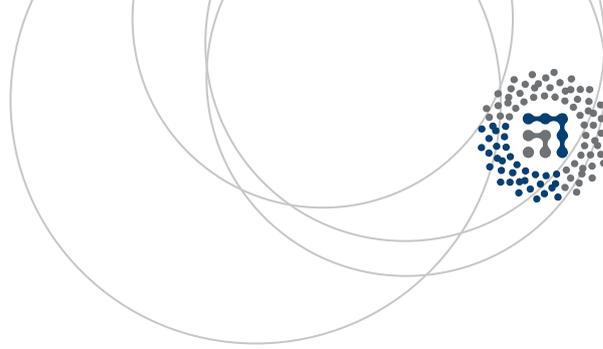


eman ta zabal zazu



Universidad  
del País Vasco

Euskal Herriko  
Unibertsitatea



ZTF-FCT

Zientzia eta Teknologia Fakultatea  
Facultad de Ciencia y Tecnología



Trabajo Fin de Grado  
Grado en Ingeniería Química

# Oxidación parcial de metano sobre catalizadores $\text{NiAl}_2\text{O}_4/\text{CeO}_2$

Autora:  
Joane Villar Gimeno  
Director:  
Rubén López Fonseca

Leioa, 28 de junio de 2016



## INDICE

1. INTRODUCCIÓN .....	1
1.1. NECESIDAD DE FUENTES DE ENERGÍA ALTERNATIVAS .....	1
1.2. EL HIDRÓGENO COMO FUENTE DE ENERGÍA .....	1
1.3. TÉCNICAS PARA LA OBTENCIÓN DE HIDRÓGENO A PARTIR DEL REFORMADO DE METANO.....	2
1.3.1. Reformado con vapor, SR.....	2
1.3.2. Oxidación parcial, POX .....	3
1.3.3. Reformado oxidativo con vapor de agua, OSR.....	4
1.4. CATALIZADORES PARA LA OXIDACIÓN PARCIAL DE METANO.....	5
2. OBJETIVOS.....	7
3. PROCEDIMIENTO EXPERIMENTAL Y EQUIPOS .....	8
3.1. SÍNTESIS DE LOS CATALIZADORES .....	8
3.2. CARACTERIZACIÓN DE LOS CATALIZADORES .....	8
3.2.1. Espectroscopia de emisión atómica de plasma acoplado por inducción .....	8
3.2.2. Adsorción física de gases .....	9
3.2.3. Difracción de rayos X .....	10
3.2.4. Reducción a temperatura programada.....	11
3.2.5. Oxidación a temperatura programada .....	11
3.2.6. Microscopia electrónica de transmisión.....	12
3.2.7. Termogravimetría dinámica.....	13
3.3. EQUIPO Y PROCEDIMIENTO DE REACCIÓN .....	13
4. RESULTADOS .....	16
4.1. CARACTERIZACIÓN DE LOS CATALIZADORES FRESCOS.....	16
4.2. COMPORTAMIENTO CATALÍTICO EN LA OXIDACIÓN PARCIAL BAJO CONDICIONES ESTEQUIOMÉTRICAS .....	27
4.3. COMPORTAMIENTO CATALÍTICO EN LA OXIDACIÓN PARCIAL BAJO CONDICIONES SUBESTEQUIOMÉTRICAS .....	30

5. RESUMEN Y CONCLUSIONES .....	38
5.1. RESUMEN .....	38
5.2. CONCLUSIONES.....	39
6. NOMENCLATURA .....	41
6.1. VARIABLES Y CONSTANTES FÍSICAS.....	41
6.2. LETRAS GRIEGAS.....	42
6.3. ABREVIATURAS Y ACRÓNIMOS .....	42
7. BIBLIOGRAFÍA.....	44



# 1. INTRODUCCIÓN

## 1.1. NECESIDAD DE FUENTES DE ENERGÍA ALTERNATIVAS

La creciente demanda energética junto con los problemas medioambientales asociados a ella, son dos de las grandes preocupaciones del siglo XXI. El mercado energético mundial supone unos 1,5 trillones de dólares y está basado principalmente en los combustibles fósiles. En 2012, la demanda global de energía primaria fue de 13,37 mtep (millones de toneladas equivalentes de petróleo), mientras que para 2035 se estima que alcance las 18,30 mtep, lo que representa una tasa de crecimiento del 1,37% (Singh y cols., 2014).

Actualmente, una gran parte de la demanda energética mundial, aproximadamente el 65%, está cubierta por el petróleo y el gas natural, debido a su amplia disponibilidad y simplicidad de uso. Sin embargo, el ritmo de consumo es tan elevado que en un solo año se consume lo que la naturaleza tarda un millón de años en producir. Es por esto que el agotamiento de las reservas existentes es un hecho, y que incluso las previsiones más optimistas dan plazos inferiores a 100 años para que esto suceda.

Por otro lado, la cantidad de CO<sub>2</sub> en la atmósfera aumenta a una velocidad de  $3 \cdot 10^{12}$  kg año<sup>-1</sup> debido al consumo de combustibles fósiles y el nivel de emisiones es un 32% superior al de hace un siglo (Ahmed y cols., 2015). Estas emisiones son las principales causantes del efecto invernadero, de la lluvia ácida y del calentamiento global. La preocupación sobre las consecuencias que esto conlleva, tanto para el medioambiente como para la salud humana, es cada vez mayor. A esto hay que sumarle las tensiones sociales y políticas, que hacen que el mercado de los combustibles fósiles sea poco estable.

En consecuencia es necesario buscar métodos alternativos y sostenibles para la producción de energía. Los gobiernos de países industrializados han sido empujados a revisar sus políticas energéticas y sus estrategias con el doble propósito de mejorar la seguridad en el suministro y reducir las emisiones de los gases responsables del calentamiento global. Por lo tanto, no solo desde un punto de vista medioambiental sino también económico y político, la necesidad de diversificar las fuentes de energía empuja a la investigación y el desarrollo de tecnologías más limpias y seguras.

Son muchas las fuentes de energía que están siendo desarrolladas. Entre ellas, el hidrógeno, a pesar de no ser una solución inmediata, emerge como una alternativa prometedora a largo plazo. La principal ventaja es que su combustión es limpia, produciendo únicamente calor y vapor de agua.

## 1.2. EL HIDRÓGENO COMO FUENTE DE ENERGÍA

A pesar de ser el elemento más abundante de la Tierra, el hidrógeno no se encuentra libre en la atmósfera, por lo que no es una fuente primaria de energía, sino un portador de energía. Aparece combinado principalmente con carbono y oxígeno, y se encuentra casi siempre como parte de alguna otra sustancia como el agua, hidrocarburos, alcoholes o biomasa. Tiene un poder calorífico de 122 kJ g<sup>-1</sup>, 2,75 veces superior a los combustibles fósiles. En cambio, su densidad energética por unidad de volumen es muy baja, 10 kJ L<sup>-1</sup> frente a los 30590 kJ L<sup>-1</sup> de la gasolina, lo que hace que su almacenamiento sea complejo. En la actualidad se utiliza como un componente que forma parte de multitud de procesos industriales convencionales, como la producción de amoníaco, el refinado del petróleo, la propulsión de vehículos espaciales, etc. Sin

embargo, es la posibilidad de ser empleado en pilas de combustible lo que lo hace tan interesante.

Las pilas de combustible son dispositivos electroquímicos capaces de transformar la energía de una reacción química en energía eléctrica de una forma eficiente. Constituyen una de las fuentes de energía limpia y renovable más prometedoras actualmente. A diferencia de las baterías, las pilas de combustible tienen teóricamente la capacidad de producir energía eléctrica de forma continua siempre y cuando se esté alimentando combustible y oxidante a los electrodos. Para su funcionamiento, se basan en el principio inverso de la electrólisis, es decir, hidrógeno y oxígeno se combinan para formar agua con producción de energía eléctrica y desprendimiento de calor. Además, el hidrógeno también puede ser empleado como combustible, ya que tiene buenas propiedades para la combustión interna en motores de automóvil.

La tecnología del hidrógeno es tan limpia como lo sea el proceso de su obtención. La opción más deseada sería conseguir hidrógeno a partir de fuentes renovables y sostenibles, como pueden ser la biomasa, la electrólisis del agua o la obtención mediante procesos biológicos. Sin embargo, estas tecnologías están aún en proceso de desarrollo y solo se emplean a pequeña escala debido a que todavía no son económicamente viables.

Actualmente, la mayor fuente de producción de hidrógeno es el gas natural, a partir del cual se obtiene el 48% del total. Le siguen el petróleo (30%), el carbón (18%) y por último la electrólisis (4%) (Kothari y cols., 2006). Por lo tanto, está claro que a corto y medio plazo la producción de hidrógeno económicamente más viable es a partir de combustibles fósiles.

### **1.3. TÉCNICAS PARA LA OBTENCIÓN DE HIDRÓGENO A PARTIR DEL REFORMADO DE METANO**

A largo plazo, para considerar el hidrógeno una fuente de energía sostenible, tendría que producirse a partir de fuentes renovables. Sin embargo, la transición hacia una economía desarrollada basada en el hidrógeno es un proceso gradual y a corto y medio plazo, la producción a partir de hidrocarburos parece ser la mejor opción, ya que se puede aprovechar la infraestructura actual.

Entre los métodos más comunes para producir hidrógeno destaca el reformado de gas natural, un combustible fósil abundante compuesto principalmente por metano (90%). Este compuesto se presenta como una alternativa favorable para la producción de hidrógeno debido a su fácil disponibilidad, transporte y almacenamiento.

A continuación se describen tres de las técnicas de reformado de metano más consolidadas para la obtención de hidrógeno y se justifica la opción elegida para analizar a lo largo de este trabajo.

#### **1.3.1. Reformado con vapor, SR**

El reformado con vapor, SR del inglés Steam Reforming, es la tecnología más empleada para la producción de gas de síntesis ( $\text{CO}$  y  $\text{H}_2$ ) a partir de gas natural. El combustible es tratado con vapor de agua sobre la superficie de un catalizador a temperaturas entre 700 y 1000 °C. El proceso consta de tres etapas.



La primera reacción (1) es el reformado de metano. Se trata de un proceso fuertemente endotérmico ( $\Delta H=206 \text{ kJ mol}^{-1}$ ), que está favorecido a altas temperaturas de reacción, bajas presiones y relaciones agua/carbono en la alimentación en torno a 2,5 (Krumpelt y cols., 2002)

En la reacción (2), parte del CO producido reacciona con el vapor de agua obteniéndose  $\text{CO}_2$  y más  $\text{H}_2$ . Esta reacción es conocida como Water Gas Shift (WGS). Se trata de un proceso exotérmico que puede ser utilizado para aumentar la relación  $\text{H}_2/\text{CO}$ .

La reacción (3) es la combinación de las reacciones (1) y (2), ya que como el  $\text{CO}_2$  se puede formar directamente del metano, es necesario considerarlo también como un producto primario.

Desde el punto de vista de su aplicación para pilas de combustible, el reformado con vapor es el proceso que produce mayor concentración de hidrógeno y menores emisiones de  $\text{CO}_2$  por mol de hidrógeno producido. Aproximadamente la corriente de salida está compuesta por un 70-75% de hidrógeno, 2-6% de metano, 7-10% CO y 6-14% de  $\text{CO}_2$ . También tiene la ventaja de ser la técnica más estudiada y referenciada en la bibliografía. Sin embargo, debido a su naturaleza endotérmica, requiere un aporte energético externo, lo que disminuye la eficiencia del proceso global. Además, el tiempo de residencia es de en torno a 1 segundo (Al-Sayari, 2013) lo que implica el uso de reactores de gran tamaño.

### 1.3.2. Oxidación parcial, POX

La oxidación parcial, POX, se ha propuesto como alternativa para la producción de hidrógeno empleado como combustible de automóviles y en aplicaciones comerciales. Esta estrategia consiste en la combustión incompleta de metano en presencia de oxígeno. Esta reacción se puede llevar a cabo sin presencia de catalizadores a temperaturas entre 1300 y 1500 °C. Sin embargo, el uso de catalizadores permite reducir la temperatura de operación, por lo que hay mayor control sobre el proceso, la formación de coque es menor y los materiales empleados para construir el reactor son más sencillos (Holladay y cols., 2009).

La principal ventaja que presenta esta estrategia frente al reformado con vapor es que se trata de una reacción ligeramente exotérmica ( $\Delta H=-36 \text{ kJ mol}^{-1}$ ). Además, la cinética de la reacción es rápida, es decir, el tiempo de residencia necesario es extremadamente corto ( $\tau=1-40 \text{ ms}$ ). Todas estas ventajas permiten que los reactores sean más compactos, lo que supone una reducción del 10-15% del coste energético y del 25-30% en cuanto a inversión de capital (Pantaleo y cols., 2016). Por otro lado, el ratio obtenido de  $\text{H}_2/\text{CO}$  es próximo a 2.

Generalmente se emplea aire como agente oxidante en la combustión, aunque en casos en los que se requiere alta pureza del hidrógeno obtenido, se puede alimentar oxígeno puro. La reacción principal es la siguiente:



La Ecuación (4) resume la reacción global del proceso. Sin embargo, también se producen reacciones secundarias no deseadas.

Combustión completa del metano:



Hidrogenación de CO:



Descomposición de CH<sub>4</sub>:



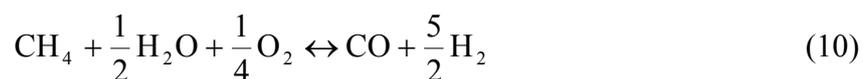
Reacción de Boudouard:



Estas dos últimas reacciones (8) y (9), son las responsables de la formación de coque.

### 1.3.3. Reformado oxidativo con vapor de agua, OSR

El reformado oxidativo con vapor de agua es una combinación de las dos técnicas mencionadas anteriormente. En este caso, se lleva a cabo la oxidación parcial para generar el calor necesario en el reformado con vapor. Ambas reacciones ocurren simultáneamente a temperaturas entre 700 y 800 °C (Vita y cols., 2014).



El metano reacciona con vapor de agua y aire para producir un gas rico en hidrógeno. De esta forma, se consigue una corriente de salida con una concentración de hidrógeno superior a la obtenida en el reformado POX. Además, debido al aporte calorífico por parte de la oxidación parcial, el consumo energético es menor que en el SR.

Es importante controlar exhaustivamente la alimentación de entrada para cubrir las necesidades caloríficas y para que la composición de salida sea la adecuada, evitando la formación de coque. El caso particular en el que el balance térmico es neutro se conoce como reformado autotérmico (ATR, Autothermal Reforming).

La mayor desventaja que presenta este reformado es que la alimentación es tanto líquida como gaseosa. Esto conlleva el empleo de equipos más complejos con su consiguiente coste. Además, al igual que ocurre en el reformado con vapor, el uso de agua en la reacción aumenta considerablemente el gasto económico.

Entre las tres técnicas descritas en este trabajo (SR, POX y OSR), se ha decidido estudiar la oxidación parcial de metano debido a las ventajas que presenta frente a las otras opciones, entre las cuales destacan el ahorro económico y la sencillez operacional.

#### 1.4. CATALIZADORES PARA LA OXIDACIÓN PARCIAL DE METANO

El metano es una de las moléculas orgánicas más estables, por lo tanto, para que la obtención de hidrógeno mediante la oxidación parcial de metano sea un proceso atractivo para la industria, es necesario desarrollar catalizadores adecuados. Éstos deben satisfacer una serie de requerimientos. La actividad tiene que ser elevada así como la selectividad hacia los productos deseados, en este caso, el hidrógeno. Como la temperatura a la que se lleva a cabo la reacción es elevada (700 °C), los catalizadores empleados deben también ser térmicamente estables. Además, debido a la desactivación por coque, es conveniente emplear soportes que reduzcan su formación o que favorezcan su eliminación. Por otro lado, uno de los factores más importantes a valorar es el coste. Teniendo en cuenta estas características, los catalizadores más estudiados para esta reacción son los basados en metales nobles y en níquel.

Los metales nobles, a pesar de su elevado coste, son altamente activos, selectivos y resistentes a la desactivación por coque. Los más empleados son Rh, Pt y Ru. Entre ellos destaca el rutenio por ser el más activo y estable contra la desactivación. Otra de las opciones más estudiadas en la bibliografía son los catalizadores de platino. Principalmente su uso se ha estudiado sobre soportes de alúmina y con promotores de cerio-zirconio (Al-Sayari, 2013). El contenido de platino tiene gran importancia, siendo necesario un 1,5% en peso para conseguir una actividad aceptable. A pesar de las buenas propiedades que poseen, el elevado coste hace que los catalizadores de metales nobles sean inviables para producir a escala industrial.

En este sentido, los catalizadores basados en metales de transición, especialmente níquel, se presentan como la alternativa más aceptable, dada su alta actividad y su bajo coste. Aunque las propiedades no sean tan buenas como las de los metales nobles, es su precio, hasta 30.000 veces inferior al del platino, lo que hace que este tipo de catalizadores sean tan competitivos. Sin embargo, el níquel tiene el inconveniente de desactivarse como consecuencia de numerosos procesos como la sinterización, la deposición de coque y la volatilización. La clave para solucionar este problema es encontrar un soporte adecuado. Uno de los más estudiados es la alúmina, ya que se trata de un compuesto barato y que se emplea en numerosas técnicas de reformado. Sin embargo, no es muy estable térmicamente por lo que se produce la sinterización de la fase metálica. Además, su elevada acidez superficial provoca la desactivación por deposición de coque (de Sousa y cols., 2012). Es por esto que muchos estudios se han centrado en métodos de preparación que den lugar a una gran dispersión de las especies de níquel, recubriendo así la superficie de la alúmina y atenuando su carácter ácido.

Para ello, es importante elegir un precursor de níquel adecuado. Como sustituto del óxido de níquel convencional se propone el aluminato de níquel (Jiménez-González y cols., 2015). El  $\text{NiAl}_2\text{O}_4$  presenta una estructura tipo espinela. Las espinelas son óxidos de fórmula general  $\text{AB}_2\text{O}_4$ , donde A es un catión divalente y B un catión trivalente. En la estructura de la espinela, los aniones están dispuestos en los vértices y los cationes se encuentran dispuestos en los huecos de la matriz. Los iones  $\text{A}^{2+}$  ocupan huecos tetraédricos y los iones  $\text{B}^{3+}$  ocupan los huecos octaédricos (López-Fonseca y cols., 2012). A partir de la reducción de las espinelas se obtienen cristales de níquel metálico altamente dispersos sobre la alúmina y una estructura  $\text{Ni}/\text{Al}_2\text{O}_3$  con fuertes interacciones. El método de síntesis de las espinelas juega un papel muy importante a la hora de evaluar la actividad en el reformado. Los métodos convencionales, como la impregnación, dan lugar a la formación de NiO, incluso a muy altas temperaturas (>1300 °C). Se ha comprobado que los catalizadores preparados por co-precipitación muestran mejores resultados que los preparados por co-disolución. Con el primer método se consiguen cristales de níquel más pequeños y dispersos homogéneamente, lo que aporta mejores propiedades (Boukha y cols., 2014).

A pesar de la mejora que suponen las espinelas de níquel como precursores catalíticos, estos sistemas siguen siendo vulnerables a la desactivación por coque. La adición de un soporte reducible podría evitar este problema. Entre la variedad de soportes estudiados, parece que la ceria muestra comportamientos muy favorables (Luisetto y cols., 2015). Sus propiedades redox ( $\text{Ce}^{4+}/\text{Ce}^{3+}$ ) y su gran capacidad de almacenamiento de oxígeno pueden contribuir a mantener la superficie activa del catalizador libre de depósitos carbonosos (Escritori y cols., 2008). Además, la interacción que se crea entre el metal y el óxido de cerio (SMSI) es muy fuerte y ayuda a minimizar la desactivación.

