis más interesante y en los últimos años ha ganado mucha atención debido a la posibilidad de utilizar dos gases de efecto invernadero (CO_2 y CH_4) para obtener una mezcla muy valiosa de H_2 y CO . Además, el DRM puede utilizar mezclas gaseosas de metano de bajo poder calorífico como el biogás de vertedero, que actualmente no poseen muchos usos industriales. En la reacción de reformado seco, el metano y el dióxido de carbono reaccionan según la reacción siguiente:



De esta forma, el DRM produce un gas de síntesis con una relación molar H_2/CO cercana a uno, lo que lo convierte en adecuado para la producción de hidrocarburos de cadena larga mediante síntesis de Fischer-Tropsch. De manera similar al SRM, el DRM es un proceso altamente endotérmico y requiere un importante aporte energético que se suele cubrir con combustibles fósiles, lo que disminuye el potencial del DRM para la reducción de emisiones de CO_2 (Ross, 2005). La solución más generalmente aceptada para evitar esto es utilizar energía renovable o nuclear para llevar a cabo el proceso.

De esta forma, si comparamos los requerimientos de ambos procesos con respecto al consumo de energía y a las emisiones de CO₂ (Tabla 2), se observa claramente que el DRM contribuye a reducir las emisiones de CO₂ mientras produce gas de síntesis. Además, a pesar de que la producción de hidrógeno del DRM es inferior a la del SRM, las emisiones de CO₂ asociadas son mucho menores en el primero que en el segundo (Er-rbib y cols., 2012).

Tabla 2.- Balances de energía y CO₂ de los procesos SRM y DRM (Er-rbib y cols., 2012).

	Reformado con vapor (SRM)		Reformado seco (DRM)	
	Consumo energía	Emisiones CO ₂ ,	Consumo energía	Emisiones CO ₂
Producción de gas de síntesis	6,65 MJ kg ⁻¹	0,45 kg kg ⁻¹	4,35 MJ kg ⁻¹	-0,44 kg kg ⁻¹
Producción de H₂	27 MJ kg ⁻¹	7 kg kg ⁻¹	42,7 MJ kg ⁻¹	2,34 kg kg ⁻¹

Como se ha mencionado previamente, el reformado seco es una reacción altamente endotérmica y requiere de altas temperaturas para obtener conversiones significativas de CH₄ y CO₂. Según cálculos termodinámicos, la temperatura necesaria para obtener un 50% de conversión de CO₂ sin un catalizador está cerca de los 1050 °C (Usman y cols., 2015). Por esta razón, el uso de un catalizador adecuado para el proceso es necesario. Así, de acuerdo a la bibliografía existente, conversiones altas de CH₄ y CO₂ se pueden obtener para temperaturas tan bajas como los 700-800 °C con el uso de sistemas catalíticos (Bradford y Vannice, 1999 y Jang y cols., 2019).

Adicionalmente, existe un número de posibles reacciones secundarias que pueden ocurrir durante el proceso de DRM. Entre todas las posibles, las tres reacciones secundarias que más influencia tienen sobre el proceso son la reacción de desplazamiento de gas de agua inversa (reacción Reverse Water Gas Shift o RWGS) que transcurre según la ecuación:



La reacción de desproporcionamiento de CO o reacción de Boudouard:



Y la reacción de descomposición de metano:



Las dos últimas reacciones descritas son importantes en el proceso debido a que generan carbono sólido (coque) que puede depositarse sobre el catalizador utilizado en el proceso y desactivarlo.

1.5. CATALIZADORES PARA EL REFORMADO SECO DE METANO

El dióxido de carbono es una molécula muy estable, por lo que su activación química requiere catalizadores basados en metales altamente activos. En las últimas décadas se ha realizado un gran esfuerzo para desarrollar catalizadores para DRM activos y estables. La desactivación de los catalizadores de DRM puede darse por varias causas: formación de coque, sinterización de la fase activa u oxidación de los sitios activos metálicos.

Los catalizadores activos para el proceso DRM se pueden clasificar entre aquellos basados en metales nobles, como el Pt, Rh o Pd y aquellos basados en metales de transición como el Ni,

Co o Fe. De acuerdo con la bibliografía, los catalizadores basados en metales nobles, principalmente aquellos basados en Pt y Rh son los más activos para la reacción DRM, con altas velocidades de reacción y baja formación de depósitos carbonosos (Rostrupnielsen y Hansen, 1993). Sin embargo, debido a la baja disponibilidad de los metales nobles, estos catalizadores no resultan favorables desde el punto de vista económico. Por esta razón, la mayor parte del esfuerzo de investigación actual se centra en los catalizadores basados en metales de transición, más concretamente en los basados en níquel, generalmente soportado sobre un soporte poroso como la alúmina, ya que son los que presentan el mejor comportamiento en la reacción DRM (Hei y cols., 1998).

La razón del mejor comportamiento de estos catalizadores se halla en la interacción de los cristales de níquel con el soporte poroso. Esta interacción, que se genera durante el proceso de preparación de los catalizadores, finalmente determina la dispersión y el tamaño de los cristales de níquel soportado. Por ello, sintetizar catalizadores de níquel altamente disperso, con tamaños de cristal pequeños (<10 nm) es lo ideal, ya que estos combinan una alta actividad de reformado con una formación limitada de coque, que se ve favorecida sobre los cristalitas de mayor tamaño. Además, la existencia de una fuerte interacción metal-soporte puede ser útil para aumentar la resistencia a la sinterización de las partículas metálicas.

Un enfoque innovador para la síntesis de catalizadores de Ni supone la introducción de este metal en la estructura de un precursor de óxido cristalino como una espinela, en lugar de la ruta convencional que supone la deposición de NiO en la superficie de un soporte de alta porosidad. Así, el uso de precursores de tipo espinela como el aluminato de níquel (NiAl_2O_4) puede resultar útil para la obtención de catalizadores de Ni de alta actividad. Esto se consigue con una activación adecuada del precursor de NiAl_2O_4 mediante una reducción a alta temperatura de los cationes de níquel presentes en la estructura cristalina de la espinela (López-Fonseca y cols., 2012 y Boukha y cols., 2014). De este modo, se genera una fuerte interacción entre el níquel metálico y el soporte de Al_2O_3 estable formado en la reducción de la espinela.

Las espumas cerámicas de celda abierta (Figura 2) son soportes catalíticos estructurados que se pueden fabricar en una amplia variedad de formas y a partir de un amplio rango de materiales, y que exhiben muy altas porosidades con una alta interconectividad de sus poros. Estas características resultan en una pérdida de carga más baja que la observada en lechos fijos, y una alta capacidad de convección, gracias a sus tortuosos canales, que a su vez mejoran la transferencia de masa y energía (Twigg y Richardson, 2007).

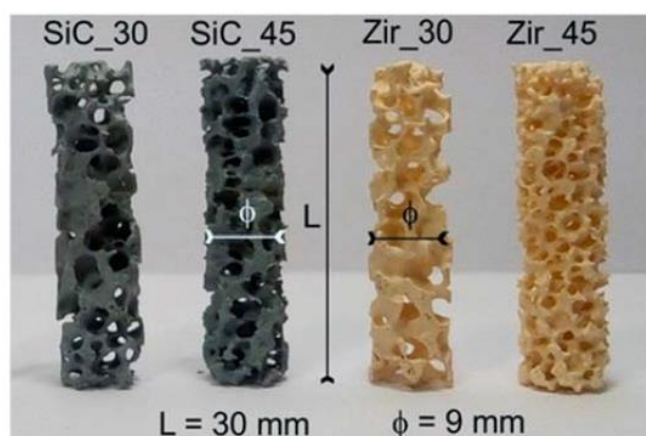


Figura2.- Espumas cerámicas de SiC y de ZrO_2 (Italiano y cols., 2018).

Este tipo de soportes estructurados son particularmente relevantes en procesos catalíticos que sufren ciertas limitaciones, como aquellos que trabajan con bajos tiempos de contacto y altas velocidades espaciales y aquellos en los que se deben controlar los gradientes axiales y radiales de temperatura debido a la presencia de reacciones altamente endotérmicas como el reformado seco. Sin embargo, el uso de estos sistemas catalíticos para la producción de gas de síntesis mediante procesos de reformado apenas se ha estudiado (Italiano y cols., 2018 y Balzarotti y cols., 2019).

A la hora de depositar un material como el NiAl_2O_4 sobre espumas cerámicas, una de las rutas más empleadas es la Síntesis por Combustión en Solución o SCS. En esta ruta de síntesis, las espumas se impregnan por inmersión en una solución de precursores de níquel y aluminio que contiene además un combustible orgánico. Tras esto, las espumas impregnadas se colocan en un horno, lo que activa una reacción de combustión entre los precursores metálicos (nitratos) y el combustible orgánico que genera muy altas temperaturas locales (1100-1200 °C) con un fuerte desarrollo de gases de combustión. De este modo, esta ruta sintética produce materiales con una morfología altamente porosa. Sin embargo, para poder depositar una cantidad significativa de material catalítico, el proceso de impregnación/combustión debe repetirse varias veces.

Por esta razón, en este trabajo se aborda la optimización del número de ciclos de impregnación/combustión necesarios para depositar una cantidad significativa de precursor catalítico (NiAl_2O_4) que proporcione el rendimiento catalítico deseado para la reacción de reformado seco.

2. OBJETIVOS

Actualmente, uno de los mayores retos a los que se enfrenta el ser humano es la lucha contra el cambio climático producido por las altas emisiones de gases de efecto invernadero generadas en la industria, el transporte y la producción de energía. Así, la necesidad de reducir las emisiones de gases de efecto invernadero en todos los sectores, junto a la cada vez mayor escasez de combustibles fósiles, está impulsando el desarrollo de nuevas tecnologías que permitan mantener el nivel de desarrollo sin comprometer la habitabilidad futura del planeta.

Así, las tecnologías de captura, almacenamiento y utilización de CO₂ se presentan como una alternativa prometedora para reducir las emisiones de este gas de efecto invernadero, a la vez que permiten obtener compuestos de alto valor añadido. Entre todas ellas, el reformado seco de metano (DRM), a partir del CO₂ capturado, es uno de los procesos más interesantes, ya que utiliza dos gases de efecto invernadero (CH₄ y CO₂) para producir un gas de síntesis de alto interés industrial. El estudio de catalizadores para este proceso ha llevado a centrarse en los catalizadores basados en níquel soportado como los más adecuados, debido a su alta actividad y coste razonable. Estudios previos han demostrado que la utilización de un precursor de espinela de aluminato de níquel (NiAl₂O₄) es una ruta alternativa prometedora para la producción de catalizadores Ni/Al₂O₃ de mejores prestaciones que aquellos sintetizados por rutas tradicionales.