En el presente trabajo se estudian las propiedades de catalizadores  $\text{Ni}/\text{Al}_2\text{O}_3\text{-CeO}_2$  sintetizados mediante el método de co-precipitación y tomando la espinela de níquel como precursor de la fase activa. El objetivo principal es optimizar el contenido de níquel para poder obtener unos catalizadores con óptimas propiedades para la obtención de hidrógeno a partir de la oxidación parcial de metano y que además sean económicos.

## 2. OBJETIVOS

El hidrógeno se presenta como una de las alternativas más prometedoras a medio y largo plazo para cubrir la creciente demanda energética. Uno de los puntos claves para facilitar la transición hacia la economía del hidrógeno es la etapa de producción. Es necesario aumentar la disponibilidad de los sistemas de obtención de este elemento y disminuir su coste. El objetivo de este trabajo se centra en el desarrollo de catalizadores eficientes para su obtención.

El futuro del mercado del hidrógeno depende principalmente de su rentabilidad, del nivel de innovación que se consiga en las tecnologías que empleen hidrógeno y de la capacidad que tenga para competir con otros sistemas de energía alternativos. En cuanto a su producción, durante la última década, se ha analizado en profundidad la oxidación parcial catalítica de metano. Muchos estudios se enfocan en el mecanismo de reacción, en la configuración de los reactores empleados así como en la síntesis de nuevos catalizadores que hagan el proceso más eficiente.

Los catalizadores que mejores propiedades presentan son los basados en metales nobles. Sin embargo, debido a su elevado precio, es necesario buscar alternativas que hagan de la obtención de hidrógeno un proceso viable industrialmente. Los catalizadores de níquel sintetizados a partir de aluminato de níquel ( $\text{NiAl}_2\text{O}_4$ ) se presentan como una opción adecuada. Además, su incorporación sobre óxido de cerio reducible puede aportar beneficios adicionales sobre el catalizador resultante.

El presente trabajo se centra en el estudio del rendimiento de una serie de catalizadores  $\text{NiAl}_2\text{O}_4/\text{CeO}_2$  para la producción de hidrógeno mediante la oxidación parcial de metano. Las muestras se han sintetizado mediante la co-precipitación de la espinela, como precursor metálico de la fase activa, sobre el óxido reducible, variando el contenido de níquel entre 5 y 20% en peso. El comportamiento de los catalizadores preparados se ha evaluado en diferentes condiciones de reacción, variando la velocidad espacial, la concentración y el tiempo de operación. Por otra parte, se ha llevado a cabo una caracterización exhaustiva tanto de las muestras frescas como usadas con el fin de correlacionar el rendimiento observado con las propiedades físico-químicas de los catalizadores. El objetivo final ha sido definir el catalizador que ofrezca las mejores prestaciones en términos de actividad y estabilidad en el proceso estudiado.

### **3. PROCEDIMIENTO EXPERIMENTAL Y EQUIPOS**

#### **3.1. SÍNTESIS DE LOS CATALIZADORES**

Los catalizadores empleados se han sintetizado mediante el método de co-precipitación. Los reactivos utilizados han sido sales de acetato de níquel tetrahidratado,  $\text{Ni}(\text{CH}_3\text{-COO})_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ , de nitrato de aluminio nonahidratado,  $\text{Al}(\text{NO}_3)_3 \cdot 9\text{H}_2\text{O}$  y óxido de cerio,  $\text{CeO}_2$ . En el proceso de co-precipitación, los iones de las sales metálicas y del soporte (ceria) en disolución precipitan conjuntamente, en este caso como hidróxidos. En primer lugar, se han pesado las cantidades correspondientes de cada una de las sales, en función del porcentaje de níquel de cada catalizador. Posteriormente, se ha disuelto cada una de ellas en un vaso de precipitados con 50 mL de agua destilada. Una vez disueltas, se han vertido ambas disoluciones en un vaso de 1 L junto con 3 g de  $\text{CeO}_2$ , que es el soporte del catalizador. Se ha añadido agua destilada hasta obtener 200 mL de mezcla, que se ha agitado durante 30 minutos para homogeneizar correctamente. Para co-precipitar las sales es necesario que el pH de la disolución sea de 8. Para ello, se ha añadido una disolución de  $\text{NH}_4\text{OH}$  0,6 M mediante una bomba peristáltica dosificando la disolución gota a gota a una velocidad constante, mientras que se continúa agitando la mezcla. La dosificación se ha detenido al llegar a pH 8 y se ha dejado envejecer la mezcla durante otros 30 minutos. A continuación se ha filtrado la mezcla resultante a vacío. La torta obtenida se ha lavado con 1 L de agua previamente calentada a 110 °C, con el objetivo de eliminar los iones de amonio residuales.

Finalmente, la torta se ha secado en la estufa a 110 °C durante 48 horas y una vez seca, se ha molido hasta conseguir un polvo fino y homogéneo. Para obtener el precursor,  $\text{NiAl}_2\text{O}_4$ , se ha calcinado en la mufla en atmósfera de aire a 850 °C durante 4 horas con una rampa de calentamiento de 10 °C  $\text{min}^{-1}$ . Por último, el catalizador obtenido se ha empastillado y tamizado para conseguir un tamaño de partícula entre 0,3 y 0,5 mm.

#### **3.2. CARACTERIZACIÓN DE LOS CATALIZADORES**

Para poder relacionar el comportamiento catalítico con las propiedades físico-químicas, los catalizadores obtenidos se han caracterizado exhaustivamente mediante las siguientes técnicas analíticas.

##### **3.2.1. Espectroscopia de emisión atómica de plasma acoplado por inducción**

La técnica de espectroscopia de emisión atómica de plasma acoplado por inducción (ICP-AES) se basa en la radiación emitida cuando un átomo o ión excitado por absorción de energía de una fuente caliente, se relaja a su estado fundamental. Se trata de un método de análisis químico empleado para determinar la cantidad de un elemento en una muestra. En este trabajo esta técnica ha permitido precisar el contenido de níquel, aluminio y cerio presente en los catalizadores preparados.

Los análisis de ICP que se han llevado a cabo para el estudio de los catalizadores empleados en este trabajo, se han realizado en los Servicios Centrales de Investigación Científica y Tecnológica de la Universidad de Cádiz. El equipo empleado para estos análisis ha sido un Thermo Elemental IRIS INTREPID.

### 3.2.2. Adsorción física de gases

La adsorción física de gases o fisisorción, es una técnica no destructiva empleada para la determinación del área superficial del catalizador, el volumen de poro y el diámetro de poro.

La fisisorción se produce cuando un gas no polar, generalmente nitrógeno a una temperatura de  $-196\text{ }^{\circ}\text{C}$ , se pone en contacto con un sólido previamente desgasificado, originándose fuerzas de Van der Waals. Al ponerse en contacto el gas con la superficie del sólido, se produce un equilibrio entre las moléculas adsorbidas y las que están en fase gaseosa. Este equilibrio depende de la presión del gas y de la temperatura. En las isotermas de adsorción se recoge la relación entre moléculas adsorbidas y la presión a temperatura constante.

El método BET, desarrollado por Brunauer, Emmet y Teller, se basa en la formación de monocapas sobre el catalizador. El calor de adsorción de la monocapa es distinto al de las otras capas, pero todas las siguientes presentan el mismo calor de adsorción. Así, la primera capa adsorbida se comportará como una serie de centros activos sobre los que se puede formar la segunda capa, y sobre esta la tercera, etc. Conocida la cantidad de gas adsorbido necesario para formar una monocapa y el área que ocupa una de estas moléculas adsorbidas, es posible estimar el área superficial del sólido.

El procedimiento de adsorción física se ha realizado mediante un equipo Micromeritics modelo TRISTAR II 3020. Inicialmente las muestras se han desgasificado haciendo pasar un caudal de nitrógeno para eliminar la humedad, el aire retenido u otras sustancias que pudieran estar adsorbidas sobre el catalizador. A continuación, se han pesado de nuevo las muestras y se han introducido en el equipo. En el proceso de adsorción, se han añadido volúmenes conocidos de nitrógeno líquido y se ha obtenido el volumen adsorbido por unidad de masa en función de la presión de equilibrio alcanzada. Finalmente, el nitrógeno se ha desorbido completándose la isoterma de adsorción-desorción.

En las isotermas de adsorción-desorción se ha representado el volumen de gas adsorbido frente a la presión relativa. A partir de esta información y empleando la ecuación BET linealizada, desarrollada por Brunauer y cols. en 1938, se ha determinado el volumen de la monocapa ( $V_M$ ).

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

En la ecuación (11)  $P$  es la presión de equilibrio para un recubrimiento dado de la superficie en un determinado volumen  $V$ ,  $P_0$  es la presión de saturación del adsorbato,  $V_M$  es el volumen correspondiente a la monocapa y  $C$  es una constante relacionada con las entalpías de adsorción y desorción.

La superficie específica ( $S_{\text{BET}}$ ) se ha calculado a partir del volumen de la monocapa calculado previamente, empleando la ecuación (12) (Tarleton, 2014).

$$S_{\text{BET}} = V_M \cdot \frac{N_A}{V_{\text{mol}}} \cdot A_m \quad (12)$$

En esta ecuación,  $V_{\text{mol}}$  es el volumen molar del adsorbato, que en este caso es nitrógeno,  $N_A$  el número de Avogadro y  $A_m$  el área ocupada por cada molécula de adsorbato.

El tamaño del poro se ha calculado mediante el método BJH (Barrett, Joyner et al. 1951). Este análisis supone que los poros son cilíndricos y que la cantidad de adsorbato en equilibrio con la fase vapor se produce mediante adsorción física en las paredes y condensación capilar.

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

En la ecuación (13), empleada para calcular el radio medio del poro ( $r_p$ ),  $\sigma_{\text{sup}}$  es la tensión superficial del adsorbato y  $\varphi$  el ángulo de contacto entre la fase condensada y las paredes del poro. A partir del radio del poro y suponiendo que los poros son cilíndricos, se calcula el volumen del poro.

### 3.2.3. Difracción de rayos X

La difracción de rayos X (XRD), es una técnica empleada para identificar de forma cualitativa y cuantitativa las fases cristalinas presentes en el catalizador.

Los rayos X son una radiación electromagnética de longitud de onda corta producida por el frenado de electrones de elevada energía o por transición de electrones que se encuentran en los orbitales internos de los átomos. Esta técnica consiste en hacer incidir un haz de rayos X sobre el sólido que se quiere estudiar. La interacción entre el vector eléctrico de la radiación y los electrones de la materia que atraviesa dan lugar a una dispersión. Entre los rayos dispersados hay interferencias, y como resultado se da la difracción, que da lugar a un patrón de intensidades.

La ley de Bragg postula que cuando un haz de rayos X incide sobre la superficie de un cristal formando un ángulo  $\theta$  una porción del haz es dispersada por la capa de átomos de la superficie; la porción no dispersada penetra en la segunda capa de átomos donde nuevamente una fracción es dispersada, y así sucesivamente.

La intensidad del haz difractado depende de la disposición geométrica y de la clase de átomos presentes. Como los compuestos cristalinos están caracterizados por la agrupación de iones, átomos o moléculas según un modelo de repetición periódica, cada sustancia cristalina presenta su propio espectro de difracción. Para analizar las especies presentes en la muestra estudiada, se compara el difractograma obtenido con los patrones de difracción contenidos en la base de datos JCPDS (Joint Committee for Powder Diffraction Sources).

Los análisis XRD que se han llevado a cabo para caracterizar los catalizadores empleados en este trabajo, se han realizado en los laboratorios SGIKER de la Facultad de Ciencia y Tecnología de la EHU/UPV. El estudio se ha llevado a cabo mediante un difractómetro de rayos X modelo X'PERT-MPD empleando la radiación  $K\alpha$  del Cu ( $\lambda=1.5418 \text{ \AA}$ ) y filtro de Ni. La potencia e intensidad del haz de rayos utilizado son 40 kV y 40 mA, respectivamente. Las muestras han sido analizadas desde ángulos de  $10^\circ$  hasta  $90^\circ$ , con un paso de  $0,01^\circ$  y un tiempo de medida por paso de 2,5 s.

A partir de los difractogramas obtenidos, se han calculado los tamaños de cristal del níquel, o de la espinela de níquel en el caso de los catalizadores calcinados. Este cálculo se ha realizado mediante la ecuación de Scherrer.

$$dp\left(\overset{\circ}{\text{A}}\right) = \frac{K \cdot \lambda}{\beta \cdot \cos\theta} = \frac{K \cdot \lambda}{(\beta_{\text{obs}} - \beta_{\text{ins}}) \cdot \cos\theta} \quad (14)$$

En esta expresión, K es el factor de forma y tiene un valor de 0,9 ya que se consideran partículas prácticamente esféricas.  $\lambda$  es la longitud de onda y  $\theta$  el ángulo de difracción.  $\beta$  corresponde a la anchura que tiene el pico en su altura media expresada en radianes, que se calcula como la diferencia entre  $\beta_{\text{obs}}$  y  $\beta_{\text{ins}}$ , siendo  $\beta_{\text{obs}}$  la anchura observada en los difractogramas y  $\beta_{\text{ins}}$  el valor de anchura que tiene por defecto el equipo de medición (instrumental).

### 3.2.4. Reducción a temperatura programada

La reducción a temperatura programada (TPR) es una técnica de quimisorción en las que las moléculas del gas empleado se adsorben químicamente sobre el catalizador. Mediante esta técnica de caracterización se evalúa el comportamiento redox de los catalizadores y se realiza la identificación de las especies presentes. Se trata de una técnica empleada para caracterizar óxidos metálicos, óxidos mixtos metálicos y óxidos metálicos dispersados sobre un soporte. Sirve para determinar el número de especies reducibles presentes en el catalizador y la temperatura a la que ocurre la reducción. La muestra es reducida por la acción de una corriente reductora, generalmente hidrógeno diluido, que se hace pasar a través de ella mientras que se aumenta la temperatura de forma lineal. Se mide la concentración de la fase gaseosa a la salida del proceso. Por lo tanto, a partir del consumo de hidrógeno a las diferentes temperaturas, se identifican las sustancias reducidas.

El procedimiento se ha llevado a cabo en un equipo de la marca Micromeritics modelo AutoChem 2920. Inicialmente se han desgasificado las muestras con una corriente de 5%O<sub>2</sub>/He a 550 °C durante 1 hora. A continuación, se han enfriado hasta temperatura ambiente. En el proceso de reducción, el catalizador es sometido a un aumento de temperatura desde 30 hasta 950 °C con una rampa de calentamiento de 10 °C min<sup>-1</sup>, mientras que 50 cm<sup>3</sup> min<sup>-1</sup> de gas reductor, 5%H<sub>2</sub>/Ar, fluyen por la muestra. Al alcanzar los 950 °C, se han mantenido 30 minutos de etapa isoterma. El agua producida en la reducción queda retenida en una trampa fría.

### 3.2.5. Oxidación a temperatura programada

El proceso de oxidación a temperatura programada (TPO) es similar al de la reducción, salvo que en este caso la corriente que se hace pasar por la muestra es oxidante. Al igual que el proceso anterior, sirve también para evaluar el comportamiento redox de los catalizadores.

La oxidación a temperatura programada se ha llevado a cabo tras finalizar la reducción. De esta forma, las especies que se han reducido de forma reversible en la etapa anterior se oxidan, observándose un pico de consumo de oxígeno. El equipo empleado ha sido el mismo y el TPO comienza al acabar la etapa de reducción, después de enfriar la muestra con una corriente de He. En la oxidación, la temperatura se ha incrementado desde 100 a 500 °C con una rampa de calentamiento 10 °C min<sup>-1</sup>, mientras que 50 cm<sup>3</sup> min<sup>-1</sup> de una corriente de 5%O<sub>2</sub>/He atraviesan la muestra. La temperatura se ha mantenido en 500 °C durante 30 minutos y se ha enfriado de nuevo con He.

Adicionalmente, y con el objetivo de determinar la cantidad de CeAlO<sub>3</sub> presente en los catalizadores, tras las sucesivas etapas de TPR y TPO se lleva a cabo un segundo TPR bajo las mismas condiciones que el primero. El objetivo de estas tres etapas sucesivas es, además

de la identificación de las especies presentes en las muestras, el cálculo de la cantidad de  $CeAlO_3$ .

### 3.2.6. Microscopía electrónica de transmisión

La microscopía electrónica de transmisión (TEM) se emplea para observar la morfología de las muestras reducidas y la distribución de las partículas de níquel. Este estudio se realiza mediante un microscopio que aprovecha los fenómenos físico-atómicos que se producen cuando un haz de electrones suficientemente acelerado colisiona con una muestra delgada convenientemente preparada. Al colisionar los electrones con la muestra, en función del grosor y del tipo de átomos que la forman, parte de ellos son dispersados selectivamente, es decir, unos electrones atraviesan completamente la muestra y otros son totalmente desviados. Todos son conducidos y modulados por unas lentes para formar una imagen final sobre una CCD. La información obtenida es una imagen con distintas intensidades de gris que se corresponden al grado de dispersión de los electrones incidentes.

Los análisis TEM llevados a cabo para caracterizar los catalizadores empleados en este trabajo, se han realizado en los laboratorios SGIKER de la Facultad de Ciencia y Tecnología de la EHU/UPV. Inicialmente, las muestras se han dispersado en etanol ultrasónicamente durante 30 minutos y se han colocado  $10\text{ cm}^3$  sobre film flexible. El microscopio empleado ha sido un Jeol JEM-1230 con filamento de  $LaB_6$  y que opera a 100 kV. Las imágenes digitales se han grabado en una cámara CCD Orius SC1000 con una resolución de  $4008 \times 2672$  pixels, obteniéndose un tamaño de  $0,85\text{ \AA pixel}^{-1}$ .

La distribución del tamaño de partículas se ha obtenido a partir de la medición de unas 150 partículas de cada muestra empleado el software ImageJ. El diámetro medio se ha calculado mediante la siguiente ecuación:

$$d_M = \frac{\sum d_i \cdot n_i}{\sum n_i} \quad (15)$$

donde  $n_i$  es el número de partículas cuyo diámetro es  $d_i$ .

Asimismo, se ha estimado la dispersión metálica (D) o fracción metálica expuesta a partir de la distribución del tamaño de partículas, siguiendo la ecuación descrita por Borodzinski y Bonarowska en 1997:

$$D = \frac{5,01 \cdot d_{at} \cdot \sum n_j \cdot d_j^2 + 2,64 \cdot d_{at}^{0,81} \cdot \sum_k n_k \cdot d_k^{2,19}}{\sum_i n_i \cdot d_i^3} \quad (16)$$

En la Ecuación 16,  $d_{at}$  es el diámetro atómico, que para el caso del níquel tiene un valor de  $0,248\text{ nm}$ ;  $n_j$  es el número de partículas cuyo diámetro es  $d_j$  ( $d_j > 24 d_{at}$ ) y  $n_k$  es el número de partículas de diámetro  $d_k$  ( $d_k \leq 24 d_{at}$ ).

Adicionalmente se ha calculado la superficie metálica ( $S_{Ni}$ ).

$$S_{Ni} = \frac{A_{at} \cdot C_{Ni} \cdot D \cdot N_A}{PM_{Ni}} \times 10^{-22} \quad (17)$$

En la Ecuación 17 (Jiménez-González y cols., 2015),  $A_{at}$  es el área atómica, que en el caso del níquel tiene un valor de  $0,0483 \text{ nm}^2$ ,  $C_{Ni}$  es el contenido de níquel de cada catalizador y  $PM_{Ni}$  es el peso molecular del níquel,  $58,69 \text{ g mol}^{-1}$ .

### 3.2.7. Termogravimetría dinámica

La termogravimetría es un método de caracterización que en este caso se ha empleado para estimar la cantidad de coque depositado sobre los catalizadores utilizados en las reacciones y determinar a qué tipo de carbón se corresponde. La termogravimetría dinámica consiste en el registro continuo de la masa de una muestra, colocada en una atmósfera controlada, en función de la temperatura. Al aumentar la temperatura mientras se hace pasar un flujo oxidante, se produce la descomposición de la muestra. Por lo tanto, conocida la pérdida de peso de la muestra es posible estimar la cantidad de coque depositada sobre el catalizador. Además, analizando la temperatura a la que se produce la combustión del coque se puede determinar el tipo de coque formado en las reacciones.

Esta técnica se ha llevado a cabo en un equipo Setaram Setsys Evolution bajo presión atmosférica. Inicialmente la temperatura se ha elevado hasta  $150 \text{ }^\circ\text{C}$  para eliminar la humedad que pudiera haber en las muestras. A continuación, se ha producido un aumento de la temperatura desde  $150$  hasta  $850 \text{ }^\circ\text{C}$  con una rampa de calentamiento de  $5 \text{ }^\circ\text{C min}^{-1}$ . La corriente oxidante empleada ha sido aire seco con un caudal de  $50 \text{ cm}^3 \text{ min}^{-1}$ .

## 3.3. EQUIPO Y PROCEDIMIENTO DE REACCIÓN

El comportamiento de los catalizadores sintetizados se ha estudiado en el proceso de oxidación parcial de metano. Esta reacción se ha llevado a cabo a escala de laboratorio en un reactor de lecho fijo Microactivity-Reference modelo MAP2GL1M5. Se trata de un reactor encamisado y completamente automatizado. Es un sistema diseñado para realizar estudios cinéticos heterogéneos que permite trabajar a alta presión, hasta  $100 \text{ bar}$ , y alcanza temperaturas superiores a  $850 \text{ }^\circ\text{C}$ . La temperatura se controla mediante un termopar colocado en el lecho catalítico.

En la Figura 1 se muestra el equipo experimental. Está dividido en tres zonas: zona de alimentación, zona de reacción y zona de análisis.

En la zona de alimentación se pueden introducir tanto compuestos en fase líquida como en fase gaseosa. En el estudio llevado a cabo la alimentación consta solamente de gases.

La zona de reacción consiste en un reactor tubular de aleación Hastelloy X con diámetro interno y externo de  $9$  y  $14 \text{ mm}$  respectivamente. La longitud es de  $305 \text{ mm}$  y a  $138 \text{ mm}$  de la zona superior se encuentra una placa porosa sobre la cual se coloca el lecho catalítico.

El análisis se lleva a cabo mediante un microcromatógrafo de gases, MicroGC, Agilent 3000, que está equipado con un detector TCD. Este equipo dispone de cuatro columnas de análisis. Sin embargo, para cuantificar los reactivos y productos de esta reacción solamente son necesarias dos de ellas, Molecular Sieve 5<sup>a</sup> ( $\text{H}_2$ ,  $\text{N}_2$ ,  $\text{O}_2$ ,  $\text{CH}_4$  y  $\text{CO}$ ) y Plot U ( $\text{CO}_2$ ). El agua que pueda producirse durante la reacción, se elimina de la corriente por condensación en un refrigerador Peltier.

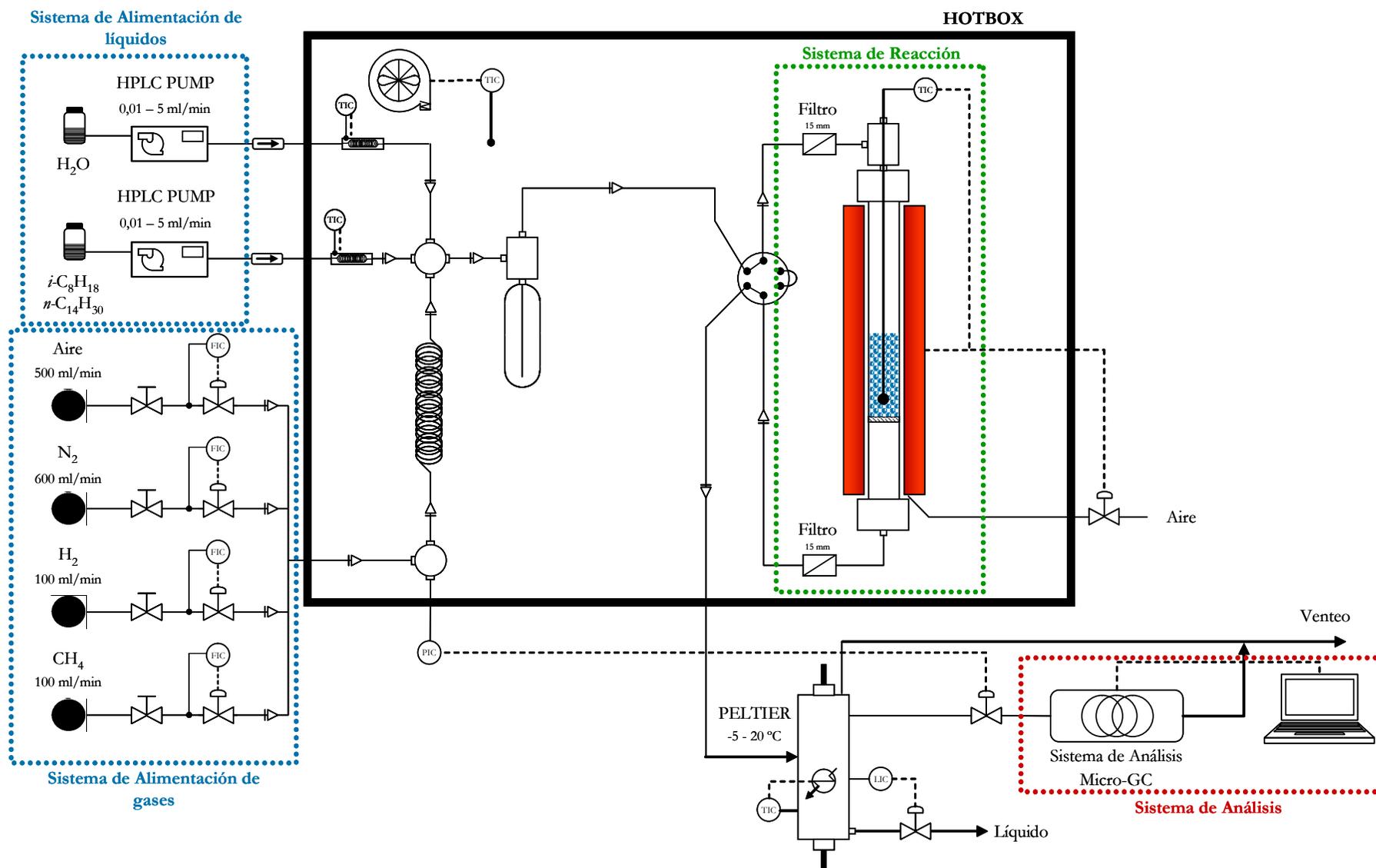


Figura 1. Diagrama de flujo del equipo de reacción.

Para llevar a cabo las reacciones, se ha introducido en el reactor una pequeña cantidad de lana de cuarzo que actúa como placa porosa. Se han mezclado 0,125 g de catalizador en polvo (0,3-0,5 mm) con 0,875 g de cuarzo inerte (1,0-1,25 mm), cuyo objetivo es aumentar el volumen del lecho y evitar gradientes térmicos y puntos calientes. Una vez introducido el catalizador, se ha colocado el termopar y se ha instalado el reactor en la posición adecuada.

Para activar el catalizador, se ha reducido in situ mediante una corriente de 5% $H_2/N_2$  a una temperatura de 850 °C durante 2 horas.

Con el objetivo de evaluar las distintas propiedades de los catalizadores y compararlos entre ellos, se ha llevado a cabo la oxidación parcial de metano a 700 °C con un caudal total de 800 mL  $min^{-1}$  y bajo las siguientes condiciones:

i) WHSV=38400 mL  $CH_4 g^{-1} h^{-1}$ ; O/C=1; 10% $CH_4/5\%O_2/85\%N_2$ ; 700 °C; 3 horas.

ii) WHSV=60000 mL  $CH_4 g^{-1} h^{-1}$ ; O/C=0,8; 16% $CH_4/6\%O_2/78\%N_2$ ; 700 °C; 30 horas.

En base al flujo molar a la entrada y a la salida del reactor, la conversión de metano y los rendimientos de  $H_2$ , CO y  $CO_2$  se han calculado mediante las siguientes ecuaciones:

$$X(CH_4) = \frac{F(CO_{2,out}) + F(CO_{out})}{F(CH_{4,in})} \times 100 \quad (18)$$

$$Y(H_2) = \frac{F(H_{2,out})}{2 \cdot F(CH_{4,in})} \quad (19)$$

$$Y(CO) = \frac{F(CO_{out})}{F(CH_{4,in})} \quad (20)$$

$$Y(CO_2) = \frac{F(CO_{2,out})}{F(CH_{4,in})} \quad (21)$$

Los datos de equilibrio termodinámico se han calculado con el software HSC Chemistry empleando el método de minimización de la energía libre de Gibbs. Para estos cálculos solo es necesario conocer los valores de entalpía, entropía y capacidad calorífica de los compuestos predominantes en la reacción, así como los caudales de alimentación de los mismos. Además del carbono en estado sólido, se han tenido en cuenta las siguientes sustancias en fase gaseosa:  $CH_4$ ,  $O_2$ ,  $N_2$ , CO,  $CO_2$ ,  $H_2$  y  $H_2O$ . Los cálculos se han llevado a cabo para las condiciones de reacción planteadas anteriormente. A partir de estos datos, el programa encuentra la combinación más estable de fases y determina la composición de cada fase para que la energía libre de Gibbs sea mínima a presión y temperatura constantes.

## 4. RESULTADOS

### 4.1. CARACTERIZACIÓN DE LOS CATALIZADORES FRESCOS

La composición de los diferentes catalizadores se ha determinado mediante espectroscopia de emisión atómica de plasma acoplado por inducción (ICP). Esta técnica permite conocer el contenido de níquel (Ni), cerio (Ce) y aluminio (Al) presente en las muestras. Excepto para el catalizador CP-CeO<sub>2</sub>(15), el contenido real de níquel ha resultado ser ligeramente inferior al nominal. A partir de los porcentajes de Ce y Al se han calculado los porcentajes de CeO<sub>2</sub> y Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, que son las fases presentes en el catalizador.

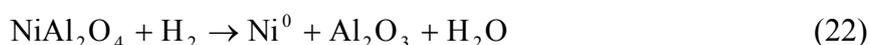
Como se puede observar en la Tabla 1, el contenido de níquel y el de alúmina aumentan de forma proporcional, en coherencia con la relación 1/2 alimentada en la síntesis del precursor (NiAl<sub>2</sub>O<sub>4</sub>). El contenido de las diferentes muestras será determinante a la hora de evaluar sus propiedades catalíticas.

Tabla 1. Composición de los catalizadores.

Catalizador	Contenido Ni Nominal, %	Contenido Ni Real, %	Contenido CeO <sub>2</sub> , %	Contenido Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> , %
CP-CeO <sub>2</sub> (5)	5,0	4,3	86,6	9,1
CP-CeO <sub>2</sub> (10)	10,0	8,6	72,8	18,6
CP-CeO <sub>2</sub> (15)	15,0	15,0	56,6	28,4
CP-CeO <sub>2</sub> (20)	20,0	18,4	42,6	39,0

Las propiedades estructurales de los catalizadores sintetizados se han evaluado mediante difracción de rayos X (XRD). Esta técnica de caracterización permite identificar las fases presentes en cada una de las muestras. En la Figura 2 se muestran los difractogramas obtenidos para los cuatro catalizadores estudiados, tanto en estado calcinado como reducido. Los espectros correspondientes a los catalizadores calcinados (Figura 2(a)) indican la presencia de espinela con estructura cúbica (JCPDS 78-1601), cuyos picos característicos se observan en los valores de  $2\theta = 37,1^\circ$ ,  $45,1^\circ$  y  $65,6^\circ$ . Además, las señales correspondientes al soporte, CeO<sub>2</sub> (JCPDS 89-8436), aparecen en las posiciones de  $2\theta = 28,7^\circ$ ,  $33,2^\circ$ ,  $47,6^\circ$ ,  $56,5^\circ$ ,  $59,2^\circ$ ,  $69,6^\circ$ ,  $76,9^\circ$ ,  $79,2^\circ$  y  $88,6^\circ$ . Como es de esperar, a medida que aumenta el contenido de níquel presente en la muestra, también lo hacen las señales correspondientes a la espinela. La ausencia visible de NiO (JCPDS 89-7131) en los valores de  $2\theta = 43^\circ$  y  $63^\circ$ , sugiere que el método de co-precipitación empleado para sintetizar el precursor es adecuado, ya que todo el níquel está completamente incorporado como espinela.

En la Figura 2 (b) se muestran los difractogramas de los catalizadores tras una etapa de reducción a 850 °C durante 2 horas. Los espectros obtenidos confirman que el protocolo de reducción empleado es adecuado para conseguir la conversión completa del precursor NiAl<sub>2</sub>O<sub>4</sub> a Ni/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>. Así, los picos correspondientes a la espinela desaparecen y en su lugar se aprecian las señales características del Ni<sup>0</sup> (JCPDS 89-7128) en los valores de  $2\theta = 44,6^\circ$  y  $51,9^\circ$ . La intensidad de estos picos es mayor al aumentar el contenido de níquel.



Además de la reducción de la espinela, Ecuación (22), que da lugar al níquel metálico y a  $\text{Al}_2\text{O}_3$  (JCPDS 50-0741), esta última fase visible únicamente en los catalizadores con contenido superior al 15%; también tiene lugar la reducción del soporte.

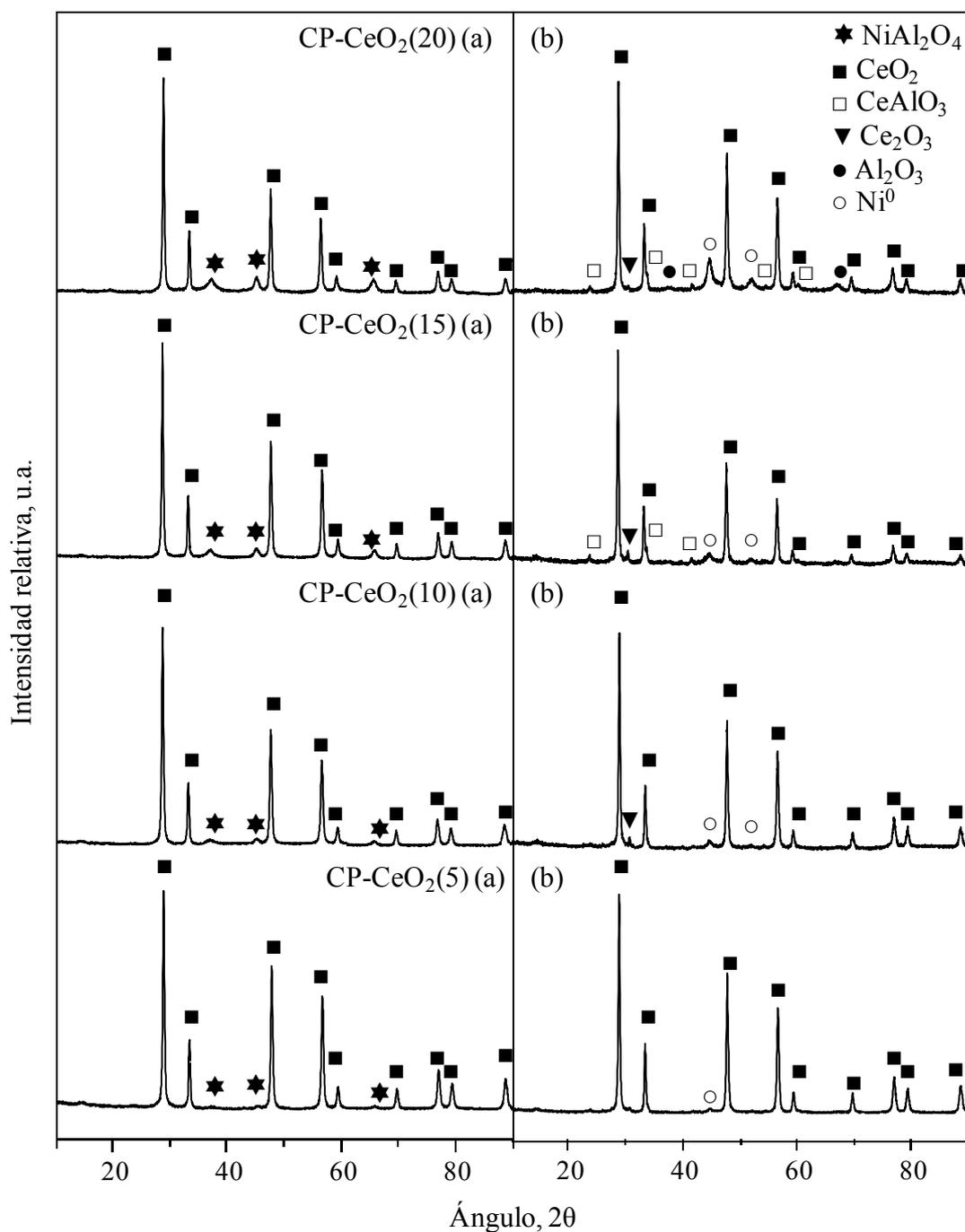


Figura 2. Difractogramas correspondientes a los catalizadores calcinados (a) y reducidos (b).

A pesar de la inestabilidad de la fase  $\text{Ce}_2\text{O}_3$  (Ecuación 23), es posible observar su pico característico en  $2\theta = 30,5^\circ$ . Sin embargo, es mucho más abundante la presencia de  $\text{CeO}_2$ , cuyas señales aparecen en los mismos valores de  $2\theta$  que en los catalizadores calcinados. Por

otro lado, la Ecuación (24) describe la formación de  $\text{CeAlO}_3$ . Esta nueva fase de  $\text{Ce}^{3+}$  aparece como consecuencia de la reducción del soporte en presencia de alúmina, y como se verá más adelante, tiene una influencia notable en el comportamiento de los catalizadores. Su presencia es visible en los dos catalizadores de mayor contenido en níquel en valores de  $2\theta = 33,8^\circ$ ,  $41,6^\circ$ ,  $54,5^\circ$  y  $60,2^\circ$ .

Mediante la ecuación de Scherrer (Ecuación 14) se han calculado los tamaños de cristal de la espinela en los catalizadores calcinados y del níquel metálico en los reducidos. En el caso de las muestras calcinadas, el tamaño de cristal de  $\text{NiAl}_2\text{O}_4$  se ha obtenido a partir del pico [4 4 0] situado en  $2\theta = 65,6^\circ$ . Para los catalizadores reducidos, el tamaño medio de cristalito se ha determinado a partir del pico de mayor intensidad correspondiente a níquel metálico [1 1 1] situado en  $2\theta = 44,6^\circ$ . Los resultados obtenidos se muestran en la Tabla 2. Cabe mencionar que para el caso concreto del CP- $\text{CeO}_2(5)$  no ha sido posible determinar el tamaño de cristal ya que el pico es demasiado ancho y la señal débil. Esto puede ser debido a la baja concentración de níquel presente en el catalizador y al tamaño de cristal tan reducido que pueda tener, ya que la difracción de rayos X sólo es capaz de detectar cristales metálicos cuyo tamaño sea superior a 5 nm aproximadamente.