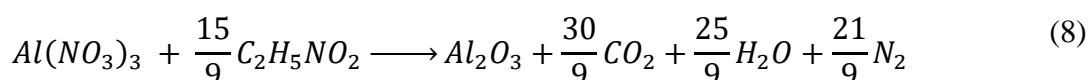
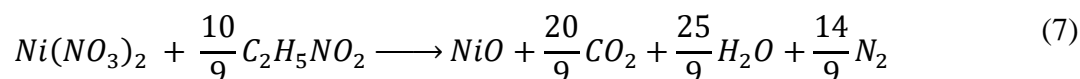
El buen rendimiento de estos catalizadores justifica así la intensificación del proceso mediante la estructuración del catalizador. Para este propósito, las espumas cerámicas de celda abierta se postulan como una alternativa interesante a los soportes estructurados tradicionales basados en monolitos. Asimismo, la ruta de síntesis por combustión en solución o SCS supone una mejora sustancial con respecto a los métodos de impregnación comúnmente utilizados para la deposición de la fase activa sobre este tipo de soportes

De este modo, el objetivo de este trabajo de fin de grado es la optimización del número de ciclos de SCS necesarios para obtener un precursor de NiAl₂O₄ estructurado sobre espumas de celda abierta de α -Al₂O₃, que produzca un catalizador Ni/Al₂O₃ activo y estable para el reformado seco de metano. Para ello, se han sintetizado seis espumas catalíticas variando el número de ciclos de síntesis utilizados, y con ello la carga metálica de níquel. Los catalizadores se han caracterizado con diversas técnicas para determinar sus propiedades físico-químicas más relevantes y se han probado en un reactor tubular de lecho fijo para la reacción de reformado seco de metano, de forma que se pudiera determinar el número de ciclos SCS óptimo que maximice la producción de gas de síntesis en el proceso DRM.

3. PROCEDIMIENTO EXPERIMENTAL

3.1. SÍNTESIS DE LOS CATALIZADORES

Las espumas catalíticas se sintetizaron mediante la ruta de Síntesis por Combustión en Solución (SCS). Para ello, se prepararon 100 cm³ de una disolución de los precursores metálicos de níquel y aluminio ($Ni(NO_3)_2 \cdot 6H_2O$ y $Al(NO_3)_3 \cdot 9H_2O$, respectivamente) en cantidades ajustadas para obtener una relación molar Ni/Al igual al valor estequiométrico del $NiAl_2O_4$ (0,5) y de forma que la concentración de nitratos en la misma fuera 3M. A esta disolución se añadió glicina ($C_2H_5NO_2$), que actuaría como combustible, en una cantidad estequiométrica para las cantidades de nitratos metálicos utilizadas de acuerdo con las siguientes reacciones:



Las espumas cerámicas de celda abierta (8 mm de diámetro y 30 mm de longitud) se sumergieron en la disolución durante 5 minutos para que se impregnaran, tras lo cual el exceso se retiró mediante aire comprimido. Las espumas impregnadas se colocaron en un horno mufla donde se mantuvieron a 300 °C durante 30 minutos para forzar a que tuvieran lugar las reacciones de combustión descritas en las Ecuaciones (7) y (8). Esta operación constituyó lo que de ahora en adelante se denominará “ciclo SCS”.

Se sintetizaron un total de seis espumas catalíticas, cada una mediante un número de ciclos SCS diferente, desde uno hasta seis. De cada espuma catalítica se sintetizaron tres copias, de forma que se dispusiera de suficientes muestras para llevar a cabo la caracterización de los catalizadores calcinados y reducidos y el ensayo de actividad catalítica. Tras completar todos los ciclos SCS de las espumas, todas se calcinaron a 850 °C durante 4 horas para forzar la reacción entre el NiO y el Al_2O_3 formados en las reacciones de combustión y formar así el precursor de $NiAl_2O_4$.

3.2. TÉCNICAS DE CARACTERIZACIÓN

Las propiedades físico-químicas de las espumas cerámicas se estudiaron mediante varias técnicas de caracterización. Así, las propiedades estructurales de los catalizadores se determinaron mediante difracción de Rayos X (XRD), las propiedades redox mediante reducción a temperatura programada con hidrógeno (H_2 -TPR) y las propiedades del coque generado en los catalizadores mediante espectroscopia Raman.

3.2.1. Difracción de Rayos X (XRD)

La técnica de difracción de Rayos X (XRD) permite investigar la estructura interna de los materiales cristalinos. Estos materiales están formados por átomos dispuestos de forma periódica en el espacio. Cuando un haz de Rayos X alcanza uno de estos materiales, se dispersa en todas direcciones en un proceso llamado “dispersión elástica”. Aunque las ondas se cancelan mutuamente en la mayor parte de las direcciones mediante interferencia destructiva, existen ciertas direcciones en las que la interferencia entre ellas es constructiva (Klug y Alexander, 1974). Estas direcciones vienen dadas por la Ley de Bragg:

$$n\lambda = 2d \sin \theta \quad (9)$$

Donde d es el espaciado entre diferentes planos cristalinos, λ es la longitud de onda de los rayos X utilizados, θ es el ángulo de incidencia/difracción del haz de rayos X y n es cualquier número entero. Así, la ley de Bragg especifica que solo se dará interferencia constructiva entre los haces de rayos X en las direcciones en las que el camino recorrido sea un múltiplo entero de su longitud de onda. Estas direcciones, que se caracterizan por su ángulo de incidencia (θ) se denominan “posiciones de Bragg” y son específicas de la estructura cristalina de cada material.

Así, en un análisis de difracción de rayos X, una muestra se carga en un equipo que dispone de una fuente de rayos X de una longitud de onda específica y un detector, ambos montados de forma que se pueda variar de forma controlada el ángulo que forman entre sí y con la muestra. Durante el análisis, el ángulo 2θ entre el emisor y el detector varía mientras la muestra es irradiada con los rayos X y estos a su vez recogidos en el detector. El resultado es un difractograma en el que los picos indican las posiciones de Bragg del material analizado. La posición de estos picos se puede comparar después con las recogidas en las fichas JCPDS (Joint Committee on Powder Diffraction Standards), de forma que se pueden identificar las fases cristalinas de la muestra analizada.

Por otro lado, la técnica de XRD también permite, a partir de los picos encontrados en los difractogramas, estimar el tamaño de cristal asociado a cada fase identificada. Para ello, se utiliza la ecuación de Scherrer (Singh, 2005):

$$D = \frac{K\lambda}{\beta \cos \theta} \quad (10)$$

Donde K es un factor que depende de la forma de los cristales (normalmente toma el valor de 0,9) y β es un valor que depende de la anchura a media altura (FWHM) del pico considerado y de una cierta contribución instrumental del propio equipo de análisis (que normalmente se estima en 0,1).

El protocolo experimental del análisis se ha llevado a cabo en los servicios generales de investigación SGIker de la Universidad del País Vasco UPV/EHU. Los análisis se han llevado a cabo en un difractómetro PANalytical X'Pert PRO equipado con un monocromador ajustado para la radiación Cu $K\alpha$ ($\lambda = 1,5406 \text{ \AA}$) y un filtro de Ni. Los difractogramas se han tomado entre las posiciones $2\theta = 5-80^\circ$.

3.2.2. Espectroscopia Raman

La espectroscopia Raman es una técnica de fotónica que permite obtener información acerca de las propiedades químicas y estructurales de los materiales. El análisis mediante espectroscopia Raman se lleva a cabo irradiando una muestra con una luz monocromática y examinando la luz dispersada por la muestra. La mayor parte de la luz dispersada tendrá la misma longitud de onda que la luz incidente, pero una pequeña fracción presentará una longitud de onda diferente debido a su interacción con la materia. La fracción que presenta la misma longitud de onda se denomina “dispersión Rayleigh” y la fracción que ha cambiado de longitud de onda se denomina “dispersión Raman”.

La diferencia entre la longitud de onda incidente y la de la dispersión Raman se denomina “desplazamiento Raman” y depende de la naturaleza química de la muestra analizada. Así, cada material posee unos valores característicos de desplazamiento Raman según su estructura

poliatómica y la naturaleza de los enlaces atómicos que lo componen (Bañares-González y Ximena-Valenzuela, 2003).

Los análisis por espectroscopia Raman se han llevado a cabo en los servicios generales de investigación SGIker de la Universidad del País Vasco UPV/EHU. Los espectros Raman se obtuvieron mediante un microscopio confocal Renishaw InVia Raman compuesto por un espectrómetro y dos láseres de 514 y 785 nm, acoplado a un microscopio Leica DMLM. Para obtener cada espectro se emplearon 20 segundos, acumulando 5 exploraciones con el 10% de la potencia máxima de cada láser.

3.2.3. Reducción a temperatura programada con hidrógeno (H₂-TPR)

La reducción a temperatura programada con hidrógeno o H₂-TPR es una técnica muy versátil y ampliamente utilizada en caracterización de catalizadores basados en óxidos susceptibles de ser reducidos. Esta técnica permite determinar la temperatura requerida para reducir un material determinado y calcular su grado de reducción, a partir del cual pueden determinarse más propiedades del material (Bhatia y cols., 1990).

En el ensayo de H₂-TPR la muestra sólida es expuesta a una mezcla gaseosa, normalmente hidrógeno diluido en un gas inerte, mientras se aumenta su temperatura de forma constante. El proceso de reducción se puede seguir midiendo la concentración de hidrógeno de la corriente de salida del reactor, típicamente con un detector de conductividad térmica o TCD. El resultado del análisis es un perfil de la concentración de hidrógeno en la corriente de salida del reactor en función de la temperatura, lo que permite observar para que temperatura o temperaturas se reduce la muestra y calcular además la cantidad de H₂ consumida en cada proceso de reducción, lo que permite medir varias propiedades de la muestra analizada e incluso identificar la presencia de especies determinadas.

Los análisis de H₂-TPR se han llevado a cabo en un equipo Micromeritics Autochem 2090 equipado con un TCD. En cada experimento, 0,1 g de muestra pulverizada se colocaron en un reactor de cuarzo en forma de U entre dos capas de lana de cuarzo que servían como soporte. El reactor, a su vez, se cargó en el equipo dentro de un horno. El agente reductor utilizado fue una mezcla de 5% H₂ en Ar y todas las muestras se calentaron hasta los 950 °C siguiendo una rampa de calentamiento de 10 °C min⁻¹. Asimismo, el agua generada durante las reacciones de reducción se eliminó de la corriente gaseosa de salida del reactor mediante una trampa fría que se mantuvo siempre por debajo de los -10 °C al colocarse sumergida en un contenedor de isopropanol enfriado con nitrógeno líquido.

3.3. ESTUDIO DE LA ACTIVIDAD CATALÍTICA

3.3.1. Descripción del equipo de reacción

El estudio de la actividad catalítica de las espumas de níquel se llevó a cabo en un reactor tubular de lecho fijo de escala laboratorio fabricado por PID Eng&Tech. El reactor constaba de un tubo de cuarzo de 9 mm de diámetro que se colocaba en el interior de un horno cilíndrico que a su vez se encontraba en el interior de una caja caliente (“hot box”) junto a una válvula de bypass para el control del flujo de gases.