En las muestras calcinadas no se aprecian diferencias considerables en los tamaños de cristal de la espinela. Sin embargo, una vez reducidos, los catalizadores presentan tamaños de cristalito de níquel diferentes, siendo el CP- $\text{CeO}_2(15)$  el que posee un menor tamaño (9 nm).

En lo que se refiere a las propiedades texturales de los catalizadores, la técnica empleada para su análisis ha sido la adsorción física de nitrógeno. Las isotermas de adsorción-desorción obtenidas son de tipo IV de acuerdo a la clasificación de la IUPAC (Thommes y cols., 2015). Este tipo de isotermas son características de sólidos mesoporosos donde la adsorción se produce en multicapas. También presentan ciclos de histéresis debido principalmente a la condensación en capilares de forma irregular. A modo de ejemplo, en la Figura 3 se muestran las isotermas correspondientes a la muestra CP- $\text{CeO}_2(5)$  calcinada y reducida.

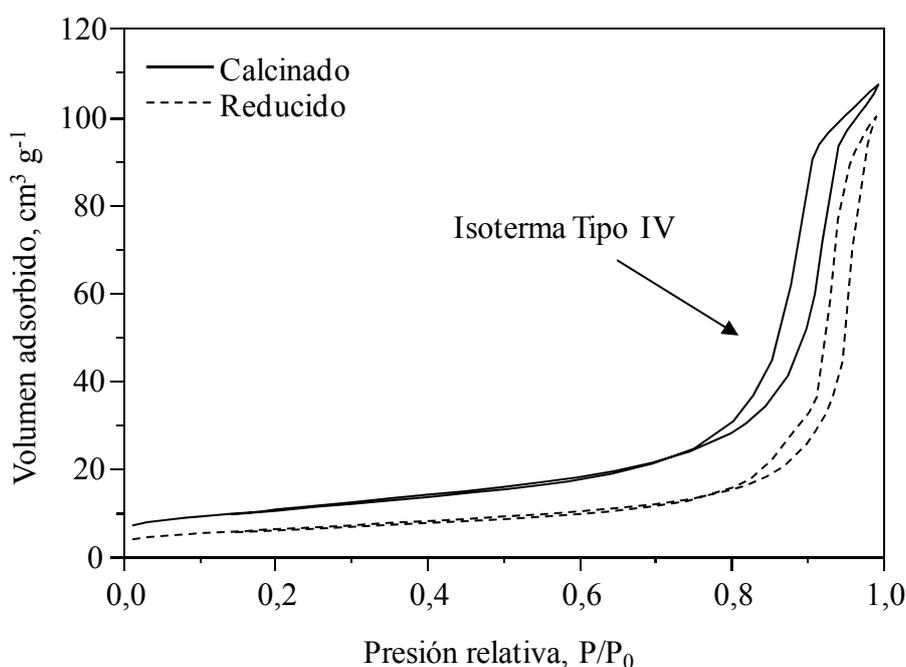


Figura 3. Isotermas adsorción-desorción de la muestra CP- $\text{CeO}_2(5)$  calcinada y reducida.

Las características que se han determinado mediante esta técnica son la superficie específica ( $S_{\text{BET}}$ ), el volumen de poro ( $V_p$ ) y el diámetro de poro ( $d_p$ ). Los resultados obtenidos tanto para las muestras calcinadas como reducidas se resumen en la Tabla 2.

Tabla 2. Propiedades texturales y tamaño de cristal de los catalizadores calcinados y reducidos.

Catalizador	Calcinado 850 °C / 4h			Reducido 850 °C / 2h			
	$S_{\text{BET}}$ , $\text{m}^2 \text{g}^{-1}$	$V_p$ , $\text{cm}^3 \text{g}^{-1}$	$d_p$ , Å	$S_{\text{BET}}$ , $\text{m}^2 \text{g}^{-1}$	$V_p$ , $\text{cm}^3 \text{g}^{-1}$	$d_p$ , Å	$d_{\text{Ni}}$ , nm (XRD)
CeO <sub>2</sub>	28	0,171	199	-	-	-	-
CP-CeO <sub>2</sub> (5)	39	0,156	146	23	0,145	237	n.d.
CP-CeO <sub>2</sub> (10)	50	0,189	134	36	0,181	183	13
CP-CeO <sub>2</sub> (15)	60	0,218	113	50	0,202	144	9
CP-CeO <sub>2</sub> (20)	74	0,260	109	54	0,226	138	11

Tanto para los catalizadores calcinados como para los reducidos, la superficie específica aumenta al incrementar el contenido de níquel. Esto se debe a que las muestras con menor contenido de níquel tienen por consiguiente mayor contenido de ceria, cuya área específica es baja ( $28 \text{ m}^2 \text{ g}^{-1}$ ). El aumento del área superficial se debe también a la aportación de la alúmina (Boukha y cols., 2014), cuyo contenido aumenta proporcionalmente al incrementar el porcentaje de níquel.

Tras la reducción a alta temperatura, el área específica de todos los catalizadores disminuye, pero el orden se mantiene. En cuanto al volumen de los poros, se observa una tendencia creciente al aumentar el contenido de níquel mientras que para el diámetro de poro la tendencia es inversa.

El método empleado para la determinación de la reducibilidad de los catalizadores ha sido la reducción a temperatura programada (TPR) con hidrógeno. Mediante esta técnica también se han analizado las fases de níquel y de soporte presentes en las muestras. En primer lugar, para poder analizar los resultados obtenidos, se muestran los perfiles de reducción del soporte puro, CeO<sub>2</sub>, y de la fase precursora, espinela de níquel.

Como se puede observar en la Figura 4, el perfil correspondiente al soporte presenta dos zonas características. La primera zona, centrada a 400 °C, se compone de dos picos que se solapan. A altas temperaturas, en torno a los 700 °C, aparece otra banda de reducción. Según Pino y cols. (2011), la primera banda se correspondería con la ceria superficial mientras que el segundo pico es característico de la reducción del seno de la ceria.

En cuanto al perfil de la fase NiAl<sub>2</sub>O<sub>4</sub>, se ha aplicado una deconvolución de tipo Gaussiana, debido a la existencia de diferentes especies de níquel. A partir de este procedimiento de ajuste es posible establecer los diferentes picos asociados al consumo de hidrógeno de cada una de las especies. En principio, las especies de níquel más estables se reducen a mayor temperatura. De acuerdo con la bibliografía (Jiménez-González y cols., 2013), las especies reducibles de níquel se pueden clasificar en especies de tipo  $\alpha$ ,  $\beta$  y  $\gamma$ . El pico situado en las regiones de menor temperatura se corresponde con las especies de NiO de tipo  $\alpha$ . Se trata de óxidos de níquel libres cuya interacción con el soporte es débil, lo que justifica su reducción a

bajas temperaturas, aproximadamente 450 °C (Zou y cols., 2010). El pico a temperatura media, en torno a 700 °C, es característico de las especies de tipo  $\beta$ , cuya interacción con el soporte es mayor que la del níquel tipo  $\alpha$  (Koo y cols., 2008). Finalmente, el pico a alta temperatura, a 800 °C, está relacionado con las especies de NiO de tipo  $\gamma$  atribuidas a la fase de aluminato de níquel altamente estable con una estructura de tipo espinela (Kim y cols., 2011).

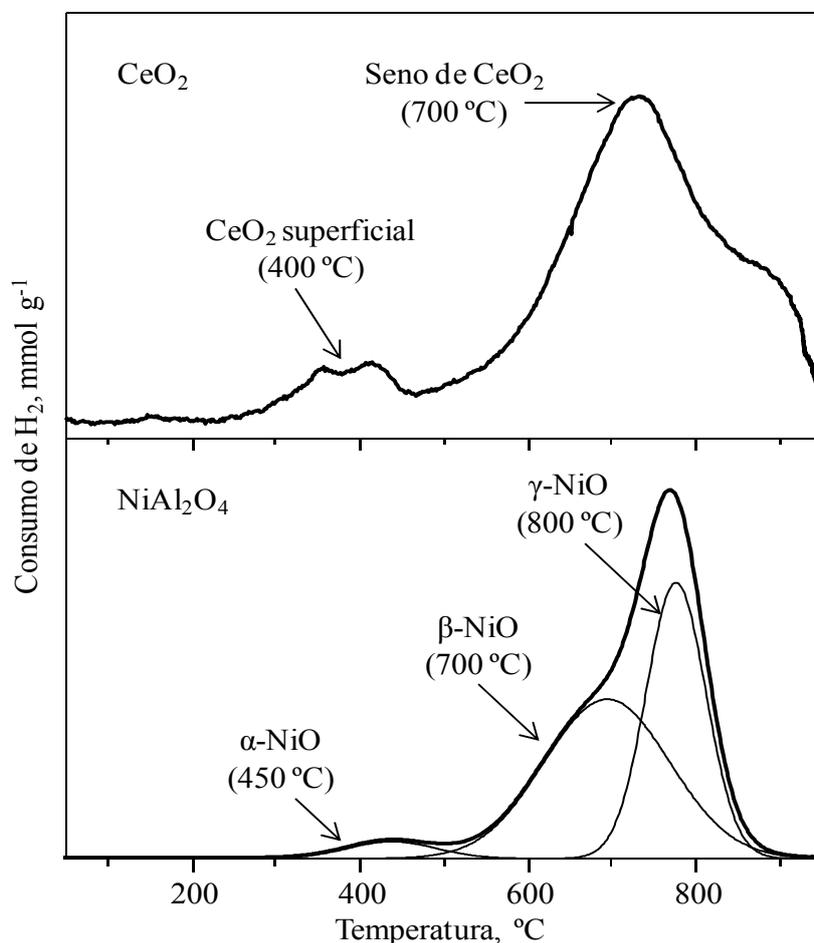


Figura 4. Perfiles de reducción del soporte y de la espinela de níquel.

Los catalizadores sintetizados están constituidos por NiAl<sub>2</sub>O<sub>4</sub> soportada sobre CeO<sub>2</sub>, por lo que sus perfiles de reducción son una combinación de ambas fases, tal y como se puede observar en la Figura 5. En esta Figura se representan los perfiles de reducción de los catalizadores estudiados en función de la temperatura. El primero de los picos es similar a la banda de reducción correspondiente a la ceria superficial. Sin embargo, su aparición se adelanta hasta los 200 °C. Escritori y cols. (2008) proponen que este fenómeno puede deberse a la reducción de la ceria superficial promovida por el níquel, lo que justificaría la diferencia de temperaturas observada. Además, comparando los distintos catalizadores entre sí, se observa que a medida que el contenido de níquel aumenta, este primer pico disminuye. Por lo tanto, es posible atribuirlo a la reducción de CeO<sub>2</sub> superficial, a pesar de la baja temperatura a la que tiene lugar. A mayores temperaturas, los picos correspondientes a la reducción de las diferentes especies de níquel y del seno de la ceria se solapan. Es posible observar la influencia del soporte sobre la temperatura de reducción. En los catalizadores con menor contenido de níquel, el pico de reducción se desplaza hacia la derecha. Esto es consecuencia del mayor aporte de ceria, lo que hace que la reducción se desplace hacia temperaturas superiores.

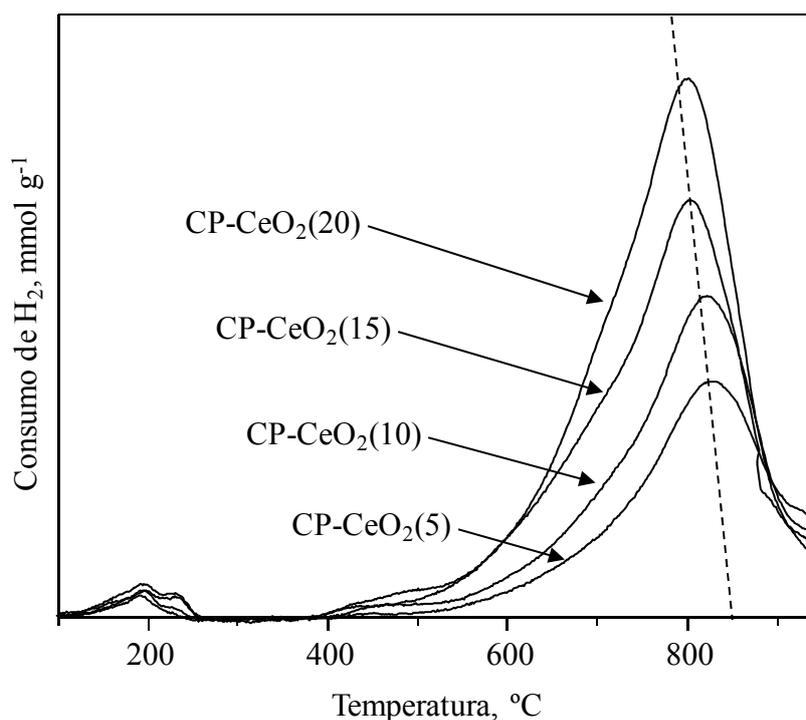


Figura 5. Evolución de los perfiles de reducción respecto a la temperatura.

Por otro lado, el consumo experimental de hidrógeno en la reducción de los catalizadores es superior al consumo teórico necesario para convertir todo el  $\text{Ni}^{2+}$  presente en las muestras en  $\text{Ni}^0$ , tal y como se muestran en la Tabla 3. Esto indica que a las temperaturas a las que se llevan a cabo los ensayos TPR, todo el níquel se reduce y el hidrógeno restante se emplea para reducir el soporte. Por lo tanto, se confirma la reducción parcial de  $\text{CeO}_2$ , tal y como se ha anticipado tras analizar los perfiles de reducción de la Figura 5.

Tabla 3. Consumos teóricos y experimentales de hidrógeno.

Catalizador	Consumo teórico $\text{H}_2$ , $\text{mmol g}^{-1}$	Consumo experimental $\text{H}_2$ , $\text{mmol g}^{-1}$
	$\text{Ni}^{2+} \rightarrow \text{Ni}^0$	
CP- $\text{CeO}_2(5)$	0,73	1,87
CP- $\text{CeO}_2(10)$	1,47	2,36
CP- $\text{CeO}_2(15)$	2,56	3,09
CP- $\text{CeO}_2(20)$	3,13	3,62

Con objeto de identificar las diferentes fases de níquel presentes en los catalizadores y la proporción en la que se encuentran, se aplica una deconvolución de tipo Gaussiana a los perfiles de reducción (Figura 6). En este caso, el consumo de hidrógeno se representa en función del tiempo, para poder obtener el porcentaje de cada una de las fases, que se muestran en la Tabla 4.

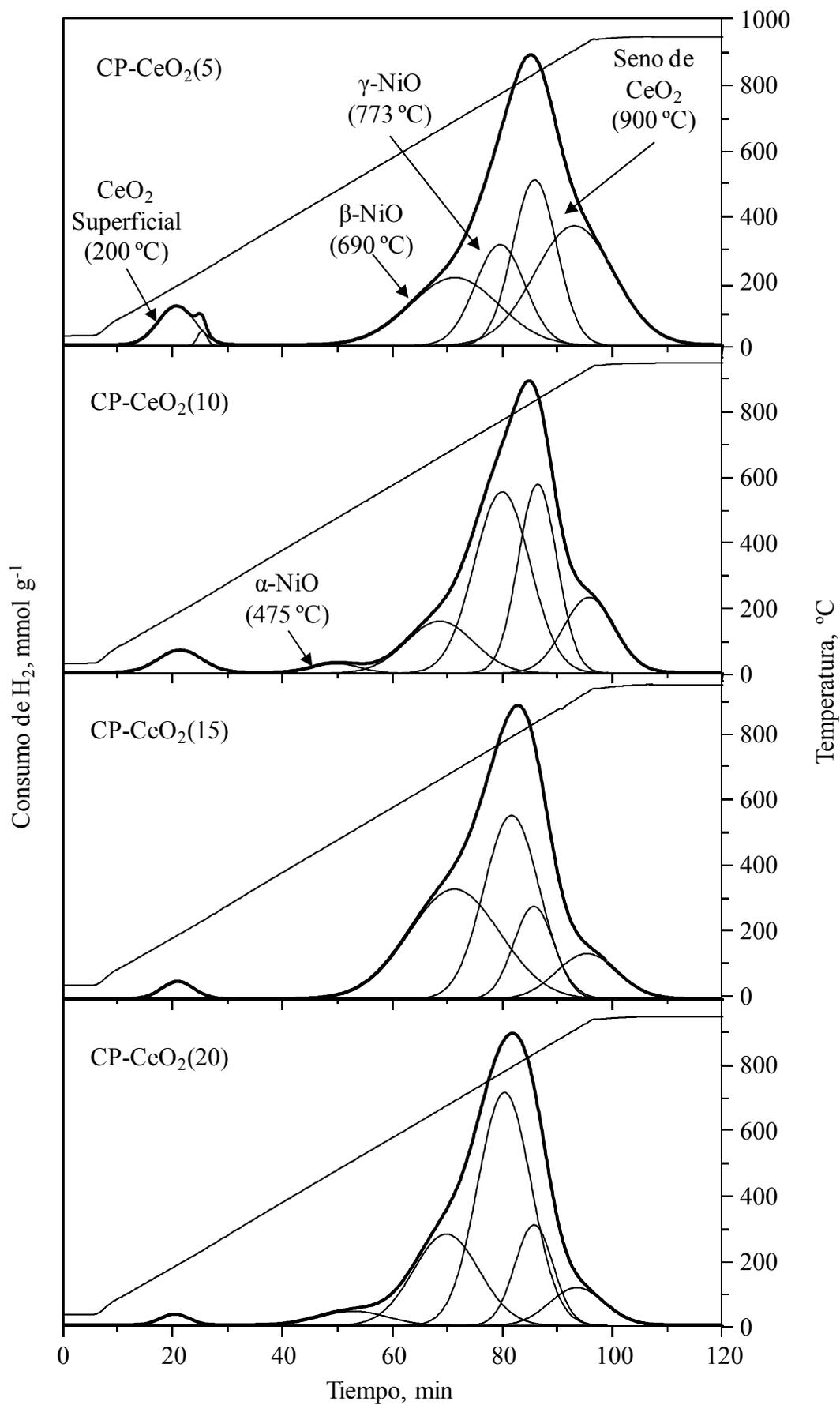


Figura 6. Perfiles de reducción de los catalizadores estudiados.

El pico visible a bajas temperaturas en los cuatro catalizadores se corresponde con la reducción de la ceria superficial, como ya se ha mencionado anteriormente. La banda característica de la especie  $\alpha$  de óxido de níquel únicamente se aprecia en los catalizadores CP-CeO<sub>2</sub>(10) y CP-CeO<sub>2</sub>(20) en pequeñas proporciones y a temperaturas de aproximadamente 500 °C. El níquel tipo  $\beta$ -NiO se encuentra en todos los catalizadores estudiados y se observa a temperaturas entre 670 y 690 °C. El porcentaje asociado a esta especie no sigue una tendencia clara, siendo el catalizador CP-CeO<sub>2</sub>(15) el que mayor cantidad presenta. La especie de níquel cuya interacción con el soporte es mayor,  $\gamma$ -NiO, también está presente en todas las muestras y es visible a temperaturas de aproximadamente 780 °C. Su proporción en los catalizadores aumenta con el contenido de níquel, lo que indica que cuanto más níquel tengan los catalizadores, se producirán interacciones más fuertes entre el metal y el soporte. Por último, en cuanto a la reducción del seno de la ceria, se han diferenciado dos picos, uno centrado en 830 °C y el otro en 900 °C. Además, como era de esperar, la cantidad de níquel y de soporte son inversamente proporcionales.

Tabla 4. Especies reducibles presentes en los catalizadores analizados y temperatura de reducción correspondiente.

Catalizador	Níquel						Soporte					
	$\alpha$ -NiO		$\beta$ -NiO		$\gamma$ -NiO		CeO <sub>2</sub> sup.		CeO <sub>2</sub>		Seno CeO <sub>2</sub>	
	%	T, °C	%	T, °C	%	T, °C	%	T, °C	%	T, °C	%	T, °C
CP-CeO <sub>2</sub> (5)	-	-	20	690	17	773	5	200	25	835	33	906
CP-CeO <sub>2</sub> (10)	2	475	13	661	39	773	4	192	28	838	15	930
CP-CeO <sub>2</sub> (15)	-	-	37	688	37	792	2	188	14	831	10	927
CP-CeO <sub>2</sub> (20)	4	508	23	675	49	780	1	185	15	833	8	910

Numerosos estudios se han centrado en el análisis del CeAlO<sub>3</sub> con el objetivo de determinar la influencia que esta especie tiene en los catalizadores soportados sobre CeO<sub>2</sub>. Yong Kim y cols. (2013) exponen que el níquel presente en la superficie de los catalizadores promueve la transformación de CeO<sub>2</sub> y Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> en CeAlO<sub>3</sub> a altas temperaturas. Con objeto de estimar el porcentaje de CeAlO<sub>3</sub> presente en los catalizadores, el TPR inicial se ha complementado con un ciclo TPR-TPO-TPR. Inicialmente se han calculado los consumos teóricos de hidrógeno para reducir todo el níquel y toda la ceria presentes en los catalizadores. Como se observa en la Tabla 5, los consumos experimentales son superiores a los necesarios para reducir todo el níquel, por lo tanto, el protocolo seguido es adecuado para obtener una reducción completa de las especies de níquel presentes. El consumo restante se asocia a la reducción del soporte. En contacto con hidrógeno, la ceria puede reducirse a Ce<sub>2</sub>O<sub>3</sub> o CeAlO<sub>3</sub>. La primera especie es muy inestable, por lo que en contacto con oxígeno, vuelve rápidamente a su estado inicial. Sin embargo, la reducción a aluminato de cerio es irreversible. Tras el primer TPR no es posible cuantificar el porcentaje de ambos compuestos. Es por esto que se lleva a cabo una oxidación a temperatura programada (TPO). En este caso, todo el Ce<sub>2</sub>O<sub>3</sub> previamente formado se oxida para dar de nuevo CeO<sub>2</sub>, mientras que el CeAlO<sub>3</sub> no reacciona. Tras un segundo TPR, el óxido de cerio formado tras el TPO y las especies de níquel se vuelven a reducir. Con la diferencia entre el primer y segundo TPR se ha calculado el porcentaje de CeO<sub>2</sub> inicial que se reduce a CeAlO<sub>3</sub>. Los resultados obtenidos muestran que a mayor contenido de níquel, mayor es el porcentaje de CeAlO<sub>3</sub>. Por un lado, al aumentar el contenido de níquel también lo hace el de alúmina, dando lugar a la formación superior de CeAlO<sub>3</sub>. Además, según la teoría de

Yong Kim y cols. (2013) mencionada anteriormente, el níquel promueve la transformación a aluminato de ceria, lo que justifica la tendencia visible en la Figura 7.

Tabla 5. Consumos de H<sub>2</sub> y cálculo de CeAlO<sub>3</sub>.

Catalizador	Consumo teórico H <sub>2</sub> , mmol g <sup>-1</sup>		Consumo exp. H <sub>2</sub> , mmol g <sup>-1</sup>		CeAlO <sub>3</sub> , %
	Ce <sup>4+</sup> → Ce <sup>3+</sup>	Ni <sup>2+</sup> → Ni <sup>0</sup>	TPR 1	TPR 2	
CP-CeO <sub>2</sub> (5)	2,48	0,73	1,87	1,59	25
CP-CeO <sub>2</sub> (10)	2,04	1,47	2,36	2,03	37
CP-CeO <sub>2</sub> (15)	1,58	2,56	3,09	2,66	79
CP-CeO <sub>2</sub> (20)	1,14	3,13	3,62	3,23	81

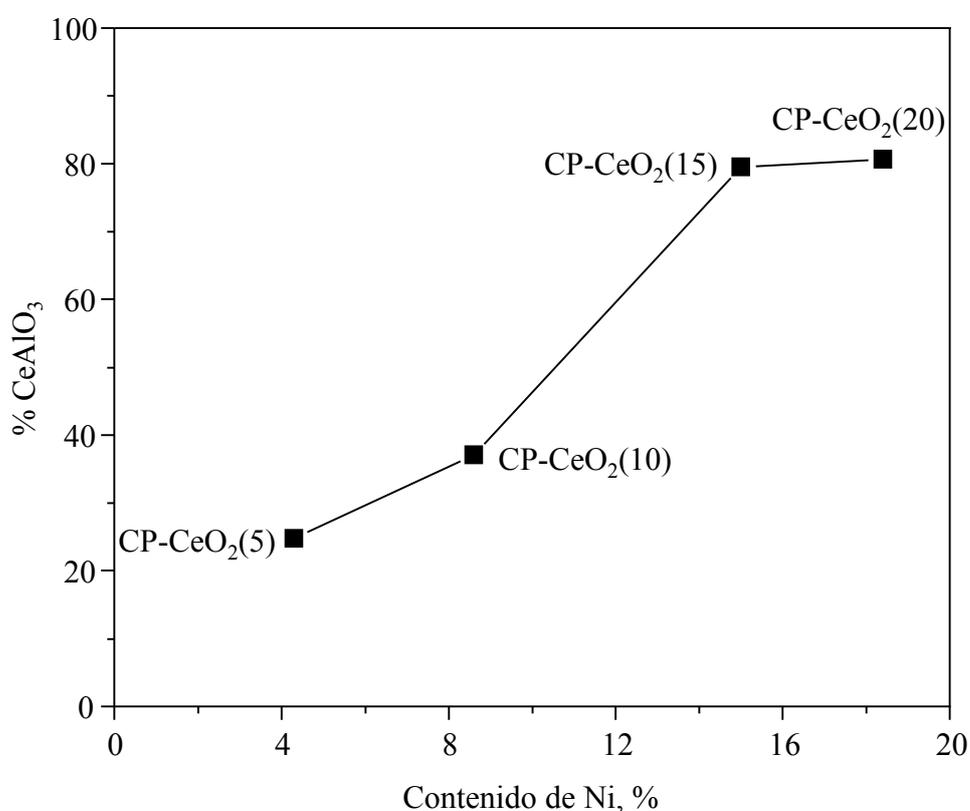


Figura 7. Contenido de CeAlO<sub>3</sub> en función de la cantidad de níquel de los catalizadores.

A modo de ejemplo, en la Figura 8 se muestra el ciclo TPR-TPO-TPR realizado para el catalizador CP-CeO<sub>2</sub>(5). Las características del primer TPR ya se han comentado anteriormente. En el caso del segundo, se diferencian dos picos principales, correspondientes a temperaturas de 350 y 800 °C.

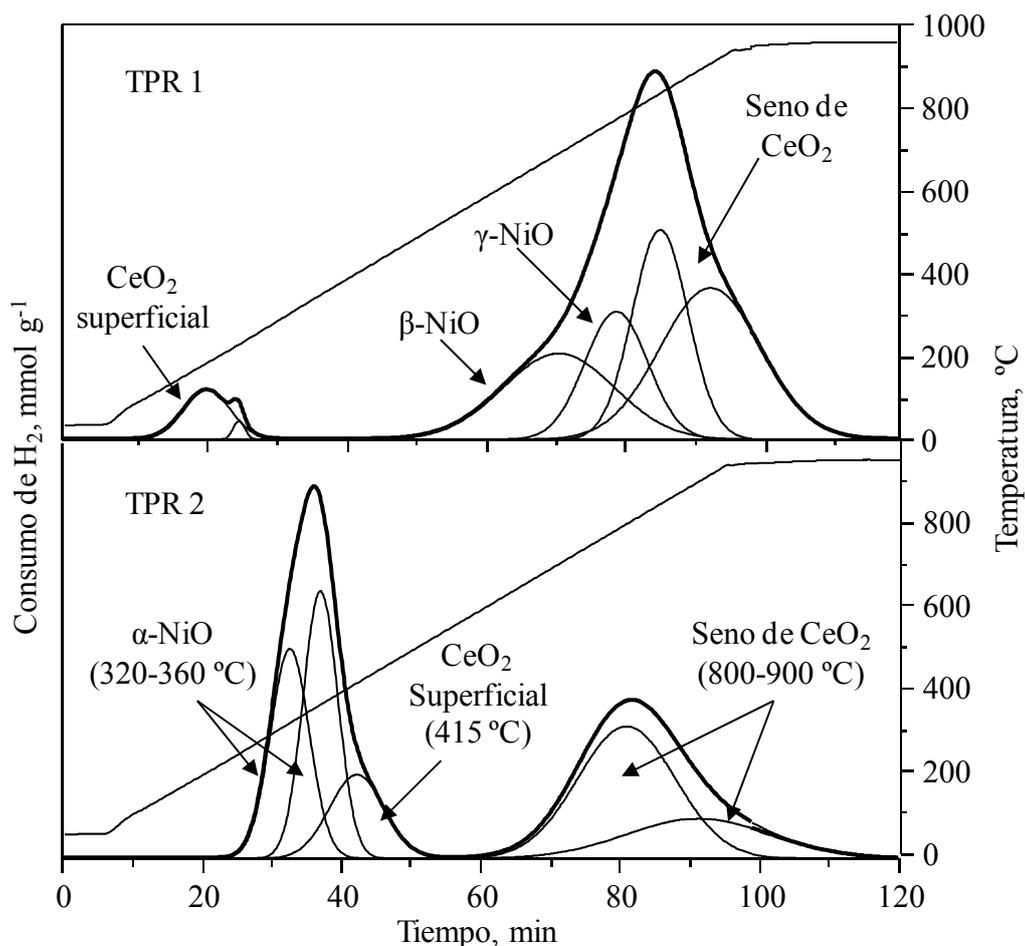


Figura 8. Perfiles de reducción del ciclo TPR-TPO-TPR para el catalizador CP-CeO<sub>2</sub>(5).

El primer pico principal abarca la reducción total del níquel y parte de la reducción del soporte. Los dos picos centrados en temperaturas de 320 y 360 °C se corresponden con la reducción de NiO. El tercer pico, visible a 415 °C, se debe a la reducción de la ceria superficial. El segundo pico principal se relaciona con la reducción del seno de la ceria. Al igual que en la primera reducción a temperatura programada, en este caso también se pueden diferenciar dos picos a 800 y 900 °C aproximadamente.

Adicionalmente, se ha llevado a cabo un análisis sobre la morfología y la distribución de las partículas de níquel mediante microscopía electrónica de transmisión (TEM). En las micrografías de las cuatro muestras estudiadas (Figura 9) se pueden observar pequeñas partículas esféricas correspondientes al níquel metálico. Es posible afirmar que el níquel está disperso homogéneamente sobre la alúmina y el soporte de ceria.

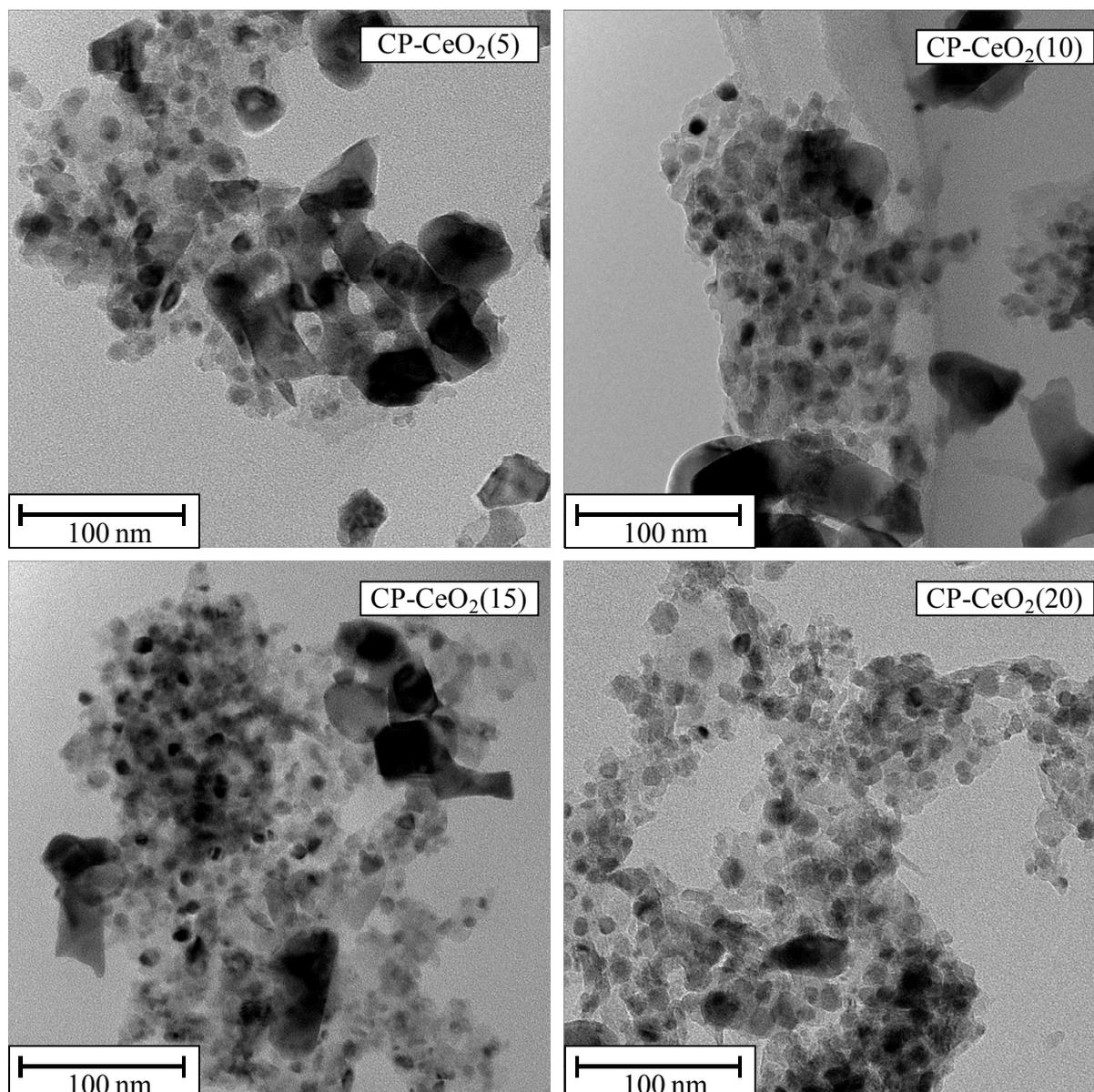


Figura 9. Micrografías TEM de los catalizadores sintetizados.

Tras el análisis de 150 partículas aproximadamente de cada muestra, se ha determinado la distribución de tamaños. A partir de esta distribución y empleando la Ecuación 15 se ha calculado el tamaño medio de partícula. Estos valores se comparan con los obtenidos mediante el análisis de los difractogramas de XRD. Como se puede observar en la Tabla 6, ambas medidas son muy similares. Mediante rayos X se ha obtenido el tamaño de cristal y a partir del análisis de las micrografías de TEM se ha estimado el tamaño medio de partícula. La similitud entre ambos valores indica que cada partícula está formada por un único cristal, es decir, que la muestra es monocristalina. En el caso del CP-CeO<sub>2</sub>(5), la diferencia entre los dos valores podría indicar que las partículas están constituidas por varios cristalitas. Una vez obtenida la distribución de tamaños de las partículas metálicas, se ha estimado la dispersión de cada una de las muestras siguiendo la Ecuación 16. Los resultados muestran que los dos catalizadores con mejor dispersión son el CP-CeO<sub>2</sub>(5) y el CP-CeO<sub>2</sub>(15), lo que influirá en su actividad. Además, mediante la Ecuación 17 se ha determinado la superficie metálica. Los valores obtenidos indican que el área de níquel por gramo de catalizador aumenta con el contenido metálico, siendo muy similar para los catalizadores CP-CeO<sub>2</sub>(15) y CP-CeO<sub>2</sub>(20).

Tabla 6. Tamaño de partícula, dispersión metálica y superficie metálica.

Catalizador	$d_{Ni^0}$ , nm (TEM)	$d_{Ni^0}$ , nm (XRD)	D, %	$S_{Ni}$ , $m^2 g^{-1}$
CP-CeO <sub>2</sub> (5)	10	-	13	3
CP-CeO <sub>2</sub> (10)	12	13	10	4
CP-CeO <sub>2</sub> (15)	9	9	13	10
CP-CeO <sub>2</sub> (20)	12	11	10	9

#### 4.2. COMPORTAMIENTO CATALÍTICO EN LA OXIDACIÓN PARCIAL BAJO CONDICIONES ESTEQUIOMÉTRICAS

Los catalizadores preparados han sido evaluados en la oxidación parcial de metano. Como ya se ha mencionado anteriormente, esta reacción tiene como reactivos gas metano y oxígeno (aire) para dar como productos monóxido de carbono e hidrógeno (Ecuación 4). Aun así, también se produce dióxido de carbono debido a la combustión completa, la reacción WGS y también podría producirse coque. Los parámetros empleados para evaluar el comportamiento de los catalizadores son la conversión de metano, los rendimientos de hidrógeno, monóxido de carbono y dióxido de carbono y la relación H<sub>2</sub>/CO. Estos valores se comparan con los valores de equilibrio para las mismas condiciones de reacción.

Antes de llevar a cabo la reacción, los catalizadores se han activado mediante una etapa de reducción “in situ” a 850 °C durante 2 horas. La temperatura se ha aumentado a una velocidad constante de 10 °C min<sup>-1</sup> bajo una corriente de 5% H<sub>2</sub>/N<sub>2</sub> con un caudal total de 200 mL min<sup>-1</sup>. Esta etapa de activación sirve para reducir todo el Ni<sup>2+</sup> presente en las muestras a Ni<sup>0</sup>, tal y como se ha comprobado mediante la caracterización por difracción de rayos X (Figura 2).

En las reacciones en condiciones estequiométricas la velocidad espacial empleada ha sido de 38400 mL CH<sub>4</sub> g<sup>-1</sup> h<sup>-1</sup> y la relación oxígeno-carbono igual a 1. El caudal total alimentado al reactor ha sido de 800 mL min<sup>-1</sup>, compuesto por un 10% de metano, un 5% de oxígeno y un 85% de nitrógeno. Estas reacciones se han llevado a cabo a una temperatura de 700 °C durante 3 horas.

Los resultados de actividad obtenidos se muestran en la Tabla 7. Los valores de conversión oscilan entre el 56 y 73%, siendo la conversión de equilibrio del 86%. Tanto la conversión de metano como los rendimientos de hidrógeno y CO aumentan al aumentar el contenido de níquel presente en las muestras. Para los dos catalizadores con mayor contenido, CP-CeO<sub>2</sub>(15) y CP-CeO<sub>2</sub>(20), los valores logrados son muy similares.