El equipo de reacción constaba de varias líneas de gases controladas mediante controladores de flujo másico para la alimentación de los reactivos (CH₄ y CO₂) y del diluyente (N₂) gaseosos. Asimismo, el equipo se encontraba conectado a un cromatógrafo de gases model Agilent 490

microGC para permitir el análisis de la corriente gaseosa de salida del reactor. El cromatógrafo estaba compuesto por dos canales (A y B), cada uno equipado con un detector TCD. El canal A se componía de una columna de 10 m de tamiz molecular de 5 Å junto a una precolumna de 3 m tipo PBQ, lo que permitía medir los gases permanentes (H_2 , N_2 y CO). El canal B constaba de una columna de 10 m tipo PPQ para medir el CH_4 y el CO_2 . Antes de llegar al cromatógrafo, la corriente gaseosa de salida del reactor se hacía pasar por un refrigerador por efecto Peltier que se mantenía a 5 °C para eliminar por condensación la posible agua formada en la reacción.

3.3.2. Procedimiento experimental

El procedimiento experimental para los ensayos de actividad catalítica ha sido el mismo para todas las espumas cerámicas. En cada ensayo se colocó una de las espumas (8 mm x 30 mm) en el reactor tubular de cuarzo soportada sobre lana de cuarzo. El reactor se cerró por su parte superior con una tuerca que incorporaba un termopar multipunto tipo K de forma que este se encontrara en contacto con la espuma catalítica, permitiendo así el control de la temperatura de la misma.

Previo a cada ensayo de reacción, las espumas se sometieron a un pretratamiento mediante reducción con una corriente de 5% H_2 en N_2 a 850 °C durante 2 horas. Los ensayos de reacción se llevaron a cabo alimentando una corriente gaseosa de 10% CH_4 /10% CO_2 /80% N_2 con un caudal total de $600 \text{ cm}^3 \text{ min}^{-1}$, lo que supuso operar a una velocidad espacial aproximada de 24000 h^{-1} . Los ensayos se comenzaron a 850 °C, temperatura que se mantuvo durante 4 horas, tras lo cual la temperatura se redujo a 800 °C por cuatro horas más y tras esto se volvió a reducir a 750 °C por otras 4 horas. Así el tiempo total de reacción de cada espuma fue de 12 horas.

4. RESULTADOS

4.1. CARACTERIZACIÓN DE LOS CATALIZADORES

4.1.1. Carga de NiAl_2O_4 de las espumas catalíticas

La carga de aluminato de níquel que se depositó en cada catalizador no se determinó por ninguna técnica de caracterización, sino que se calculó a partir de la diferencia de masa entre cada espuma cerámica antes y después del proceso de síntesis. Así, la Figura 3 presenta la concentración media de NiAl_2O_4 soportado sobre las espumas cerámicas en función del número de ciclos SCS utilizados para su síntesis. La concentración media se calculó a partir de medidas gravimétricas de 4 espumas por cada número de ciclos estudiado.

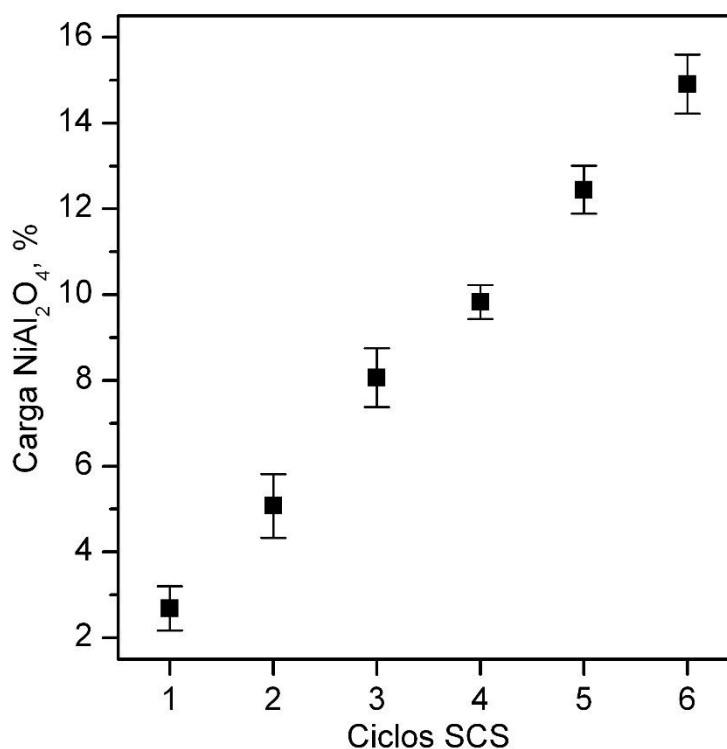


Figura 3.- Carga de NiAl_2O_4 de las espumas cerámicas en función del número de ciclos SCS.

De este modo, cada ciclo consecutivo de SCS llevó a un incremento en la carga de NiAl_2O_4 de aproximadamente 2,5% por cada ciclo (desde 2,5 a 15% aproximadamente), lo que supone una carga de Ni metálico de 0,8% por ciclo (desde 0,8 a 5% aproximadamente). Asimismo, las relativamente bajas desviaciones de la carga media en todos los casos demostraron que el método de síntesis empleado es estable y reproducible, cualquiera que sea la carga metálica escogida.

4.1.2. Difracción de Rayos X (XRD)

La difracción de Rayos X se utilizó para estudiar las propiedades estructurales de las espumas catalíticas, concretamente, para determinar las fases cristalinas presentes en las mismas y para estimar el tamaño de cristal. Los difractogramas de las espumas catalíticas calcinadas se muestran en la Figura 4.

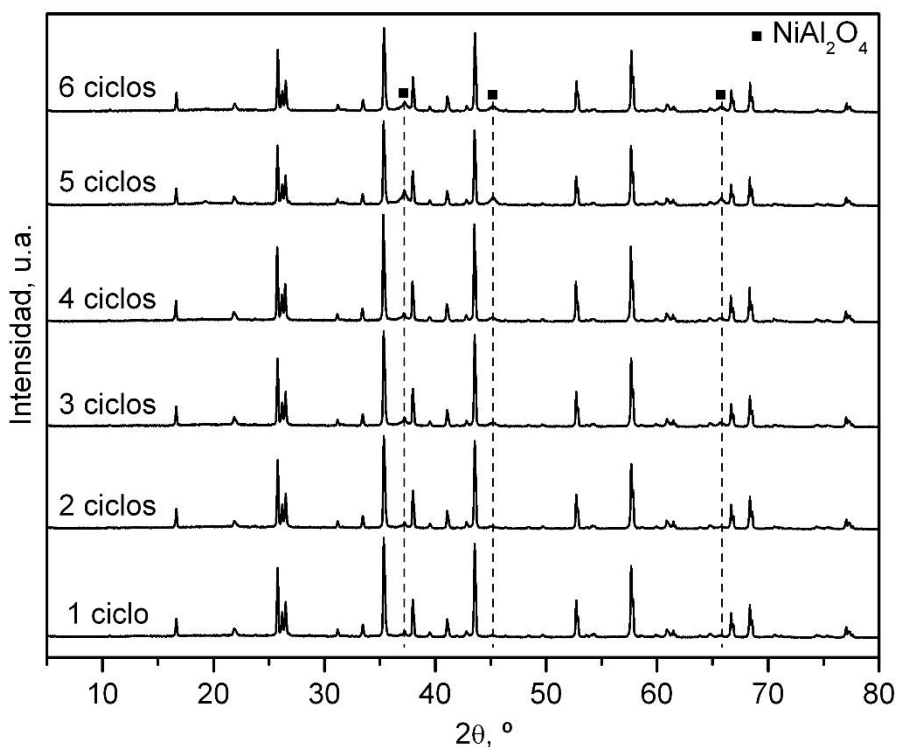


Figura 4.- Difractogramas de Rayos X de las espumas catalíticas calcinadas.

Los difractogramas de todos los catalizadores calcinados mostraron una gran cantidad de señales de difracción. El origen de la mayor parte de estas señales fue la matriz cerámica de las espumas de celda abierta. Así, se observaron señales atribuibles a la presencia de fases como la mullita (JCPDS 01-074-2419) en posiciones $2\theta = 16,5, 26,3, 31,0, 33,3, 35,3, 37,1, 39,3, 41,0, 42,7, 60,8, 64,7, 74,4$ y $75,2^\circ$; la cristobalita (JCPDS 01-076-0935) en posiciones $2\theta = 21,9, 36,1, 46,4$ y $48,5^\circ$ y la cordierita (JCPDS 01-084-1221) en posiciones $2\theta = 10,5, 28,4$ y $29,6^\circ$. Además, también se observaron señales atribuibles a la alfa-alúmina que recubría las espumas cerámicas (JCPDS 01-081-1667) en posiciones $2\theta = 25,7, 37,8, 43,5, 52,6, 57,6, 61,4, 66,6, 68,4$ y $77,0^\circ$. Además de estas señales, en los catalizadores calcinados también se observaron tres señales más procedentes de la fase de aluminato de níquel depositado sobre las espumas (JCPDS 00-78-1601) en posiciones $2\theta = 37,1, 45,2$ y $65,8^\circ$. No se observaron señales asociadas a la presencia de NiO segregado, aunque teniendo en cuenta las cargas relativamente bajas de Ni que se utilizaron, no puede descartarse su presencia mediante la técnica de XRD.

Por su parte, los difractogramas de los catalizadores tras la reducción a 850°C durante 2 horas (Figura 5) mostraron las mismas señales atribuibles a las espumas cerámicas, pero en lugar de las señales del aluminato de níquel solo se observó una señal, situada en $2\theta = 44,5^\circ$, procedente de Ni metálico (JCPDS 00-89-7129) producido por la reducción del NiAl_2O_4 .