Tabla 7. Resultados del comportamiento catalítico en condiciones estequiométricas.

Catalizador	X (CH <sub>4</sub> ), %	Y (H <sub>2</sub> )	Y (CO)	Y (CO <sub>2</sub> )	H <sub>2</sub> /CO
CP-CeO <sub>2</sub> (5)	56	0,42	0,43	0,13	1,9
CP-CeO <sub>2</sub> (10)	60	0,45	0,48	0,12	1,9
CP-CeO <sub>2</sub> (15)	70	0,59	0,58	0,12	2,1
CP-CeO <sub>2</sub> (20)	73	0,61	0,58	0,15	2,1
Equilibrio	86	0,92	0,81	0,06	2,3

A la vista de estos resultados, es posible afirmar que la actividad depende del contenido de níquel presente en las muestras. A su vez, un aumento en el contenido de níquel supone un incremento en la superficie metálica de los catalizadores, tal y como se ha podido determinar mediante el análisis de las micrografías TEM visible en la Tabla 6. Como se ha comentado en la introducción, otro de los factores que influye en el comportamiento catalítico son las propiedades redox del soporte elegido. A partir del ciclo TPR-TPO-TPR llevado a cabo en la caracterización, se han determinado los milimoles de hidrógeno por gramo de catalizador que quedan disponibles para reducir el soporte, suponiendo que cuanto mayor sea la concentración de hidrógeno disponible, mayor será la conversión debido a la disminución en la formación de coque. Sin embargo, como se puede observar en la Figura 10, los catalizadores con los que se ha obtenido mejor conversión son los que menor reducibilidad de soporte presentan. Esto a su vez está ligado a la formación de  $\text{CeAlO}_3$ , ya que cuanto más aluminato de cerio se forma, menor será la movilidad de oxígeno el par  $\text{Ce}^{4+}/\text{Ce}^{3+}$ .

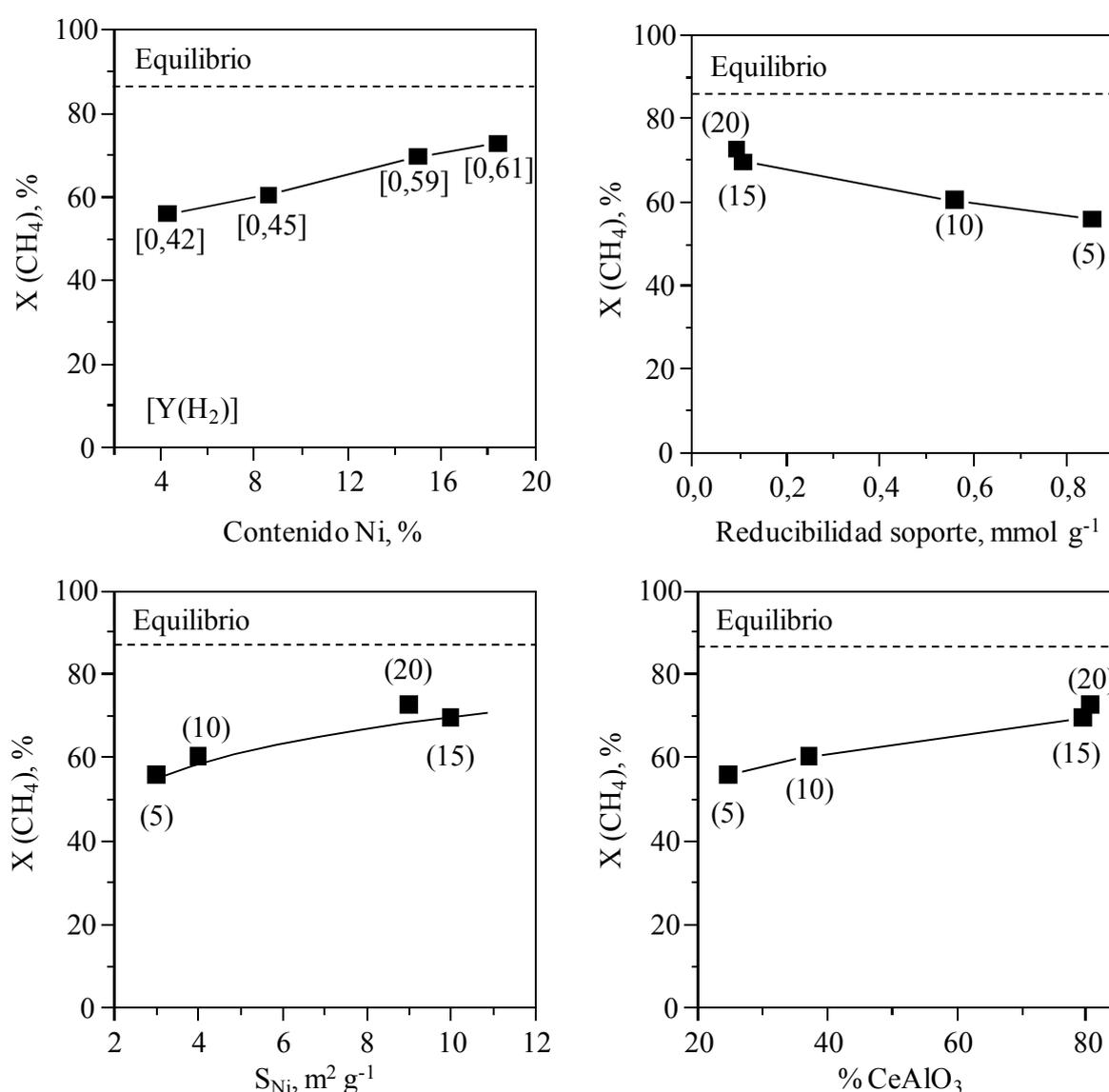


Figura 10. Relación de la conversión de metano obtenida en condiciones estequiométricas con el contenido de níquel, la superficie metálica, la reducibilidad del soporte y el contenido de  $\text{CeAlO}_3$  (Por claridad, los catalizadores se han nombrado con su porcentaje de níquel entre paréntesis (%)).

Con el objetivo de tratar de justificar la actividad observada, se han caracterizado los catalizadores usados. Los difractogramas correspondientes (Figura 11) son muy similares a los de los catalizadores reducidos. La presencia de carbono grafitico (JCPDS 89-8487) no es observable en posiciones de  $2\theta = 26,1^\circ$  y  $44,4^\circ$ , por lo que se deduce que bajo estas condiciones de reacción no se produce coque.

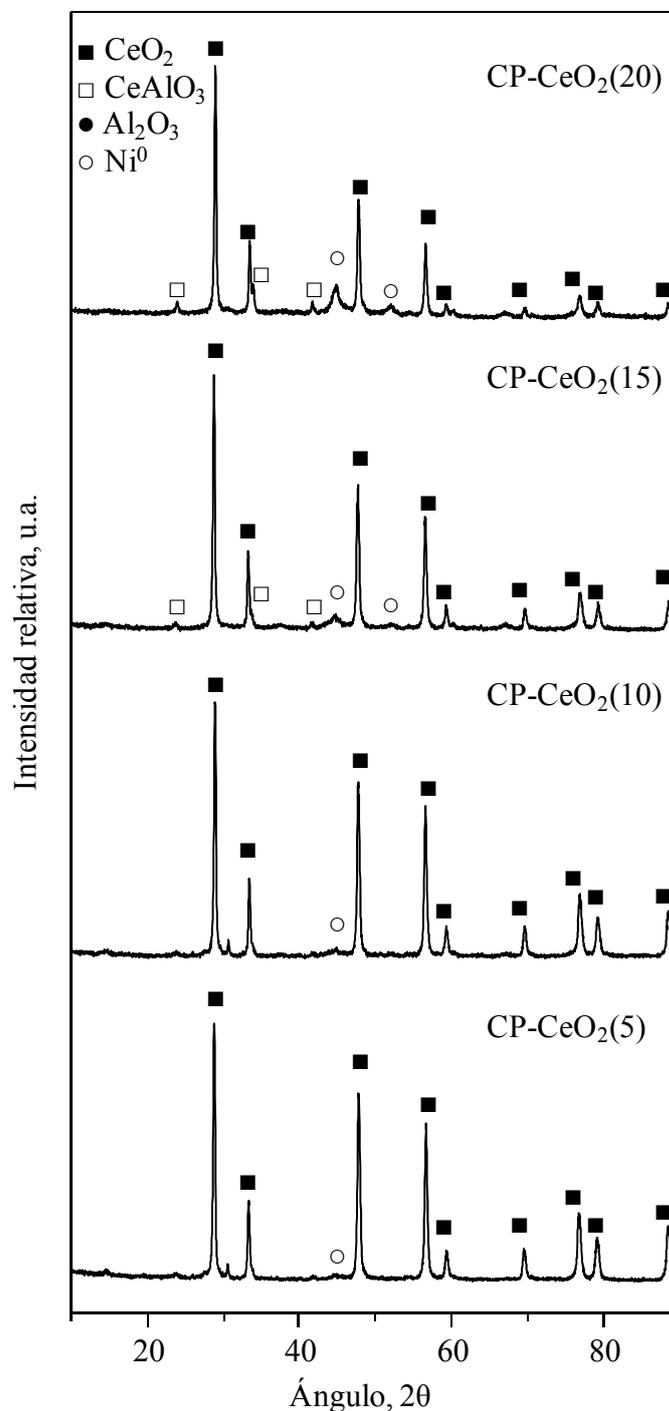


Figura 11. Difractogramas correspondientes a los catalizadores usados en condiciones estequiométricas.

Los tamaños de cristal de níquel permanecen prácticamente constantes con respecto a los catalizadores reducidos, lo que indica que tampoco existe una sinterización apreciable. La superficie específica, mostrada en la Tabla 8 de forma comparativa, no presenta diferencias

considerables respecto a la de los catalizadores previos a la reacción. Se confirma por lo tanto los mínimos cambios estructurales en consonancia con la nula deposición de coque y mínima sinterización.

Tabla 8. Superficie específica y tamaño de cristal de los catalizadores usados en condiciones estequiométricas.

Catalizador	$S_{\text{BET}}, \text{m}^2 \text{g}^{-1}$		$d_{\text{Ni}^0}, \text{nm (XRD)}$	
	Frescos	Usados	Frescos	Usados
CP-CeO <sub>2</sub> (5)	23	23	n.d.	n.d.
CP-CeO <sub>2</sub> (10)	36	32	13	11
CP-CeO <sub>2</sub> (15)	50	44	9	8
CP-CeO <sub>2</sub> (20)	54	56	11	10

Debido a la ausencia de coque, la influencia del aluminato de cerio como posible fase activa en la gasificación del coque parece no ser relevante. Por lo tanto, volviendo a los resultados mostrados en la Figura 10, se supone que es la fase metálica la que condiciona el comportamiento de los catalizadores. Es de esperar que con un contenido metálico superior se obtenga una mejor actividad catalítica. Además, la producción de hidrógeno también es mayor, por lo que se puede afirmar que los catalizadores más activos son también los más selectivos al producto deseado.

A la vista de los resultados plasmados en la Figura 10, la actividad de los catalizadores es función del contenido de níquel pero no se observa una mejora sustancial del comportamiento por encima de un contenido superior al 15%. Estos resultados están en consonancia con la dependencia de la conversión con la superficie metálica accesible. Este parámetro parece tener un valor óptimo de  $10 \text{ m}^2 \text{g}^{-1}$  obtenido por el catalizador CP-CeO<sub>2</sub>(15). En relación al papel que juega la reducibilidad del soporte parece evidente que, bajo las condiciones de reacción estudiadas, no es una característica relevante para justificar el comportamiento observado.

En base a estos resultados, el catalizador más adecuado para la oxidación parcial de metano en condiciones estequiométricas sería el CP-CeO<sub>2</sub>(15), debido a que su comportamiento es muy similar al del CP-CeO<sub>2</sub>(20) y además, por el ahorro económico que supone la reducción de la carga metálica.

#### 4.3. COMPORTAMIENTO CATALÍTICO EN LA OXIDACIÓN PARCIAL BAJO CONDICIONES SUBESTEQUIOMÉTRICAS

Una vez analizada la actividad bajo condiciones estequiométricas, se ha llevado a cabo la oxidación parcial en condiciones de reacción más severas, con el objetivo de estudiar la estabilidad de los catalizadores y su comportamiento bajo condiciones de reacción más extremas.

En este caso, tras la reducción “in situ”, se ha llevado a cabo la reacción con una velocidad espacial de  $60000 \text{ mL CH}_4 \text{ g}^{-1} \text{ h}^{-1}$ , por lo que el catalizador tiene que procesar un mayor volumen de metano por unidad de masa y unidad de tiempo. Las condiciones se consideran subestequiométricas ya que la relación O/C alimentada es de 0,8. El caudal total ha sido de  $800 \text{ mL min}^{-1}$ , compuesto por 16% metano, 6% oxígeno y 78% nitrógeno. La temperatura

empleada ha sido 700 °C y el tiempo de reacción se ha aumentado hasta 30 horas para evaluar la estabilidad.

En la Tabla 9 se muestran los resultados de actividad obtenidos en estas reacciones. Las conversiones de metano varían entre 50 y 62%, siendo la conversión de equilibrio del 66% para estas condiciones. En este caso la conversión es más próxima al valor predicho por la termodinámica que en el caso de las reacciones en condiciones estequiométricas.

Tabla 9. Resultados del comportamiento catalítico en condiciones subestequiométricas.

Catalizador	X (CH <sub>4</sub> ), %	Y (H <sub>2</sub> )	Y (CO)	Y (CO <sub>2</sub> )	H <sub>2</sub> /CO
CP-CeO <sub>2</sub> (5)	59	0,52	0,50	0,09	2,1
CP-CeO <sub>2</sub> (10)	50	0,41	0,38	0,12	2,2
CP-CeO <sub>2</sub> (15)	57	0,55	0,46	0,11	2,4
CP-CeO <sub>2</sub> (20)	62	0,60	0,54	0,08	2,2
Equilibrio	66	1,15	0,61	0,05	2,9

Como la reacción se lleva a cabo durante 30 horas, además de calcular los valores medios mostrados en la Tabla 9, también se analiza la conversión a lo largo del tiempo. En la Figura 12 se muestran los valores de conversión obtenidos a cada hora para los diferentes catalizadores junto a la conversión de equilibrio máxima alcanzable.

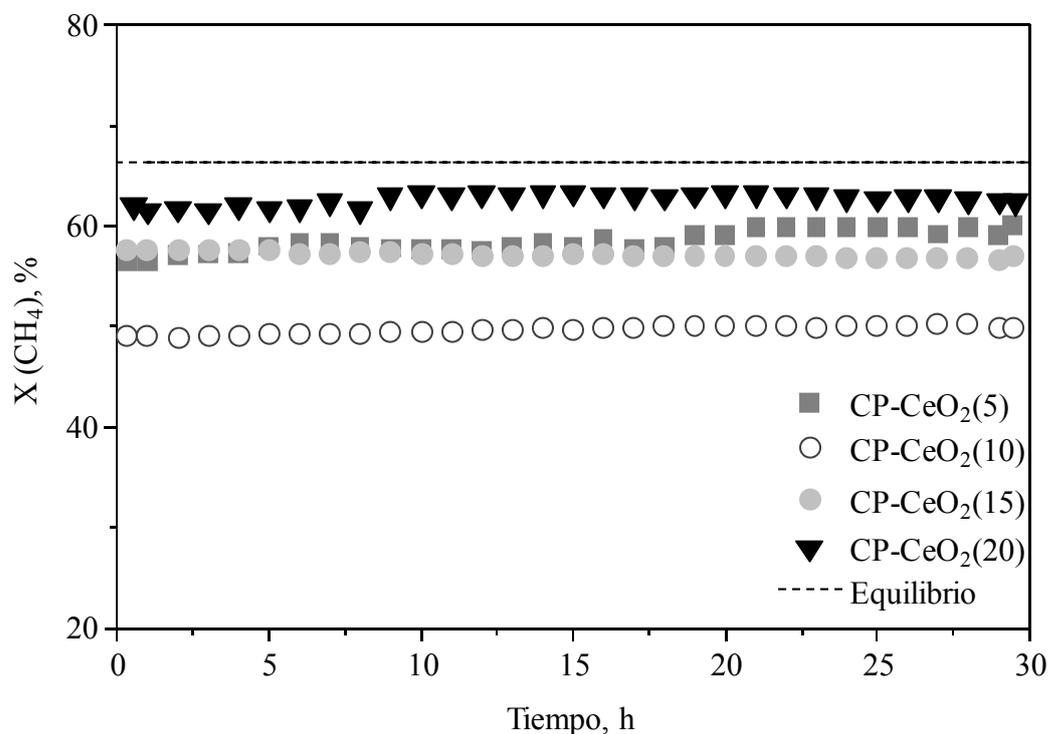


Figura 12. Conversión de metano para los diferentes catalizadores en función del tiempo en condiciones de reacción subestequiométricas.

Aparentemente, en estas 30 horas de reacción no se aprecia una pérdida de actividad significativa, ya que la conversión en todos los casos se mantiene estable. La conversión media obtenida con cada catalizador se representa frente al contenido de níquel (Figura 13).

La tendencia en la actividad es creciente para el conjunto de catalizadores con un 10,15 y 20% de níquel. Sorprendentemente, el catalizador con menor contenido muestra una actividad equiparable a la de los catalizadores con mayor porcentaje metálico. Esta tendencia es también contrastada por los rendimientos a los productos deseados, hidrógeno y monóxido de carbono. Por lo tanto, la justificación del comportamiento catalítico no se corresponde con la desarrollada para las reacciones en condiciones estequiométricas.

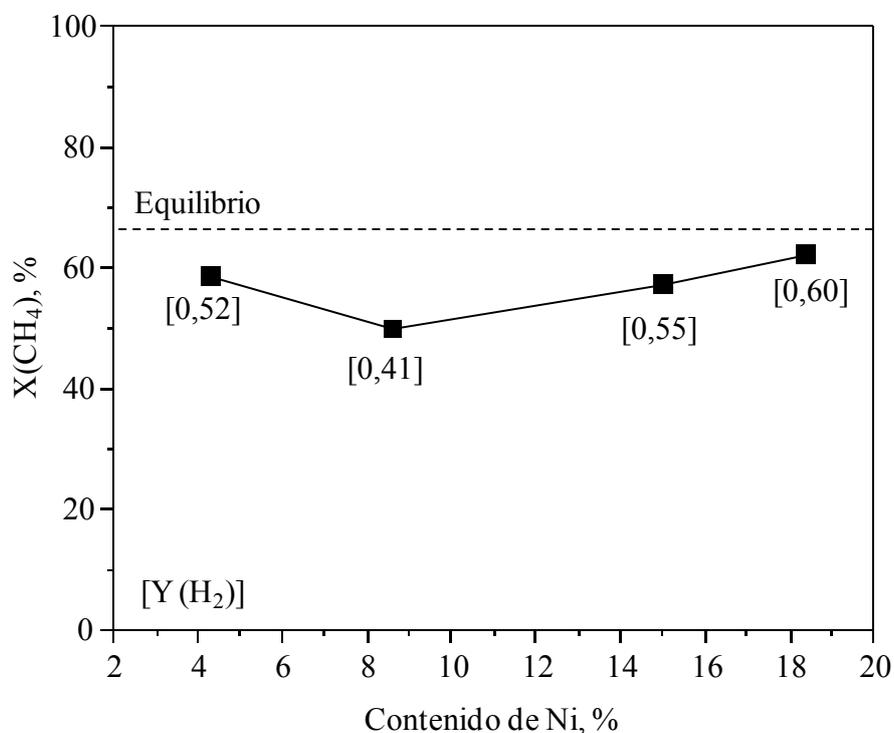


Figura 13. Conversión de metano y producción de hidrógeno para los catalizadores estudiados en condiciones subestequiométricas.