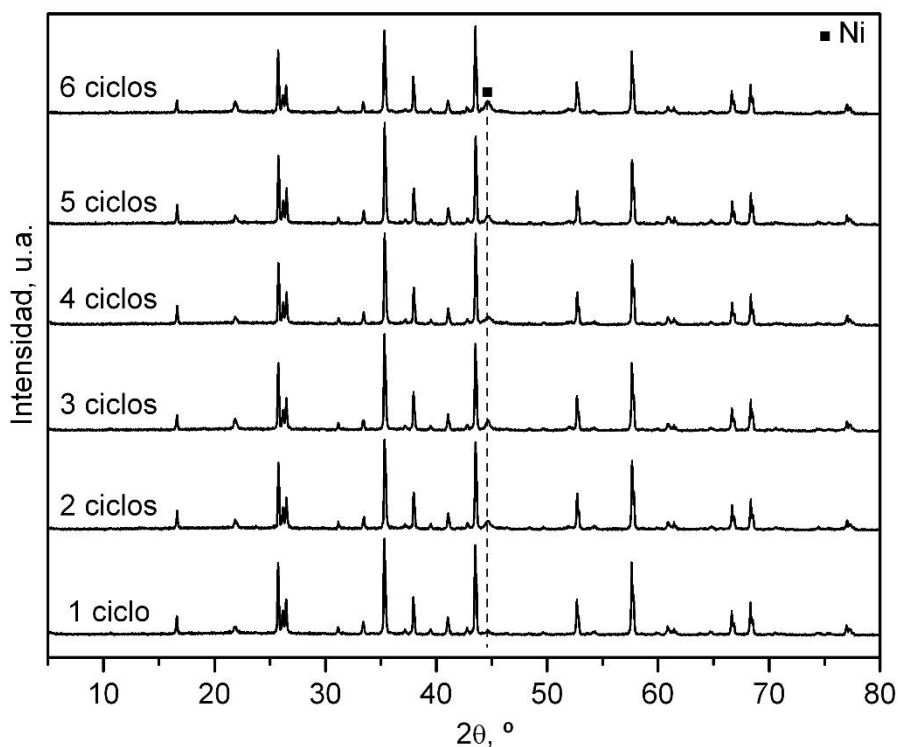


Figura 5.- Difractogramas de Rayos X de las espumas catalíticas reducidas.

Por otro lado, mediante la ecuación de Scherrer se pudo estimar el tamaño de cristal de las fases de níquel observadas en los catalizadores calcinados (NiAl_2O_4) y reducidos (Ni). El tamaño de cristal del NiAl_2O_4 se estimó a partir de la anchura a media altura (FWHM) de la señal situada en $2\theta = 45,2^\circ$, mientras que el tamaño de cristal del Ni se estimó a partir de la señal situada en $2\theta = 44,5^\circ$. La Tabla 3 recoge los valores de tamaño de cristal estimados.

Tabla 3.- Tamaño de cristal de las fases de níquel en las espumas catalíticas.

Número de ciclos SCS	Tamaño de cristal del NiAl_2O_4 en las espumas calcinadas, nm	Tamaño de cristal de Ni en las espumas reducidas, nm
1	75	21
2	44	20
3	33	16
4	27	15
5	20	14
6	18	15

De los resultados de la Tabla 3 se observa que el tamaño de cristal del aluminato de níquel en los catalizadores calcinados presentó una tendencia descendente con el número de ciclos SCS, desde los 75 nm para el catalizador preparado con un ciclo hasta los 18 nm para el catalizador preparado con 6 ciclos. Sin embargo, esta tendencia no fue tan clara tras el proceso de reducción, ya que el tamaño de cristal del Ni en los catalizadores reducidos solo varió entre los 21 nm para el catalizador preparado con un ciclo y los 14 nm para el catalizador preparado con 5 ciclos, lo que revela que el Ni metálico de los catalizadores reducidos siempre presenta un tamaño de cristal pequeño independientemente del tamaño de cristal del NiAl_2O_4 del que provenga.

4.1.3. Reducción a temperatura programada con hidrógeno (H₂-TPR)

Los ensayos de reducción a temperatura programada con hidrógeno (H₂-TPR) se llevaron a cabo con el objetivo de evaluar la reducibilidad del NiAl₂O₄ depositado en los catalizadores calcinados, para poder determinar si estos se reducirían completamente durante el pretratamiento previo a los ensayos de reacción. Asimismo, este ensayo también sirvió para estimar qué fracción del Ni utilizado en la síntesis se convirtió en NiAl₂O₄ durante el proceso de calcinación y qué parte quedó segregada como NiO. La Figura 6 muestra los perfiles de reducción de las espumas calcinadas.

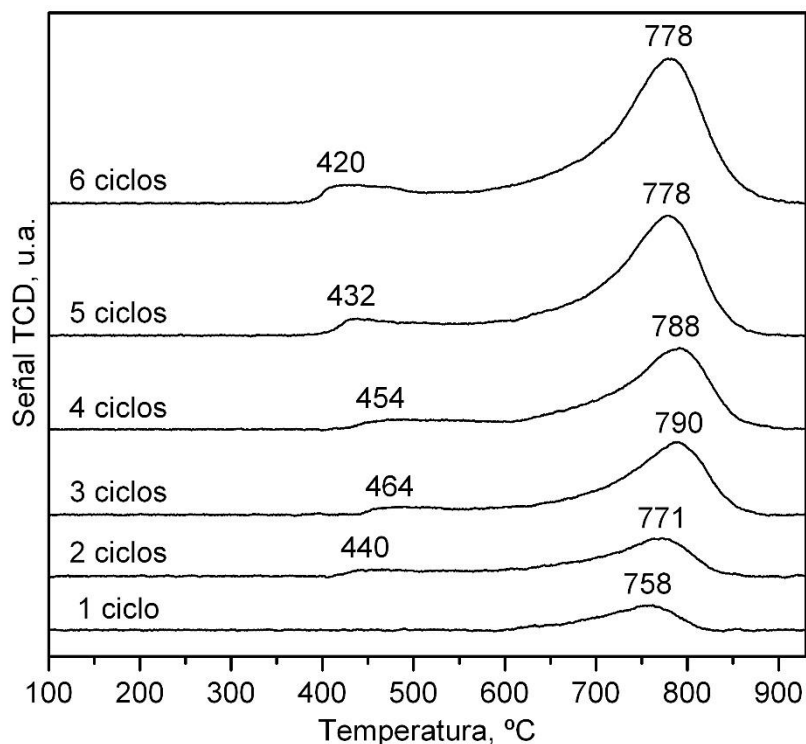
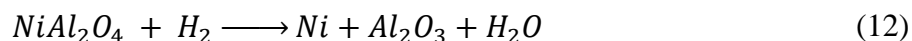


Figura 6.- Perfiles de TPR de las espumas catalíticas reducidas.

Si examinamos los perfiles TPR de la Figura 6, se observa claramente que el proceso de reducción de los catalizadores calcinados transcurrió en dos etapas diferenciadas. En primer lugar, a bajas temperaturas (entre los 400 y los 600 °C) tuvo lugar la reducción del NiO segregado en las muestras según la siguiente reacción:



En segundo lugar, a temperaturas altas (>600 °C) tuvo lugar la reducción del NiAl₂O₄ depositado en las espumas catalíticas según la reacción:



Sin embargo, las temperaturas a las cuales se dieron los máximos de las señales de reducción no fueron constantes para los diferentes catalizadores sintetizados. Así, la temperatura del pico de reducción de baja temperatura presentó un valor máximo para el catalizador preparado con 3 ciclos SCS (464 °C), tras lo cual la temperatura de dicho pico fue reduciéndose con el número de ciclos SCS. Asimismo, la temperatura del pico de alta temperatura siguió una tendencia similar, con el catalizador preparado con 3 ciclos SCS presentando dicho pico a una temperatura

máxima de 790 °C. Esto implica que las fases de níquel del catalizador preparado con 3 ciclos SCS fueron más difíciles de reducir que las del resto de catalizadores sintetizados.

Por otro lado, la integración y cuantificación de los perfiles TPR sirvió para calcular el consumo de H₂ asociado a cada uno de los procesos de reducción anteriores. Así, se pudo estimar la fracción de Ni que se encontraba como NiAl₂O₄ en cada uno de los catalizadores. Los resultados se presentan en la Tabla 4.

Tabla 4. Consumos de H₂ de las espumas catalíticas.

Número de ciclos SCS	Consumo de H ₂ total, mmol g ⁻¹	Consumo de H ₂ a baja temperatura, mmol g ⁻¹	Consumo de H ₂ a alta temperatura, mmol g ⁻¹	%NiAl ₂ O ₄
1	0,11	0,01	0,10	95
2	0,21	0,02	0,19	89
3	0,52	0,14	0,38	72
4	0,66	0,20	0,46	70
5	0,80	0,22	0,58	73
6	1,01	0,26	0,75	74

Los resultados de la integración de los perfiles TPR de la Tabla 4 revelaron que las espumas catalíticas preparadas con uno y dos ciclos SCS presentaban una mayor fracción de NiAl₂O₄ que aquellas preparadas con tres ciclos o más. A partir de los 3 ciclos SCS la fracción de Ni que se convertía en NiAl₂O₄ se estabilizó en torno al 70-74%. Esto iría en línea con el mayor tamaño de cristal de NiAl₂O₄ observado para las espumas catalíticas preparadas con uno y dos ciclos SCS, ya que el aluminato de níquel de estos catalizadores sería más puro y por lo tanto más cristalino.

4.2. COMPORTAMIENTO EN REACCIÓN

4.2.1. Actividad catalítica

La actividad catalítica de las espumas de níquel para la reacción de reformado seco de metano se midió para tres temperaturas diferentes: 850, 800 y 750 °C, que se mantuvieron durante 4 horas cada una, haciendo así 12 horas de reacción en total. La concentración de la corriente de salida se midió cada 0,5 horas. A partir de las concentraciones medidas se determinaron varios parámetros de reacción. Así, en primer lugar, se estudió la evolución de la conversión de metano con el tiempo de reacción. La conversión de metano se calculó siguiendo la ecuación siguiente:

$$X_{CH_4} = \frac{F_{CH_4,0} - F_{CH_4}}{F_{CH_4,0}} \quad (13)$$

Donde $F_{CH_4,0}$ es el caudal molar de metano inicial y F_{CH_4} es el caudal de metano a la salida del reactor. En la Figura 7 se representa la evolución de la conversión de metano con el tiempo de reacción.

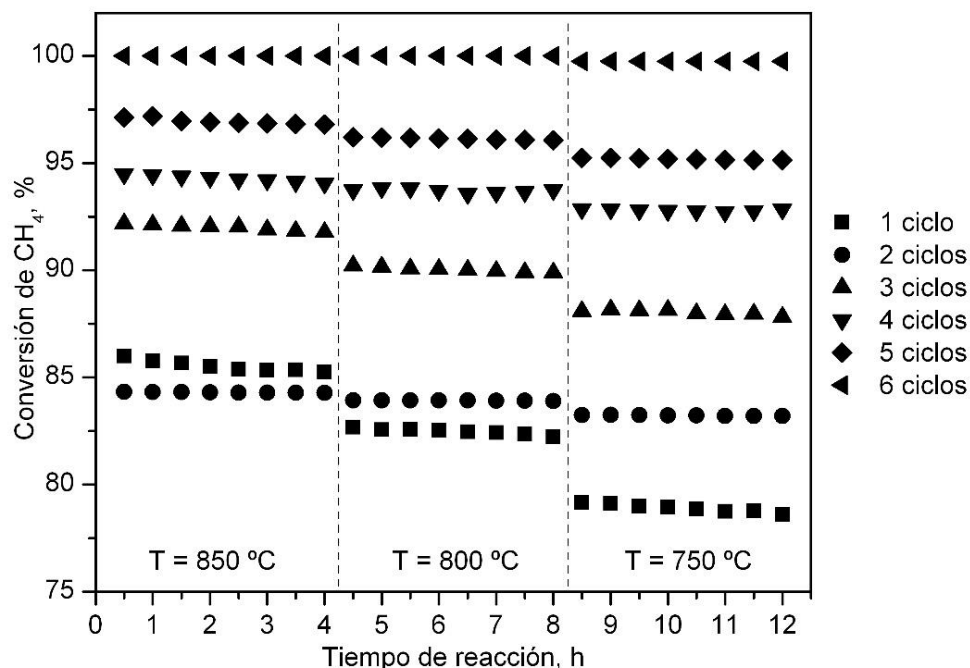


Figura 7.- Evolución de la conversión de CH₄ con el tiempo de reacción.

Los resultados de la Figura 7 mostraron que las seis espumas catalíticas sintetizadas podían operar de forma estable durante las 12 horas del experimento de reacción con conversiones de metano relativamente altas. La actividad de los catalizadores sintetizados con uno, dos y tres ciclos SCS fue relativamente sensible a la temperatura de reacción, siendo claramente menor la conversión de metano obtenida a menores temperaturas. Por otro lado, los catalizadores sintetizados con más de tres ciclos SCS presentaron valores de conversión de metano similares a las tres temperaturas estudiadas.

Asimismo, la conversión del otro reactivo de la reacción, el dióxido de carbono se calculó mediante la siguiente ecuación:

$$X_{CO_2} = \frac{F_{CO_2,0} - F_{CO_2}}{F_{CO_2,0}} \quad (14)$$

Donde $F_{CO_2,0}$ es el caudal molar de dióxido de carbono inicial y F_{CO_2} es el caudal de dióxido de carbono a la salida del reactor. En la Figura 8 se representa la evolución de la conversión de metano con el tiempo de reacción.

En los resultados de la Figura 8 se observa que las conversiones de dióxido de carbono siguieron una tendencia similar a las del metano, con los catalizadores preparados con tres o menos ciclos SCS siendo fuertemente sensibles a la temperatura de reacción, mientras que los preparados con cuatro ciclos SCS o más presentaban conversiones similares para las tres temperaturas de reacción estudiadas. Además, cabe destacar que en todos los casos las conversiones de dióxido de carbono fueron inferiores a las de metano, lo que sugiere que alguna reacción secundaria, como la reacción de Boudouard tuvo lugar además de la reacción de reformado seco.

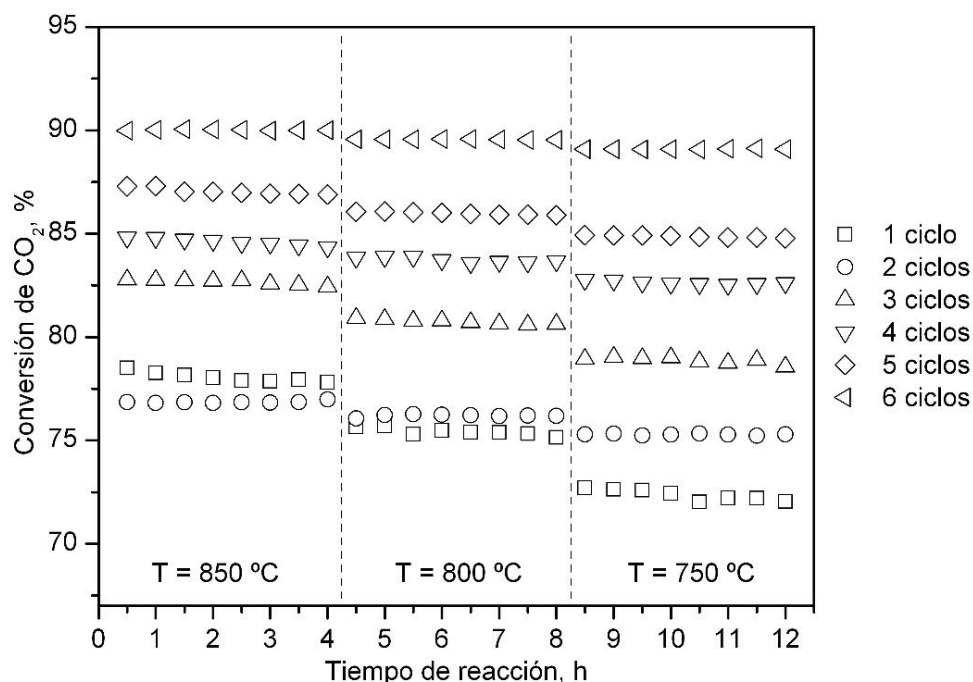


Figura 8.- Evolución de la conversión de CO₂ con el tiempo de reacción.

Una vez estudiada la evolución de las conversiones de los reactivos con el tiempo de reacción y con la temperatura, es necesario estudiar la evolución de las conversiones de metano y dióxido de carbono con el número de ciclos de SCS. Así, en la Figura 9 se recoge el último valor de conversión de cada catalizador para cada una de las tres temperaturas estudiadas.

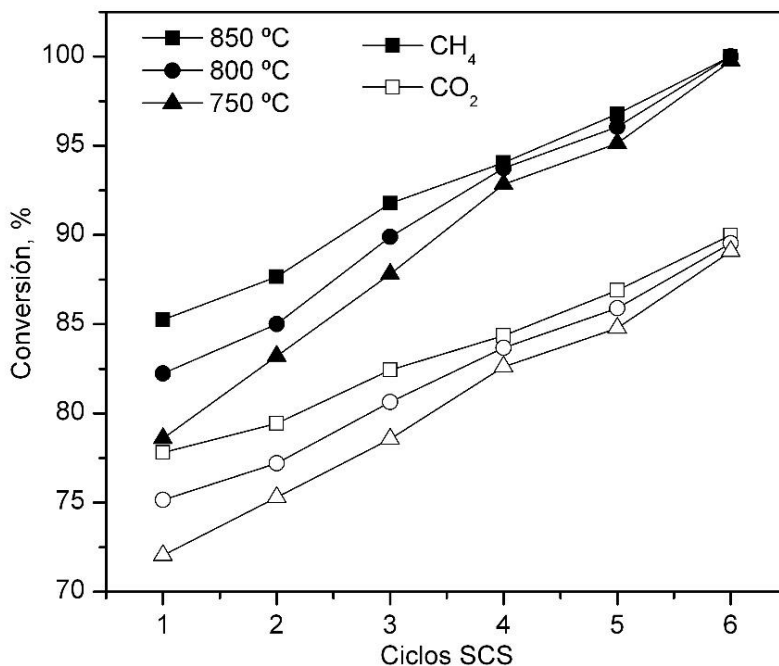


Figura 9.- Conversiones de los reactivos en función del número de ciclos SCS.

Los resultados presentados en la Figura 9 evidenciaron claramente una tendencia continuamente ascendente de las conversiones de metano y dióxido de carbono con el número de ciclos SCS. Estos resultados estarían de acuerdo con el hecho de que los catalizadores sintetizados con más ciclos SCS presentaron mayor carga metálica de níquel. Además, estos resultados también dejaron patentes las diferencias en las conversiones de reactivos entre las

diferentes temperaturas para los catalizadores sintetizados con 3 ciclos de SCS o menos, y los valores más similares de las mismas para los catalizadores preparados con 4 ciclos SCS o más.

Por otro lado, también se estudiaron los rendimientos a los dos productos de la reacción de reformado seco: el hidrógeno y el monóxido de carbono. Los rendimientos a los dos productos de reacción se calcularon de acuerdo a las ecuaciones siguientes:

$$Y_{H_2} = \frac{F_{H_2}}{2F_{CH_4,0}} \quad (15)$$

$$X_{CO} = \frac{F_{CO}}{F_{CH_4,0} + F_{CO_2,0}} \quad (16)$$

Donde F_{H_2} y F_{CO} fueron los caudales molares a la salida del reactor de hidrógeno y de monóxido de carbono, respectivamente. Así, la Figura 10 presenta la evolución del rendimiento a hidrógeno en función del tiempo de reacción y de la temperatura para las seis espumas catalíticas estudiadas.

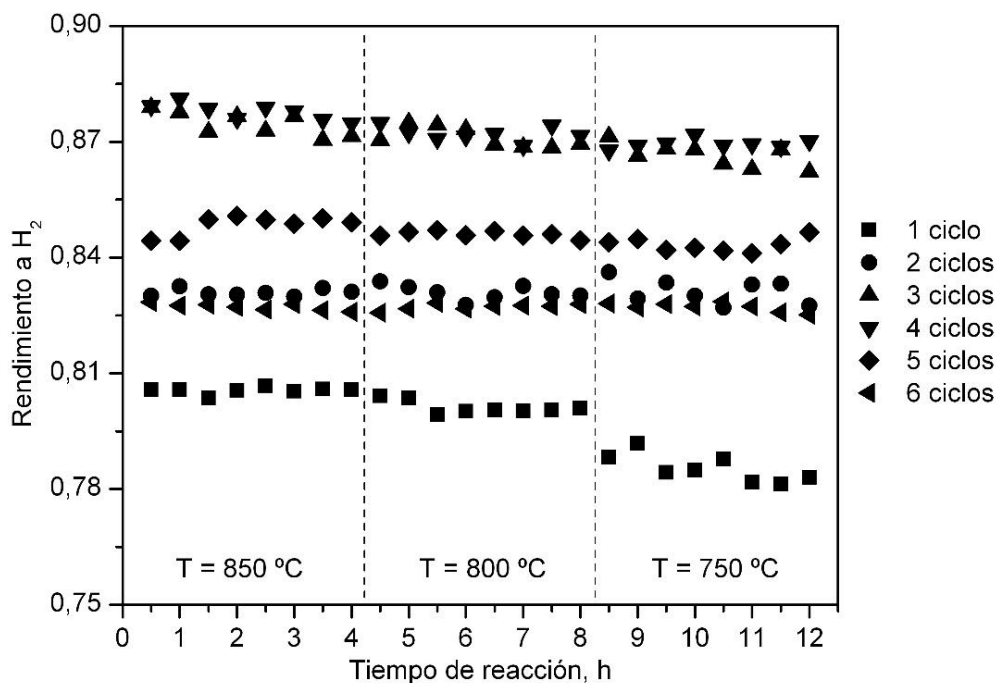


Figura 10.- Evolución del rendimiento a H₂ con el tiempo de reacción.

Observando los resultados presentados en la Figura 10, lo primero que destaca es que los valores de rendimiento a hidrógeno presentaron mucha menos estabilidad que los de las conversiones de reactivos. Asimismo, solo se observaron diferencias en el rendimiento a hidrógeno con la temperatura para el catalizador sintetizado con un ciclo SCS, mientras que los demás mantuvieron un valor relativamente similar para las tres temperaturas estudiadas. Por otro lado, los resultados de rendimiento a monóxido de carbono con el tiempo de reacción se recogen en la Figura 11.