Para poder justificar los resultados obtenidos se han caracterizado las muestras una vez usadas. El análisis de rayos X muestra la formación de coque, ya que se observan los picos característicos de carbono (JCPDS 89-8487) en posiciones de  $2\theta = 26,1^\circ$  y  $44,4^\circ$ . A partir de estos difractogramas (Figura 14) se ha calculado el tamaño de cristal de níquel. Asimismo, y al igual que en apartados anteriores, se ha llevado a cabo la adsorción física de gases con el fin de comparar las propiedades texturales antes y después de la reacción. Esta comparativa se muestra en la Tabla 10.

Tabla 10. Superficie específica y tamaño de cristal de los catalizadores usados en condiciones subestequiométricas.

Catalizador	$S_{\text{BET}}, \text{m}^2 \text{g}^{-1}$		$d_{\text{Ni}}, \text{nm (XRD)}$	
	Frescos	Usados	Frescos	Usados
CP-CeO <sub>2</sub> (5)	23	49	n.d.	24
CP-CeO <sub>2</sub> (10)	36	63	13	14
CP-CeO <sub>2</sub> (15)	50	59	9	16
CP-CeO <sub>2</sub> (20)	54	76	11	17

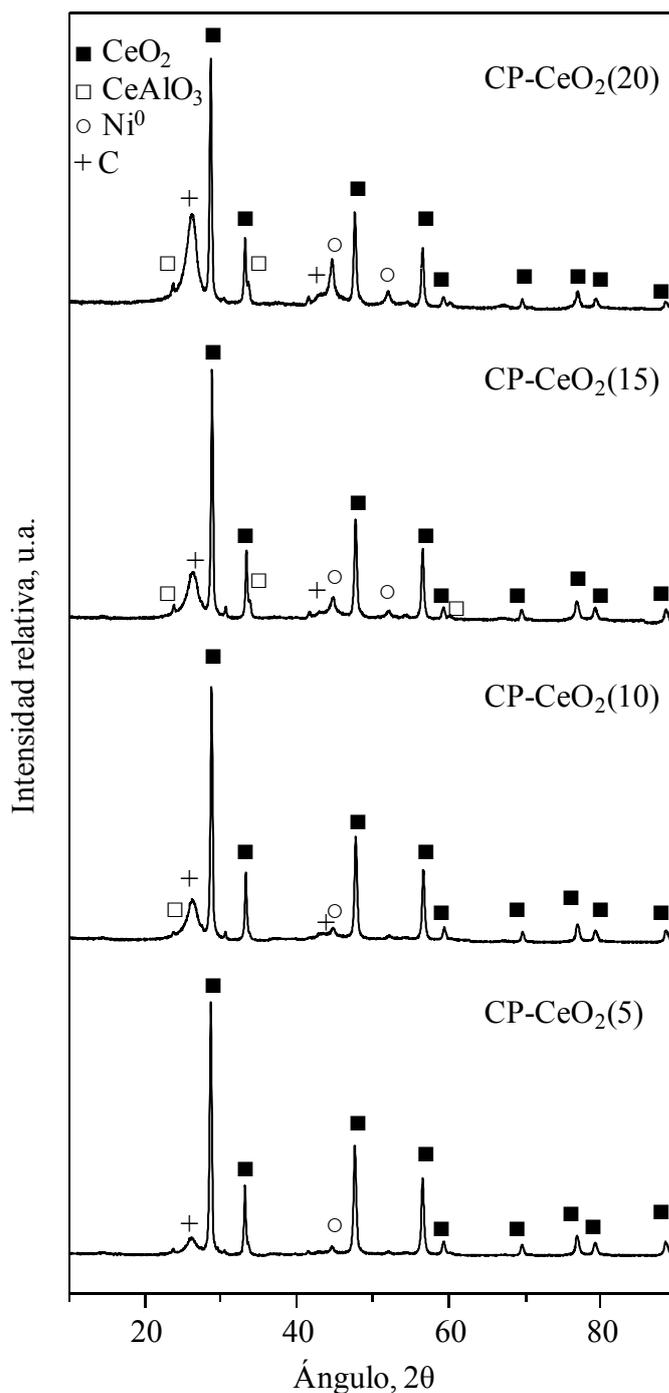


Figura 14. Difractogramas correspondientes a los catalizadores usados en condiciones subestequiométricas.

La comparativa realizada muestra el aumento tanto de la superficie específica como del tamaño de cristal. Por una parte, el coque depositado hace que la superficie BET incremente, ya que se trata de un compuesto muy poroso. Además, debido a las severas condiciones de reacción, los catalizadores sufren sinterización, es decir, el tamaño de cristal de níquel aumenta debido a la fusión de partículas metálicas.

Con respecto a la formación de coque, la descomposición del metano (Ecuación 8) y la reacción de Boudouard (Ecuación 9) son las principales reacciones transcurridas durante la

oxidación parcial que pueden dar lugar a la formación de depósitos carbonosos sobre la superficie del catalizador.

Para determinar la cantidad de coque formado en cada reacción e identificar el tipo de carbono al que se corresponde, se ha llevado a cabo un análisis de termogravimetría dinámica. Se ha sometido una muestra de catalizador usado a una oxidación en corriente de 5%O<sub>2</sub>/He incrementando la temperatura hasta 850 °C. Mediante esta técnica se va registrando la pérdida de masa que sufre la muestra en función de la temperatura y del tiempo transcurrido. Ésta pérdida se corresponde con la combustión del coque formado durante la reacción. En la Tabla 11 se muestra el porcentaje de coque presente en cada una de las muestras usadas en la oxidación parcial de metano. Por otro lado, a modo de ejemplo, en la Figura 15 se muestra el termograma de combustión del catalizador CP-CeO<sub>2</sub>(5) usado bajo condiciones de reacción subestequiométricas.

Tabla 11. Contenido de coque de los catalizadores usado en condiciones subestequiométricas.

Catalizador	% Coque	Temperatura, °C
CP-CeO <sub>2</sub> (5)	31	605
CP-CeO <sub>2</sub> (10)	47	605
CP-CeO <sub>2</sub> (15)	38	605
CP-CeO <sub>2</sub> (20)	54	585

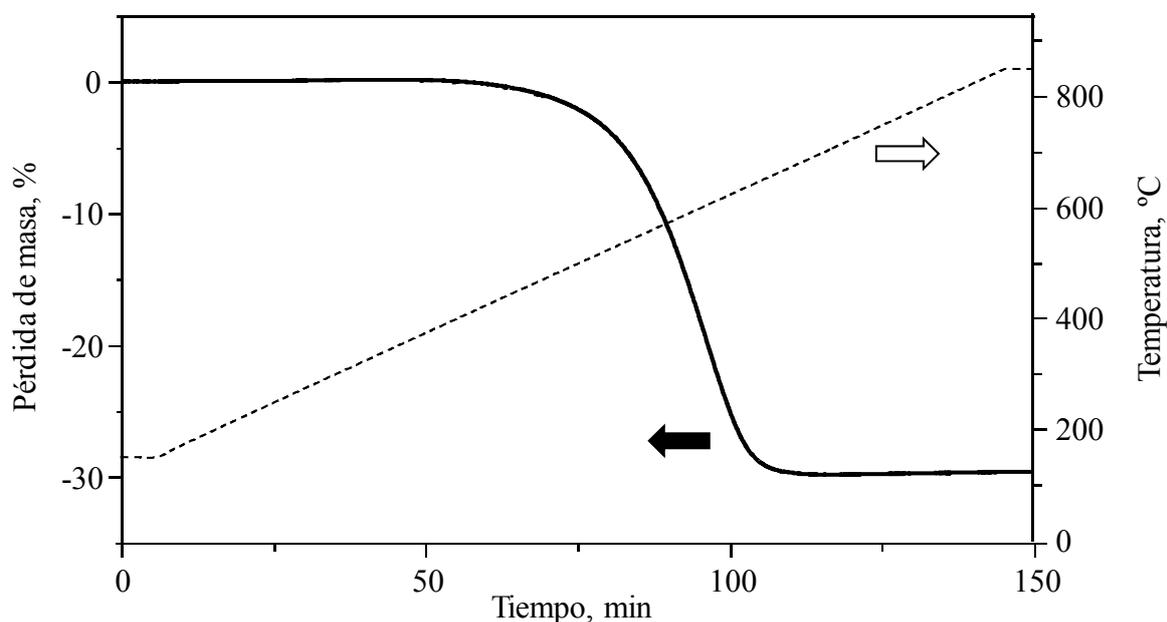


Figura 15. Termograma de la combustión del coque del catalizador CP-CeO<sub>2</sub>(5).

Derivando la pérdida de masa con respecto al tiempo y representando frente a la temperatura, se obtienen los perfiles de combustión (Figura 16). En función de la temperatura de combustión es posible asignar el tipo de coque presente en los catalizadores usados. La temperatura de combustión depende de la interacción del carbono con el soporte, siendo la temperatura mayor cuanto más fuerte es la interacción. A temperaturas bajas de oxidación, en torno a 400 °C, aparece el coque amorfo. Este tipo de coque se corresponde con un estado inicial de formación que evoluciona progresivamente para convertirse en coque filamentosos,

cuya oxidación se produce a una temperatura de 450 °C (Montero y cols., 2015). El denominado coque gráfico presenta una interacción mayor con el soporte por lo que su combustión tiene lugar a temperaturas mayores, en torno a 600 °C (Llobet y cols., 2015). A pesar de que previamente se ha confirmado que los catalizadores son estables durante el tiempo de reacción estudiado, es probable que la presencia de coque afecte a su actividad a más largo plazo. Además, numerosos autores (Montero y cols., 2015) sostienen la teoría de que la disminución de la actividad catalítica no depende de la cantidad de coque depositada sobre los catalizadores si no de su naturaleza. En este sentido, es el coque encapsulante el más perjudicial, ya que bloquea los sitios metálicos activos.

En la Figura 16 se muestran los perfiles de combustión de los diferentes catalizadores y su correspondiente deconvolución de tipo gaussiana. Estos perfiles son coherentes con el porcentaje de coque mostrado en la Tabla 11. La simetría de los picos sugiere que todo el carbono depositado tiene una interacción similar con el catalizador. Esto significa que principalmente se produce un mismo tipo de coque durante la reacción (Wu y cols., 2009). Teniendo en cuenta la temperatura a la que están centrados las bandas de combustión, en torno a 600 °C, es posible afirmar que el coque formado durante la reacción es de tipo gráfico, especies  $C_\alpha$ . La aparición de este tipo de depósitos carbonosos sobre el catalizador y por lo tanto, la ausencia de coque encapsulante, justificaría el comportamiento estable durante las 30 horas de reacción. Según Luisetto y cols. (2015), la especie  $C_\alpha$  no produce una desactivación inmediata ya que al no encapsular el  $Ni^0$ , los centros activos continúan siendo accesibles para los reactivos.

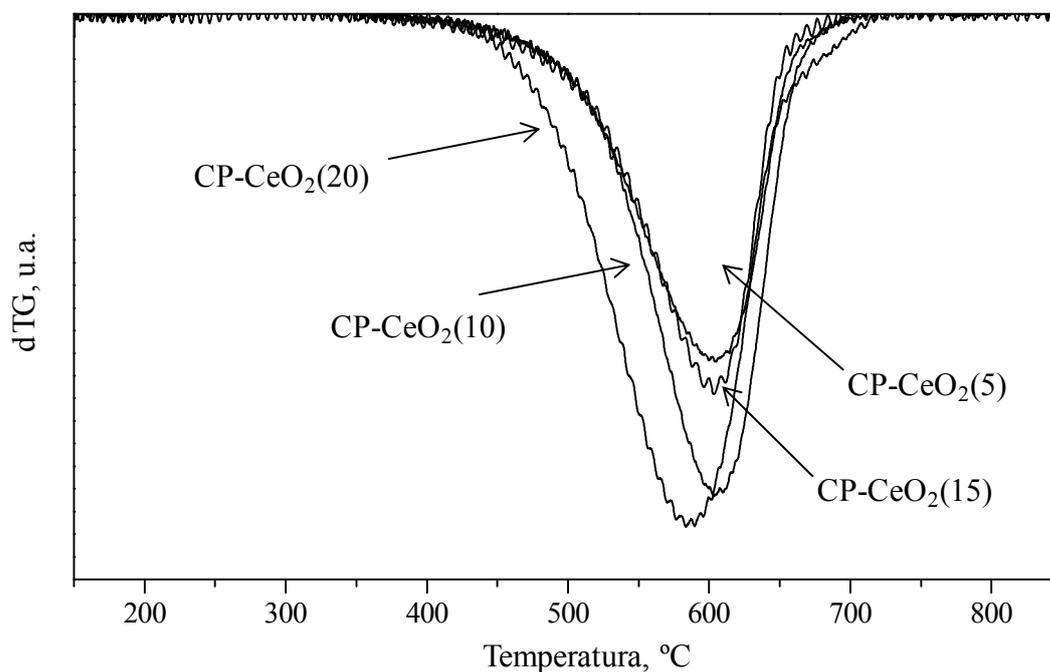


Figura 16. Perfiles de combustión de coque de los diferentes catalizadores usados en condiciones subestequiométricas.

Por lo tanto, se ha comprobado que los catalizadores son activos tanto para el reformado de metano como para la descomposición y consiguiente formación de coque. La fase activa de  $Ni^0$  sintetizada es activa en ambos casos, el objetivo es mantener los centros activos libres de metano para que la actividad de los catalizadores sea estable.

Numerosos autores (Chen y cols., 2013; Luisetto y cols., 2015) hacen referencia al importante papel que juega la ceria en procesos de formación de coque. Por un lado, la movilidad del oxígeno en el par redox de la ceria (Ecuación 23) actúa evitando la formación de coque (Pantaleo y cols., 2015). Por otro lado, el  $\text{CeAlO}_3$ , formado siguiendo la Ecuación 24, ayuda a mantener las partículas de  $\text{Ni}^0$  libres de coque ya que gasifica el carbón (Charisiou, 2016).

Mediante la Figura 17 se ha intentado establecer una conexión entre las diferentes propiedades comentadas anteriormente que afectan a la actividad de los catalizadores.

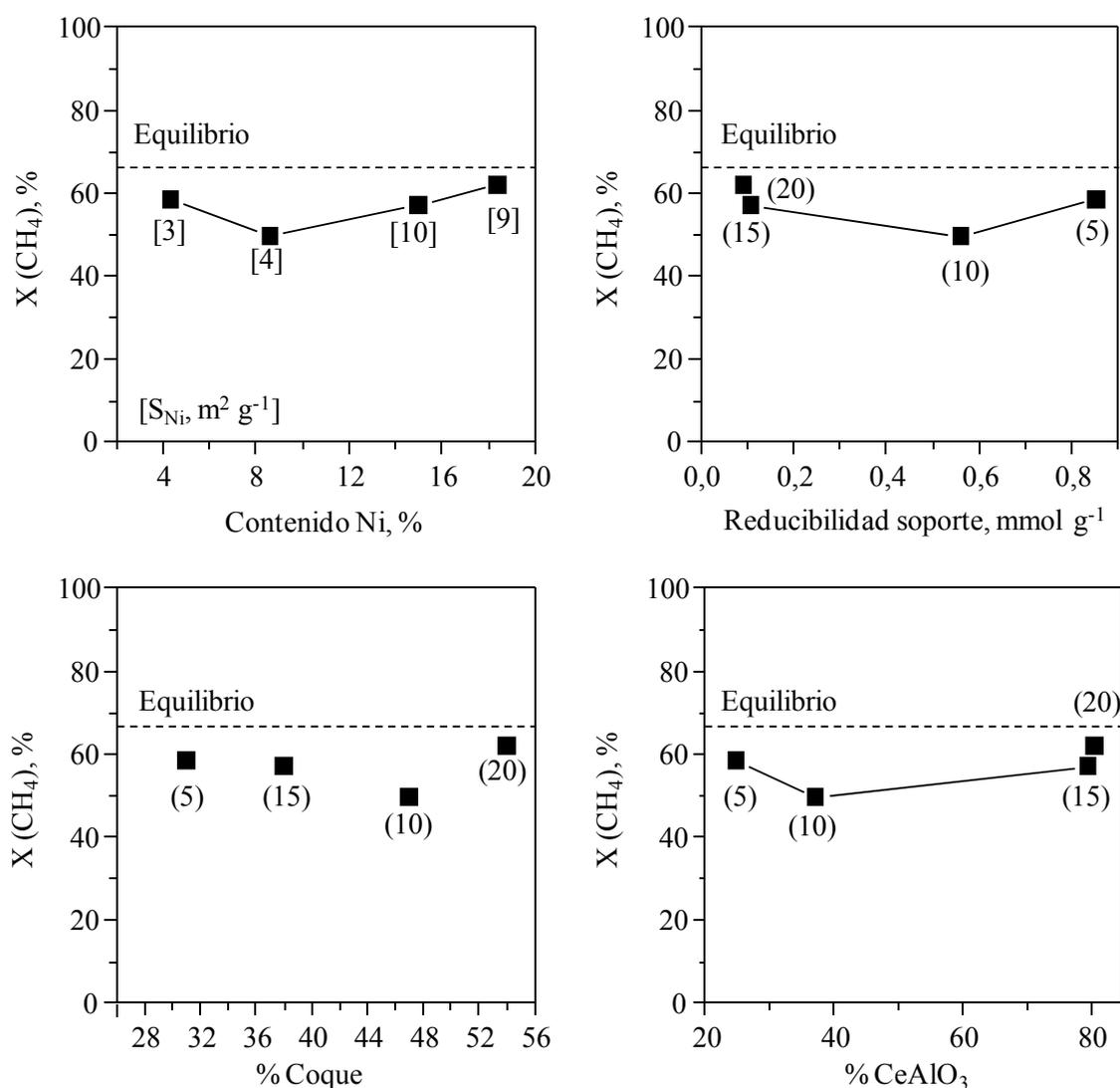


Figura 17. Relación de la conversión de metano obtenida en condiciones subestequiométricas con el contenido de níquel, la superficie metálica, la reducibilidad del soporte y el contenido de  $\text{CeAlO}_3$  (Por claridad, los catalizadores se han nombrado con su porcentaje de níquel entre paréntesis (%)).

Se ha decidido analizar en primer lugar el grupo de las tres muestras con mayor contenido de níquel, es decir, CP- $\text{CeO}_2$ (10), CP- $\text{CeO}_2$ (15) y CP- $\text{CeO}_2$ (20), ya que su actividad aumenta claramente con el contenido de níquel. Lo mismo ocurre con la superficie metálica, considerando que la superficie del CP- $\text{CeO}_2$ (15) y CP- $\text{CeO}_2$ (20) es prácticamente idéntica. La formación de coque no se puede relacionar de una forma clara con la actividad. Es cierto que el catalizador más activo en la oxidación parcial es también el más activo en la

descomposición que da lugar al coque. Como ya se ha comentado antes, esto puede deberse a que la superficie metálica de los catalizadores actúa tanto en el reformado como en la formación de coque de una forma activa. Además, al ser la espinela de níquel la fase precursora, los catalizadores con más contenido metálico son también los que más alúmina tienen, cuya acidez hace que las muestras sean más propensas a la formación de coque.