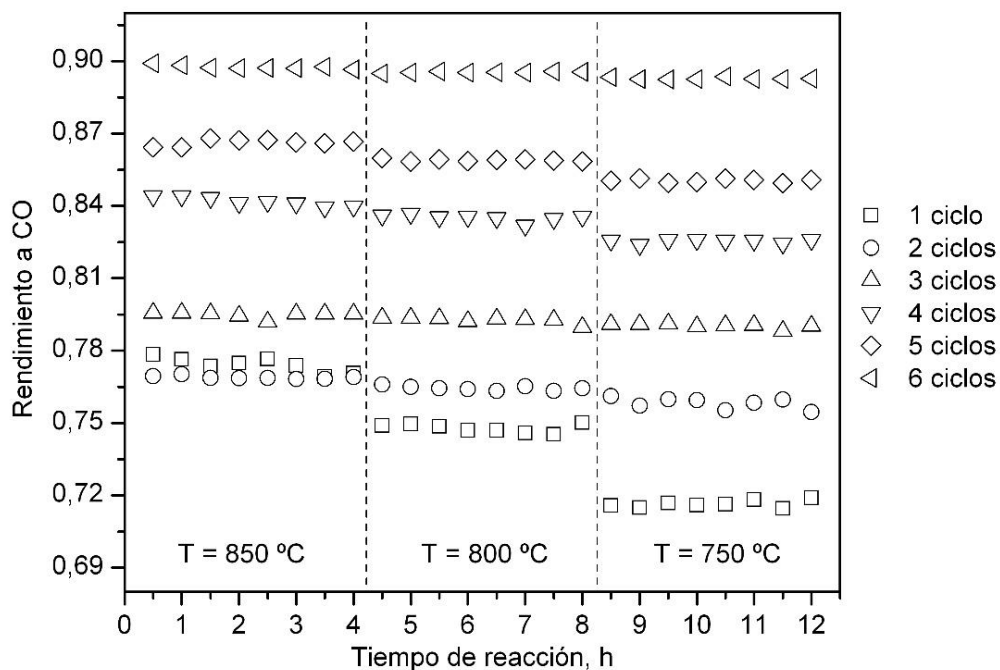


Figura 11.- Evolución del rendimiento a CO con el tiempo de reacción.

Los valores de los rendimientos a monóxido de carbono presentaron una tendencia similar a la de los rendimientos a hidrógeno, pero con unos valores notablemente más estables. De la misma manera, solo se observaron diferencias importantes en los rendimientos a monóxido de carbono con la temperatura de reacción para el catalizador sintetizado con un ciclo SCS. De manera similar a como se estudió la evolución de las conversiones de los reactivos con el número de ciclos SCS de los catalizadores, la Figura 12 recoge la evolución de los rendimientos a productos de los diferentes catalizadores a las tres temperaturas de reacción estudiadas.

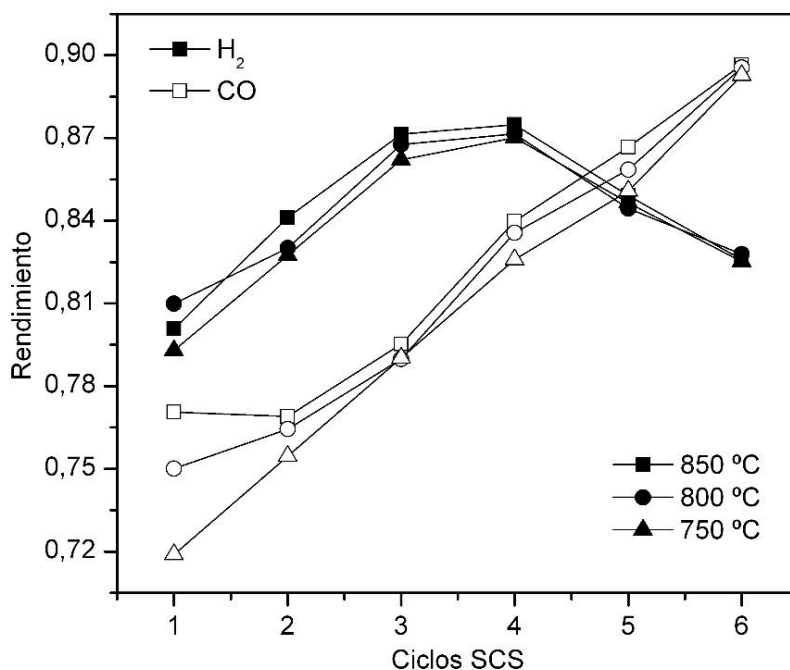


Figura 12.- Rendimiento a productos en función del número de ciclos SCS.

Analizando los resultados presentados en la Figura 12, se observa que el rendimiento a CO siguió la misma tendencia continuamente ascendente que siguieron las conversiones de reactivos, evidenciando así que la formación de CO en el reformado seco se ve favorecida con cargas altas de níquel. Sin embargo, el rendimiento a hidrógeno presentó un máximo (0,87) a las tres temperaturas de operación estudiadas para los catalizadores sintetizados con tres y cuatro ciclos SCS. Este resultado indica que, a pesar de que las conversiones de reactivos aumentarían con el número de ciclos SCS, esto es, con la carga metálica de Ni, una carga demasiado alta no favorece la formación de hidrógeno. Esto puede ser debido a que, a altas cargas de níquel, la reacción de desplazamiento de gas de agua inversa (RWGS, Reverse Water Gas Shift) en la que se consume H_2 y se forma CO se ve favorecida, lo cual también estaría de acuerdo con el hecho de que para los catalizadores sintetizados con cinco y seis ciclos SCS el rendimiento a CO supera al rendimiento a H_2 .

Las diferencias en los rendimientos a CO e H_2 de los diferentes catalizadores se pueden observar con más claridad analizando la relación molar de H_2/CO de la corriente de salida del reactor. Así, la Figura 13 presenta el valor de esta relación molar en función del tiempo y de la temperatura de reacción.

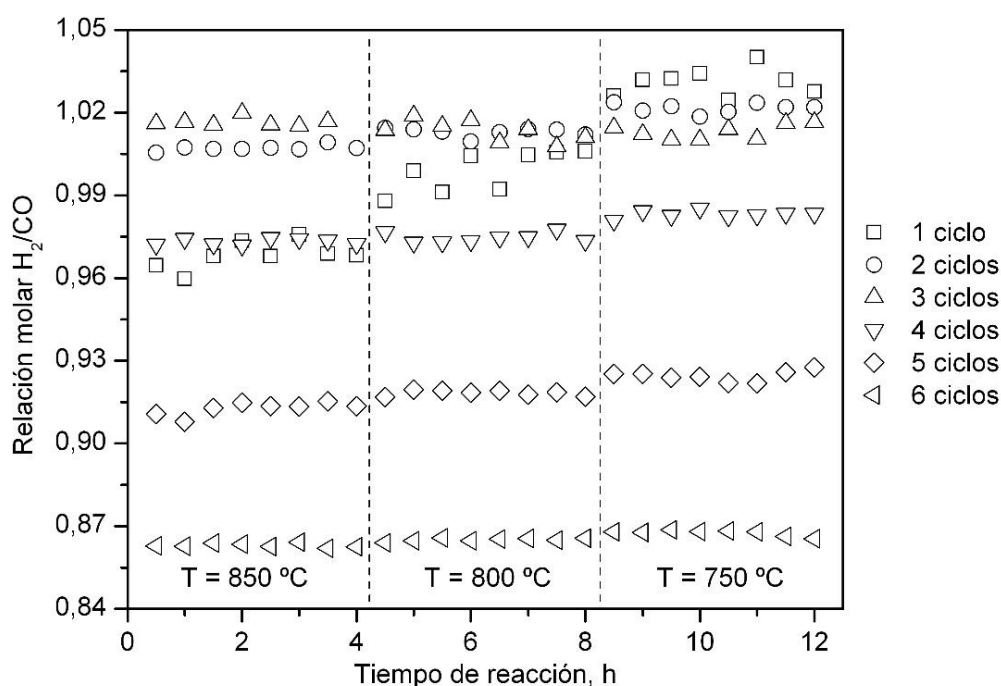


Figura 13.- Evolución de la relación H_2/CO con el tiempo de reacción.

Teniendo en cuenta que los valores de la relación molar H_2/CO dependen directamente de los rendimientos a H_2 y CO, es lógico que la tendencia que presentaron fuera similar a la presentada por estos valores. Así, en la Figura 13 se observa que los valores de la relación molar H_2/CO presentaban la baja estabilidad que presentaban los valores de rendimiento a hidrógeno. Asimismo, estos valores solo variaron de forma importante con la temperatura de reacción para el catalizador sintetizado con un ciclo SCS. Cabe destacar que, a pesar de que, en el caso de los rendimientos a productos, los valores descendieron para temperaturas más bajas, en este caso, los valores de la relación molar H_2/CO aumentaron al bajar la temperatura, indicando así, que las temperaturas de operación bajas reducen de forma más significativa el rendimiento a CO que el rendimiento a H_2 .

Por último, también se estudió la evolución de la relación molar H_2/CO con el número de ciclos SCS, tal como se presenta en la Figura 14.

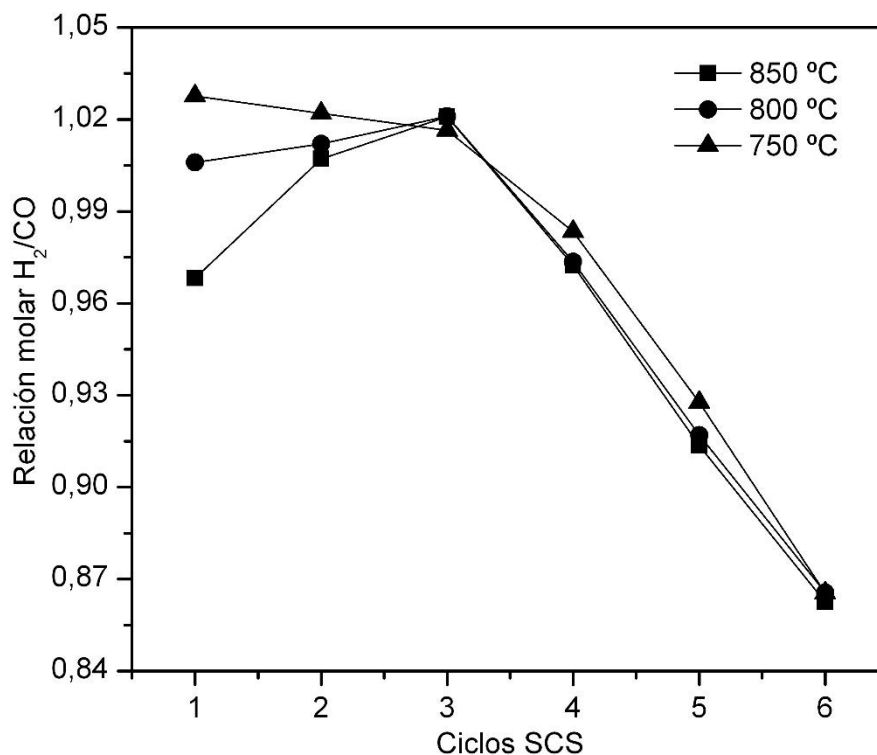


Figura 14.- Relación molar H_2/CO en función del número de ciclos SCS.

Los resultados de la Figura 14 mostraron que la evolución de la relación molar H_2/CO con el número de ciclos SCS dependía de forma importante de la temperatura. Así, a 850 y 800 °C, la relación molar H_2/CO presentaba el valor máximo (1,02) para el catalizador preparado con tres ciclos SCS. Sin embargo, a la temperatura de 750 °C, los catalizadores preparados con uno y dos ciclos SCS lograban una relación molar H_2/CO ligeramente superior (1,03). No obstante, como estos catalizadores presentaban los valores de conversión de reactivos y de rendimiento a productos más bajos, debido a su baja carga metálica de Ni, se puede concluir que el catalizador óptimo, de acuerdo a los resultados de actividad expuestos es el que se preparó con tres ciclos SCS.

4.3. GENERACIÓN DE COQUE EN LAS ESPUMAS CATALÍTICAS

A pesar de que la evolución de los valores de las conversiones de reactivos con el tiempo no reveló signos de desactivación de las espumas catalíticas en las 12 horas de experimento de reacción, no es descartable que se generara cierta cantidad de coque en los catalizadores. Por esta razón, todas las espumas catalíticas se pesaron tres veces: antes del proceso de reducción in situ, después del proceso de reducción in situ y al final de la reacción, de forma que se pudiera comprobar si hubo aumento de masa de las espumas catalíticas a consecuencia de la formación de coque. Los resultados del aumento de masa medido se recogen en la Tabla 5.

Tabla 5.- Generación de coque en las espumas catalíticas.

Número de ciclos SCS	Generación de coque, $g_C g_{CAT}^{-1}$
1	0,018
2	0,028
3	0,047
4	0,032
5	0,027
6	0,014

De los resultados de la Tabla 5 se observa que el catalizador preparado con tres ciclos SCS fue el que generó mayor cantidad de coque en las 12 horas de experimento de reacción. Esto estaría de acuerdo con el hecho de que esta espuma catalítica fue la más activa de las estudiadas, ya que al tener mayor actividad para la reacción de reformado también es posible que sea la más activa para las reacciones que generan coque (descomposición de metano y reacción de Boudouard).

Además de esto, también se llevó a cabo la caracterización de las espumas catalíticas usadas en reacción mediante espectroscopia Raman. La elección de esta técnica responde al hecho de que permite ver señales asociadas a la presencia de coque incluso cuando se ha formado en pequeñas cantidades. Los espectros Raman de los catalizadores usados se muestran en la Figura 15.

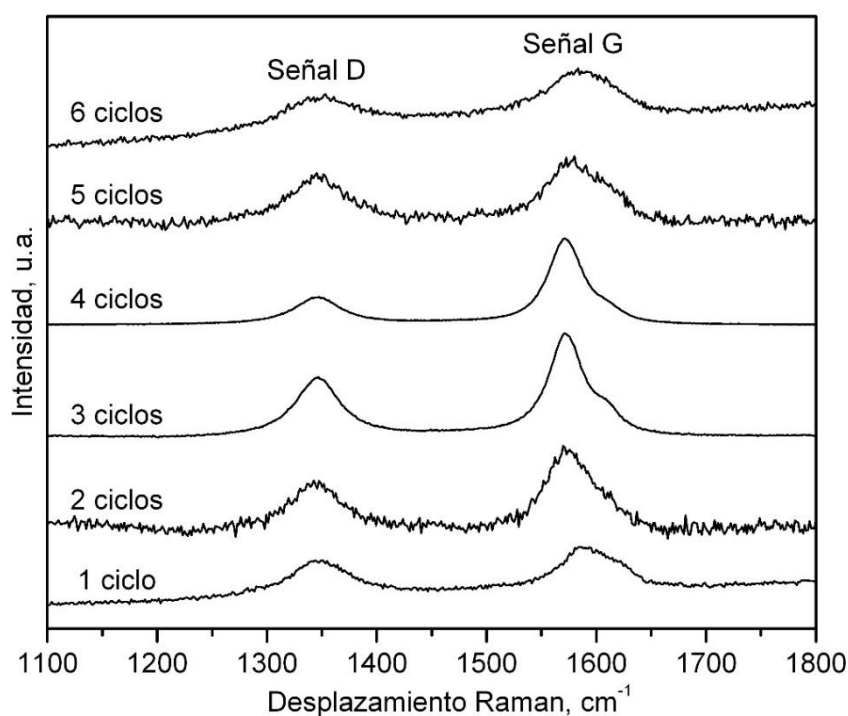


Figura 15.- Espectros Raman de las espumas catalíticas usadas en reacción.

Los espectros Raman de la Figura 15 revelaron que las dos señales asociadas a la presencia de coque (señales D y G situadas a 1350 y 1580 cm^{-1} , respectivamente) (Zhang y cols., 2009), presentaban diferentes intensidades para cada catalizador. Así, los catalizadores preparados con tres y cuatro ciclos SCS presentaron las señales más intensas, de acuerdo con el hecho de que estos catalizadores fueron los que mayor cantidad de coque generaron. Asimismo, en todos los catalizadores se observó que la señal G era sensiblemente más intensa que la señal D, lo que indica que el coque generado en los catalizadores fue de tipo grafitico.

5. RESUMEN Y CONCLUSIONES

5.1. RESUMEN

El cambio climático es uno de los problemas más importantes del mundo actual, debido a las intensas emisiones de gases de efecto invernadero que se han producido desde la revolución industrial. Asimismo, las cada vez más limitadas reservas de combustibles fósiles han llevado a gobiernos e instituciones de todo el mundo a limitar el uso de las energías basadas en el carbón, reducir las emisiones de gases de efecto invernadero e impulsar el desarrollo de tecnologías que permitan mantener el nivel de crecimiento sin dañar el medio ambiente.

Las soluciones más generalmente aceptadas para reducir las emisiones de CO₂ a la atmósfera involucran la reducción del consumo energético y de materias primas, así como un cambio en la forma de gestionar los recursos y los residuos. Entre los diferentes residuos que se generan, el dióxido de carbono es uno de los que mayor potencial de reutilización presenta y uno de los que se genera en mayor cantidad. Por ello, la implementación de los procesos de captura, almacenamiento y utilización del dióxido de carbono es un elemento clave para el desarrollo sostenible. Gracias a estos procesos, se pueden reducir las emisiones de CO₂ de numerosas instalaciones como centrales térmicas, industrias siderúrgicas y del cemento y depuradoras de aguas residuales, a la vez que se producen compuestos de alto valor añadido.

Entre las diferentes tecnologías de utilización del CO₂ capturado, el reformado seco de metano es uno de los procesos más interesantes, ya que utiliza dos gases de efecto invernadero (CH₄ y CO₂) para producir un gas de síntesis de alto interés industrial. Sin embargo, para llevar a cabo esta reacción en condiciones de operación asumibles, es necesaria la utilización de un catalizador adecuado que sea capaz de llevar a cabo la reacción a niveles térmicos moderados (700-800 °C). Para este propósito, los catalizadores basados en níquel soportado sobre materiales porosos como alúmina son los más adecuados. La investigación realizada sobre estos catalizadores ha demostrado que la utilización de un precursor de espinela de aluminato de níquel (NiAl₂O₄) es una ruta prometedora para la preparación de estos catalizadores.

Asimismo, para llevar a cabo la intensificación de este proceso, las espumas cerámicas de celda abierta suponen una alternativa interesante a los soportes estructurados tradicionales basados en monolitos. A la hora de depositar el precursor de níquel sobre este tipo de soportes, la ruta de síntesis por combustión en solución produce catalizadores con mejores prestaciones que aquellos sintetizados por otros métodos más comúnmente utilizados.

Así, el objetivo de este trabajo de fin de grado es la optimización del número de ciclos de SCS necesarios para obtener un precursor de NiAl₂O₄ estructurado sobre espumas de celda abierta de α -Al₂O₃, que produzca un catalizador Ni/Al₂O₃ activo y estable para el reformado seco de metano. Para ello, se han sintetizado seis espumas catalíticas variando el número de ciclos de síntesis utilizados, y con ello la carga metálica de níquel. Los catalizadores se han estudiado la reacción de reformado seco de metano, de forma que se pudiera determinar el número de ciclos SCS óptimo que maximizara la producción de gas de síntesis.

5.2. CONCLUSIONES

Se han sintetizado seis precursores catalíticos de NiAl_2O_4 soportados sobre espumas de celda abierta de $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ mediante el método de síntesis por combustión en solución variando, entre uno y seis, el número de ciclos SCS utilizados en la síntesis. De este modo, se han obtenido catalizadores con cargas de Ni entre 0,8 y 5% en peso. Los catalizadores sintetizados se han caracterizado para determinar sus propiedades físico-químicas más relevantes y se han estudiado en la reacción de reformado seco de metano.

La caracterización de los precursores mediante difracción de rayos X reveló la presencia de las varias fases presentes en la matriz cerámica de las espumas: mullita, cristobalita, cordierita y alfa-alúmina. Asimismo, por esta técnica también se detectó la presencia del precursor de NiAl_2O_4 con un tamaño de cristal que varió entre 75 y 18 nm, con una tendencia decreciente con el número de ciclos SCS. Tras el proceso de reducción en el reactor, solo se observaron las señales asociadas a la fase de níquel metálico, además de las ya mencionadas de la espuma, con un tamaño de cristal entre 21 y 14 nm, muy similar para todos los catalizadores independientemente de su carga de Ni.

Por otro lado, la caracterización de los precursores de NiAl_2O_4 mediante H_2 -TPR reveló que aquellos preparados con uno y dos ciclos SCS presentaban un mayor porcentaje del Ni depositado en forma de NiAl_2O_4 (95 y 89%, respectivamente) con respecto a los preparados con tres ciclos SCS o más (72% aproximadamente), para los cuales la fracción de NiO segregado era prácticamente independiente del número de ciclos SCS utilizados.

En cuanto a la actividad de las espumas catalíticas, se observó que las conversiones de reactivos aumentaban de forma continua con el número de ciclos SCS, esto es, con el contenido de Ni, para las tres temperaturas examinadas (750, 800 y 850 °C). De la misma manera, el rendimiento a CO seguía la misma tendencia. Sin embargo, el rendimiento a H_2 presentaba un valor máximo para los catalizadores preparados con tres y cuatro ciclos SCS. Como consecuencia, la relación molar H_2/CO de la corriente de salida presentaba un valor máximo para el catalizador preparado con tres ciclos SCS (carga de Ni del 2,5% en peso) pero solo para las temperaturas de 850 y 800 °C. Para la temperatura de 750 °C, los catalizadores preparados con uno y dos ciclos SCS presentaban un valor ligeramente superior. De esta forma, teniendo en cuenta las conversiones y rendimientos, se determinó que el número óptimo de ciclos SCS era de tres.

Finalmente, a pesar de que la operación de todos los catalizadores fue estable durante las 12 horas de experimento de reacción, también se estudió la generación de coque de los catalizadores estudiados. En primer lugar, se determinó la generación de carbono en los catalizadores de forma directa, median gravimetría, encontrándose que los catalizadores más activos, los preparados con tres y cuatro ciclos SCS, fueron los que generaron mayor cantidad de carbono, de acuerdo con su mayor actividad catalítica. Este resultado fue corroborado por espectroscopia Raman, al observarse una mayor intensidad de las señales D y G del carbono para esos dos catalizadores.

A pesar de que los objetivos del trabajo se cumplieron, los resultados del estudio sugieren la necesidad de profundizar en el desarrollo de estos catalizadores. En primer lugar, se deberían llevar a cabo estudios de actividad catalítica en condiciones de reacción más exigentes, esto es, con mayores velocidades espaciales y a menores temperaturas. Asimismo, se deberían realizar ensayos de reacción por periodos de tiempo más prolongados, de forma que se pueda observar los efectos de la eventual desactivación por coque en la actividad de los catalizadores.

6. NOMENCLATURA

d	Espaciado entre planos cristalinos, nm
DRM	Reformado seco de metano
$F_{CH_4,0}$	Caudal molar de metano al inicio, mol min ⁻¹
F_{CH_4}	Caudal molar de metano, mol min ⁻¹
$F_{CO_2,0}$	Caudal molar de dióxido de carbono al inicio, mol min ⁻¹
F_{CO_2}	Caudal molar de dióxido de carbono, mol min ⁻¹
F_{H_2}	Caudal molar de hidrogeno, mol min ⁻¹
F_{CO}	Caudal molar de monóxido de carbono, mol min ⁻¹
FWHM	Anchura a media altura
GWP	Potencial de Calentamiento Global
H ₂ -TPR	Reducción a temperatura programada con H ₂
IPCC	Panel Intergubernamental del Cambio Climático
JCPDS	Joint Committee on Powder Diffraction Standards
K	Factor de forma de los cristales
MEA	Monoetanolamina
ODS	Objetivos de Desarrollo Sostenible
POM	Oxidación parcial de metano
RWGS	Reacción de desplazamiento de gas de agua inversa
SCS	Síntesis por Combustión en Solución
SRM	Reformado con vapor de metano
TCD	Detector de conductividad térmica
WGS	Reacción de desplazamiento de gas de agua
X_{CH_4}	Conversión de metano
X_{CO_2}	Conversión de dióxido de carbono
XRD	Difracción de Rayos X
Y_{H_2}	Rendimiento a hidrógeno

Y_{CO}	Rendimiento a monóxido de carbono
β	Anchura de los picos corregida con la contribución instrumental, rad
θ	Ángulo de incidencia/difracción, rad
λ	Longitud de onda, nm

7. BIBLIOGRAFIA

Ampelli, C., Perathoner, S., Centi, G., 2015. CO₂ utilization: an enabling element to move to a resource and energy-efficient chemical and fuel production, *Philos. T. R. Soc. A* 373.

Balzarotti, R., Fratolocchi, L., Latorrata, S., Finocchio, E., Cristiani, C., 2019. Effective Ce-based catalysts deposition on ceramic open cell foams. *Appl. Catal. A Gen.* 584, 117089-117098.

Bañares-González, M.A., Ximena-Valenzuela, R., 2003. Espectroscopia Raman, in: *Técnicas de Análisis y Caracterización de Materiales*, Faraldos, M., Goberna, C., (Eds.), CSIC, Madrid, 173-199.

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

Boukha, Z., Jiménez-González, C., de Rivas, B., González-Velasco, J.R., Gutiérrez-Ortiz, J.I., López-Fonseca, R., 2014. Synthesis, characterisation and performance evaluation of spinel-derived Ni/Al₂O₃ catalysts for various methane reforming reactions. *Appl. Catal. B Environ.* 158-159, 190-201.

Bradford, M.C.J., Vannice, M.A., 1999. CO₂ Reforming of CH₄, *Catal. Rev.* 41, 1-42.

Centi, G., Perathoner, S., 2009. Opportunities and prospects in the chemical recycling of carbon dioxide to fuels, *Catal. Today* 148, 191-205.

Er-rbib, H., Bouallou, C., Werkoff, F., 2012. Production of Synthetic Gasoline and Diesel Fuel from Dry Reforming of Methane, *Enrgy. Proced.* 29, 156-165.

European Environment Agency (EEA), 2019. Greenhouse gas emissions by source sector, European Union, Copenhagen.

Hei, M.J., Chen, H.B., Yi, J., Lin, Y.J., Lin, Y.Z., Wei, G., Liao, D.W., 1998. CO₂-reforming of methane on transition metal surfaces, *Surf. Sci.* 417, 82-96.

Hunt, A.J., Sin, E.H.K., Marriott, R., Clark, J.H., 2010. Generation, Capture, and Utilization of Industrial Carbon Dioxide, *ChemSusChem* 3, 306-322.

IPCC, 2014. "Climate Change 2014: Synthesis Report. Contribution of Working Groups I, II and III to the Fifth Assessment Report of the Intergovernmental Panel on Climate Change", IPCC, Geneva.

IPCC, 2005. Capture of CO₂, in: Metz, B., Davidson, O., de Coninck, H.C., Loos, M., Meyer L.A., (Ed.) IPCC Special Report on Carbon Dioxide Capture and Storage. Prepared by Working Group III of the Intergovernmental Panel on Climate Change, Cambridge, United Kingdom and New York, NY, USA, 2005, pp. 107-171.

Italiano, C., Ashraf, M.A., Pino, L., Quintero, C.W.M., Specchia, S., Vita, A., 2018. "Rh/CeO₂ thin catalytic layer deposition on alumina foams: Catalytic performance and controlling regimes in biogas reforming processes", *Catalysts* 8, 448.

Jang, W.-J., Shim, J.-O., Kim, H.-M., Yoo, S.-Y., Roh, H.-S., 2019. A Review on Dry Reforming of Methane in Aspect of Catalytic Properties, *Catal. Today* 324, 15-26.

Klug, H.P., Alexander, L.E., 1974. X-ray diffraction procedures: for polycrystalline and amorphous materials, 2^a Ed., Wiley, New York.

López-Fonseca, R., Jiménez-González, C., de Rivas B., Gutiérrez-Ortiz, J.I., 2012. Partial oxidation of methane to syngas on bulk NiAl₂O₄ catalyst. Comparison with alumina supported nickel, platinum and rhodium catalysts. *Appl. Catal. A Gen.* 437-438, 53-62.

Ma, J., Sun, N.N., Zhang, X.L., Zhao, N., Mao, F.K., Wei, W., Sun, Y.H., 2009. A short review of catalysis for CO₂ conversion, *Catal. Today* 148, 221-231.

Naciones Unidas, 2019. The Sustainable Development Goals Report 2019, United Nations Publications, New York.

Naciones Unidas, 2021. Climate Change Conference UK, COP 26. <https://ukcop26.org/>

National Energy Technology Laboratory, 2010. Carbon Dioxide Enhanced Oil Recovery. Untapped Domestic Energy Supply and Long Term Carbon Storage Solution., in: U.S.D.o. Energy (Ed.), pp. 1-32.

Neiva, L.S., Gama, L., 2010. A Study on the Characteristics of the Reforming of Methane: A Review, *Braz. J. Petro. Gas* 4, 119-127.

Parlamento Europeo, 2019. Resolution on the climate and environment emergency, 2019/2930(RSP).

Peters, M., Kohler, B., Kuckshinrichs, W., Leitner, W., Markewitz, P., Muller, T.E., 2011. Chemical Technologies for Exploiting and Recycling Carbon Dioxide into the Value Chain, *ChemSusChem* 4, 1216-1240.

Plataforma Tecnológica Española del CO₂, 2022. Captura. <https://www.pteco2.es/es/tecnologias/captura>

Porada, S., Czerski, G., Dziok, T., Grzywacz, P., Makowska, D., 2015. Kinetics of steam gasification of bituminous coals in terms of their use for underground coal gasification, *Fuel Process. Technol.* 130, 282-291.

Quadrelli, E.A., Centi, G., Duplan, J.L., Perathoner, S., 2011. Carbon Dioxide Recycling: Emerging Large- Scale Technologies with Industrial Potential, *ChemSusChem* 4, 1194-1215.

Quadrelli, E.A., Centi, G., 2011. Green Carbon Dioxide, *ChemSusChem* 4, 1179-1181.

Ramalakshmi, K., Raghavan, B., 1999. Caffeine in Coffee: Its Removal. Why and How?, *Crc. Cr. Rev. Food Sci.* 39, 441-456.

Ross, J.R.H., 2005. Natural gas reforming and CO₂ mitigation, *Catal. Today* 100, 151-158.

Rostrupnielsen, J.R., Hansen, J.H.B., 1993. CO₂-Reforming of Methane over Transition Metals, *J. Catal.*, 144, 38-49.

- Schmidt, G.A., Ruedy, R.A., Miller, R.L., Lacis, A.A., 2010. Attribution of the present-day total greenhouse effect, *J. Geophys. Res. Atmos.* 115, D20106.
- Schurer, A.P., Hegerl, G.C., Mann, M.E., Tett, S.F.B., Phipps, S.J., 2013. Separating forced from chaotic climate variability over the past millennium, *J. Climate* 26, 6954-6973.
- Singh, A.K., 2005. *Advanced X-ray techniques in research and industry*, IOS Press.
- Song, C., 2006. Global challenges and strategies for control, conversion and utilization of CO₂ for sustainable development involving energy, catalysis, adsorption and chemical processing, *Catal. Today* 115, 2-32.
- Taniewski, M., Grzybek, T., Cetnar, J., 2012. Viable CO₂. Chemical Sequestration applications, in: Strugała, A., (Ed.) *Development of coal, biomass and wastes gasification technologies with particular interest in chemical sequestration of CO₂*, AKNET, Kraków, pp. 99-150.
- Tsang, S.C., Claridge, J.B., Green, M.L.H., 1995. Recent advances in the conversion of methane to synthesis gas, *Catal. Today* 23, 3-15.
- Twigg, M.V., Richardson, J.T., 2007. Fundamentals and applications of structured ceramic foam catalysts. *Ind. Eng. Chem. Res.* 46, 4166-4177.
- Usman, M., Daud, W.M.A.W., Abbas, H.F., 2015. Dry Reforming of Methane: Influence of Process Parameters-A Review, *Renew. Sust. Energ. Rev.* 45, 710-744.
- Zhang, L., Wang, X., Tan, B., Ozkan, U.S., 2009. Effect of preparation method on structural characteristics and propane steam reforming performance of Ni-Al₂O₃ catalysts *J. Mol. Catal. A-Chem.* 297, 26-34.