Por otro lado, cuanto menor es la reducibilidad del soporte, mayor es la conversión de metano, pero también está favorecida la formación de coque. Esta propiedad, cuantificada a través del consumo de hidrógeno en los ensayos TPR-TPO-TPR, está ligada de forma inversa a la formación de  $\text{CeAlO}_3$ , por lo tanto, la conversión aumenta para los catalizadores en los que la proporción de aluminato de cerio es mayor. Estos resultados sugieren que las propiedades redox del soporte no juegan un papel importante en minimizar la formación de coque. Sin embargo, parece ser que la presencia de la fase  $\text{CeAlO}_3$  ayuda a mantener las partículas de níquel libres de depósitos carbonosos, lo que permite obtener un buen comportamiento de los catalizadores.

De forma inesperada, el catalizador con menor contenido en níquel, CP-CeO<sub>2</sub>(5) y por lo tanto, menor contenido de  $\text{CeAlO}_3$ , muestra una conversión comparable a los catalizadores con contenido metálico cercano al 20%. En este caso la reducibilidad del soporte es superior, consecuencia de la menor formación de aluminato de cerio. Además, se trata del catalizador menos activo en la producción de coque. El principal motivo por el cual la descomposición de metano para dar coque es menor podría ser la mayor reducibilidad del catalizador y/o la menor presencia de alúmina en la formulación. Como ya se ha explicado anteriormente, las propiedades ácidas de la alúmina pueden promover las reacciones intermedias que conducen a la formación de coque. Por otro lado, se trata de la muestra con menor superficie metálica, lo que también ayuda a minimizar su producción. Por lo tanto, en el caso del catalizador CP-CeO<sub>2</sub>(5), predominan las propiedades que influyen en disminuir la deposición de filamentos carbonosos, sin que sea necesaria la presencia de  $\text{CeAlO}_3$  para gasificarlos.

De esta forma, queda claro que bajo condiciones de reacción subestequiométricas, el contenido óptimo de níquel de los catalizadores para llevar a cabo la oxidación parcial de metano es de aproximadamente el 5%. El buen comportamiento se atribuye a una combinación óptima de máxima reducibilidad del soporte y baja acidez superficial que culminan en una deseada actividad con un contenido metálico bajo. Un ahorro del 14% de níquel supone una ventaja económica notable, que hace que el CP-CeO<sub>2</sub>(5) destaque favorablemente sobre el resto de los catalizadores estudiados.

Como conclusión global del estudio realizado, se establece que la elección del porcentaje óptimo de níquel será función de las condiciones a las que se lleve a cabo la reacción. Esto se debe a que en cada caso es determinante una propiedad diferente de los catalizadores analizados a lo largo de este trabajo. De esta forma, el catalizador que mejor comportamiento presenta para las reacciones en condiciones de operación estequiométricas es el CP-CeO<sub>2</sub>(15), mientras que si las condiciones son más severas, es la muestra CP-CeO<sub>2</sub>(5) la que muestra una actividad más favorable en relación a su coste.

## 5. RESUMEN Y CONCLUSIONES

### 5.1. RESUMEN

El gran desarrollo experimentado a nivel mundial desde la década de los 50 ha estado ligado al aumento de la demanda energética. A pesar de que los beneficios sociales obtenidos son obvios, este fenómeno ha repercutido de forma negativa en el medioambiente. Es por esto que una de las grandes preocupaciones actuales es el desarrollo de nuevas vías que permitan abastecer la demanda de energía de una forma segura, fiable y respetuosa con el entorno.

El hidrógeno se presenta como un recurso prometedor para sustituir a los combustibles fósiles debido a la cantidad de energía liberada mediante su combustión, que además tiene la ventaja de ser limpia ya que únicamente se genera vapor de agua. Desde el punto de vista de la sostenibilidad ambiental, lo deseable sería que el hidrógeno se obtuviese a partir de fuentes renovables, como la electrólisis o derivados de la biomasa. Sin embargo, el desarrollo hacia una economía basada en el hidrógeno es un proceso gradual y actualmente se propone su obtención a partir de hidrocarburos como una de las opciones más viables.

Uno de los métodos de obtención de hidrógeno más estudiados es la oxidación parcial de metano. Si bien no constituyen la técnica a partir de la cual se obtiene la mayor cantidad de hidrógeno, presenta ciertas ventajas que la hacen atractiva. Se trata de una reacción levemente exotérmica, lo que disminuye los requerimientos energéticos. Además, la alimentación se constituye únicamente de gases, lo que evita los costes asociados a la introducción de reactivos líquidos, como ocurre en el reformado con vapor de agua. Uno de los mayores campos de mejora para este proceso es la elección de un catalizador adecuado para llevar a cabo la reacción. Tradicionalmente se han empleado los metales nobles y a pesar de que muestran un comportamiento adecuado, su elevado coste hace que su uso sea poco rentable. Los catalizadores de níquel constituyen una alternativa ya consolidada que compensa actividad y coste. La espinela de níquel ( $\text{NiAl}_2\text{O}_4$ ) se propone como un precursor alternativo al óxido de níquel cuya reducción da lugar a cristales de níquel altamente dispersos sobre alúmina. Además, como solución a la formación de coque, la adición de un soporte como el óxido de cerio ( $\text{CeO}_2$ ) parece una buena elección.

En este proyecto se ha desarrollado el estudio del aluminato de níquel como precursor catalítico y del óxido de cerio como soporte para la síntesis de catalizadores mediante el método de co-precipitación. Se ha analizado la influencia de la cantidad de níquel presente en los catalizadores para llevar a cabo la oxidación parcial de metano. De esta forma se han sintetizado cuatro catalizadores cuyo contenido de níquel varía entre 5 y 20%: CP- $\text{CeO}_2(5)$ , CP- $\text{CeO}_2(10)$ , CP- $\text{CeO}_2(15)$  y CP- $\text{CeO}_2(20)$ . Las muestras se han calcinado a  $850\text{ }^\circ\text{C}$  para obtener la fase precursora y posteriormente se han activado mediante reducción a la misma temperatura, lo que ha conducido a sistemas catalíticos  $\text{Ni}/\text{Al}_2\text{O}_3/\text{CeO}_2$ .

Todos los catalizadores sintetizados se han analizado exhaustivamente con el objetivo de identificar sus propiedades físico-químicas. Las técnicas de caracterización empleadas han sido espectroscopia de emisión atómica, adsorción física de nitrógeno, difracción de rayos X, reducción y oxidación a temperatura programada y microscopía electrónica de transmisión.

Para analizar el comportamiento catalítico, se ha llevado a cabo la oxidación parcial de metano en un reactor tubular de lecho fijo. Inicialmente se han sometido las muestras a

condiciones de reacción estequiométricas, con una relación O/C de 1, a 700 °C y durante 3 horas. Con objeto de conocer el comportamiento de los catalizadores bajo condiciones de reacción más severas y evaluar su estabilidad durante periodos relativamente prolongados, se ha llevado a cabo la reacción aumentando la velocidad espacial, disminuyendo la relación O/C a 0,8 y alargando el tiempo de reacción a 30 horas.

El rendimiento de estos sistemas catalíticos complejos se ha correlacionado con sus propiedades físico-químicas y con las condiciones de reacción empleadas. Este análisis se ha completado con la información estructural y textural de las muestras usadas después de reacción. En este caso, la caracterización se ha llevado a cabo mediante difracción de rayos X, adsorción física de nitrógeno y termogravimetría dinámica.

## 5.2. CONCLUSIONES

El estudio realizado a lo largo del presente Trabajo de Fin de Grado pone de manifiesto que los sistemas catalíticos  $\text{NiAl}_2\text{O}_4/\text{CeO}_2$  con contenidos de níquel comprendidos entre 5 y 20%, son materiales prometedores para la obtención de corrientes de hidrógeno a partir de la oxidación parcial de metano. Como aspectos diferenciadores a los catalizadores de níquel convencionales, se propone, por un lado, la utilización de aluminato de níquel como precursor novedoso de la fase metálica, y por otro, el empleo de un soporte reducible como es el óxido de cerio.

El método de co-precipitación utilizado para depositar el precursor catalítico es eficaz para obtener muestras con la fase metálica en forma de aluminato de níquel ( $\text{NiAl}_2\text{O}_4$ ) sin presencia evidente de especies de níquel  $\text{NiO}$ . La activación mediante reducción a temperaturas elevadas induce a la completa transformación de la espinela a níquel metálico y alúmina. No se aprecian diferencias significativas entre el tamaño de partícula obtenido en las distintas muestras preparadas. No obstante, la disponibilidad de superficie metálica accesible muestra una dependencia clara con el contenido de espinela, probablemente debido a la contribución creciente de esta fase sobre el área superficial del catalizador resultante. Por otra parte, debido a las elevadas temperaturas de reducción empleadas para la activación, se observa una formación considerable de aluminato de cerio, especie que penaliza la reducibilidad del soporte ya que fija especies  $\text{Ce}^{4+}$  inicialmente presentes en especies  $\text{Ce}^{3+}$  no reoxidables.

El comportamiento de los catalizadores preparados depende de forma notable de las condiciones de reacción empleadas para llevar a cabo la oxidación parcial de metano. Para condiciones de reformado relativamente suaves (relación estequiométrica O/C=1, baja velocidad espacial y corto periodo de operación) la actividad depende fundamentalmente de la superficie metálica. De este modo, la conversión puede ser optimizada para valores de  $10 \text{ m}^2 \text{ g}^{-1}$ , proporcionado por el catalizador CP- $\text{CeO}_2$ (15). Tras la reacción, las propiedades de todos los catalizadores permanecen inalterables ya que los fenómenos de sinterización, oxidación de níquel a  $\text{NiO}$  y la deposición de residuos carbonosos son prácticamente despreciables.

Bajo condiciones de operación más severas (condiciones subestequiométricas, relación O/C=0,8, velocidad espacial superior y prolongado tiempo de reacción) no se observa una relación directa entre la conversión alcanzada y la superficie metálica de las muestras. Esto sugiere que otras propiedades físico-químicas juegan un papel relevante en el proceso, así como la formación de depósitos de coque. En este sentido se aprecia la generación de cantidades notables de filamentos carbonosos sobre los cuatro catalizadores estudiados. Esta

deposición parece estar favorecida por el contenido metálico, y por tanto, por la presencia superior de alúmina, que puede activar su formación, aunque en ningún caso penaliza la estabilidad de los catalizadores. Este mantenimiento de la actividad con el tiempo de reacción puede estar condicionado por la movilidad de las especies de oxígeno del soporte y/o por la capacidad gasificante del coque por parte del  $\text{CeAlO}_3$  formado.

El óptimo comportamiento del catalizador CP- $\text{CeO}_2(5)$ , con una elevada actividad similar a la del catalizador CP- $\text{CeO}_2(20)$ , estable y con la formación de coque más baja, se asocia a una combinación adecuada de superficie metálica, mínima acidez y elevada reducibilidad del soporte que apenas se ve modificada por la presencia de  $\text{CeAlO}_3$ .

Finalmente se puede concluir que los catalizadores de espinela de níquel soportados sobre óxido de cerio son una opción atractiva para la obtención de hidrógeno mediante la oxidación parcial de metano. Estos catalizadores podrían ser competitivos debido a la reducción del coste en comparación con los catalizadores tradicionales basados en metales nobles. Además, se ha demostrado que son activos y estables en condiciones de reacción severas y que incluso un contenido de níquel del 5% proporciona una buena actividad catalítica.

## 6. NOMENCLATURA

### 6.1. VARIABLES Y CONSTANTES FÍSICAS

$\Delta H$	Entalpía de reacción, $\text{kJ mol}^{-1}$
$A_{\text{at}}$	Área atómica, $\text{nm}^2$
$A_{\text{m}}$	Área de cada molécula de adsorbato, $\text{nm}^2$
$C$	Constante asociada a las entalpías de adsorción y desorción del adsorbato
$C_{\text{Ni}}$	Contenido de níquel, %
$D$	Dispersión metálica
$d_{\text{at}}$	Diámetro atómico, nm
$d_i$	Diámetro de cada partícula metálica, nm
$d_j$	Diámetro de partículas metálicas mayores que $24 \cdot d_{\text{at}}$ , nm
$d_k$	Diámetro de partículas metálicas menores o iguales que $24 \cdot d_{\text{at}}$ , nm
$d_M$	Diámetro medio de partícula metálica, nm
$d_{\text{Ni}^0}$	Diámetro de cristal de $\text{Ni}^0$ , nm
$d_p$	Diámetro de poro, Å
$F(\text{CH}_{4,\text{in}})$	Caudal molar de metano a la entrada, $\text{mol h}^{-1}$
$F(\text{CO}_{\text{out}})$	Caudal molar de monóxido de carbono a la salida, $\text{mol h}^{-1}$
$F(\text{CO}_{2,\text{out}})$	Caudal molar de dióxido de carbono a la salida, $\text{mol h}^{-1}$
$F(\text{H}_{2,\text{out}})$	Caudal molar de hidrógeno a la salida, $\text{mol h}^{-1}$
$K$	Factor de forma
$N_A$	Número de Avogadro
$n_i$	Partículas cuyo diámetro es $d_i$
$n_j$	Partículas cuyo diámetro es $d_j$
$n_k$	Partículas cuyo diámetro es $d_k$
$P$	Presión, Pa

$P_0$	Presión de saturación del adsorbato, Pa
$PM_{Ni}$	Peso molecular de níquel, g mol <sup>-1</sup>
R	Constante de los gases ideales, Pa cm <sup>3</sup> mol <sup>-1</sup> K <sup>-1</sup>
$r_p$	Radio medio de poro, Å
$S_{BET}$	Superficie específica BET, m <sup>2</sup> g <sup>-1</sup>
$S_{Ni}$	Superficie metálica de níquel, m <sup>2</sup> g <sup>-1</sup>
T	Temperatura, °C
V	Volumen, cm <sup>3</sup>
$V_M$	Volumen de la monocapa, cm <sup>3</sup>
$V_{mol}$	Volumen molar del adsorbato, cm <sup>3</sup> mol <sup>-1</sup>
$V_p$	Volumen de poro, cm <sup>2</sup> g <sup>-1</sup>
$X(CH_4)$	Conversión de metano, %
$Y(CO)$	Rendimiento hacia monóxido de carbono
$Y(CO_2)$	Rendimiento hacia dióxido de carbono
$Y(H_2)$	Rendimiento hacia hidrógeno

## 6.2. LETRAS GRIEGAS

$\sigma_{sup}$	Tensión superficial del adsorbato, N m <sup>-1</sup>
$\varphi$	Ángulo de contacto entre la fase condensada y las paredes del poro, °
$\lambda$	Longitud de onda, Å
$\theta$	Posición angular, °
$\beta$	Anchura del pico de difracción a media altura, °
$\beta_{obs}$	Anchura del pico de difracción a media altura observada en los difractogramas, °
$\beta_{ins}$	Anchura instrumental del pico de difracción a media altura, °
$\tau$	Tiempo de residencia, s

## 6.3. ABREVIATURAS Y ACRÓNIMOS

ATR	Autothermal Reforming (Reformado autotérmico)
BET	Brunauer, Emmett y Teller

BJH	Barrer, Joyner y Halenda
ICP-AES	Inductively Coupled Plasma Atomic Emission Spectroscopy
IUPAC	International Union of Pure and Applied Chemistry
JCPDS	Joint Committee for Powder Diffraction Sources
n.d.	No determinado
OSR	Oxidative Steam Reforming (Reformado oxidativo con vapor)
POX	Partial Oxidation (Oxidación parcial)
SGIKER	Servicios Generales de Investigación
SMSI	Strong Metal Support Interaction (Fuerte interacción metal-soporte)
SR	Steam Reforming (Reformado con vapor)
TEM	Transmission Electron Microscopy (Microscopía electrónica de transmisión)
TPO	Temperature Programmed Oxidation (Oxidación a temperatura programada)
TPR	Temperature Programmed Reduction (Reducción a temperatura programada)
u.a.	Unidades arbitrarias
WGS	Water Gas Shift (Reacción de desplazamiento de gas de agua)
WHSV	Weight Hourly Space Velocity
XRD	X-Ray Diffraction (Difracción de rayos X)

## 7. BIBLIOGRAFÍA

Ahmed, A., Al-Amin, A.Q., Ambrose, A.F., Saidur, R., 2015. Hydrogen fuel and transport system: A sustainable and environmental future. *International Journal of Hydrogen Energy*, 41, 1369-1380.

Al-Sayari, S.A., 2013. Recent Developments in the Partial Oxidation of Methane to Syngas. *The Open Catalysis Journal*, 6, 17-28.

Borodzinski, A., Bonarowska, M., 1997. Relation between Crystallite Size and Dispersion on Supported Metal Catalysts. *Langmuir*, 13, 5613-5620.

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/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> catalysts for various methane reforming reactions. *Applied Catalysis B, Environmental*, 158-159, 190-201.

Charisiou, N.D., Siakavelas, G., Papageridis, K.N., Baklavaridis, A., Tzounis, L., Avraam, D.G., Goula, M.A., 2016. Syngas production via the biogas dry reforming reaction over nickel supported on modified with CeO<sub>2</sub> and/or La<sub>2</sub>O<sub>3</sub> alumina catalysts. *Journal of Natural Gas Science and Engineering*, 31, 164-183.

Chen, W., Zhao, G., Xue, Q., Chen, L., Lu, Y., 2013. High carbon-resistance Ni/CeAlO<sub>3</sub> catalyst for CH<sub>4</sub>/CO<sub>2</sub> reforming. *Applied Catalysis B, Environmental*, 136-137, 260-268.

De Sousa, H.S.A., da Silva, A.N., Castro, A.J.R., Campos, A., Filho, J.M., Oliveira, A.C., 2012. Mesoporous catalysts for dry reforming of methane: Correlation between structure and deactivation behavior-containing catalysts. *International Journal of Hydrogen Energy*, 37, 12281-12291.

Escritori, J.C., Dantas, S.C., Soares, R.R., Hori, C.E., 2008. Methane autothermal reforming on nickel-ceria-zirconia based catalysts. *Catalysis Communications*, 10, 1090-1094.

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

Jiménez-González, C., Boukha, Z., de Rivas, B., Delgado, J.J., Cauqui, M.A., González-Velasco, J.R., Gutiérrez-Ortiz, J.I., López-Fonseca, R., 2013. Structural characterisation of Ni/alumina reforming catalysts activated at high temperatures. *Applied Catalysis A, General*, 466, 9-20.

Jiménez-González, C., Boukha, Z., de Rivas, B., González-Velasco, J.R., Gutiérrez-Ortiz, J.I., López Fonseca, R., 2015. Behaviour of nickel-alumina spinel (NiAl<sub>2</sub>O<sub>4</sub>) catalysts for isooctane steam reforming. *International Journal of Hydrogen Energy*, 40, 5281-5288.

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

Koo, K.I., Roh, H.S., Seo, Y.T., Seo, D.J., Yoon, W.L., Park, S.B., 2008. A highly effective and stable nano-sized Ni/MgO-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> catalyst for has to liquids (GLT) process. *International Journal of Hydrogen Energy*, 33, 2036-2043.

Kothari, R., Buddhi, D., Sawhney, R.L., 2006. Comparison of environmental and economic aspects of various hydrogen production methods. *Renewable and Sustainable Energy Reviews*, 2008, 553-563.

Krumpelt, M., Krause, T.R., Carter, J.D., Kopasz, J.P., Ahmed, S., 2002. Fuel processing for fuel cell systems in transportation and portable power applications. *Catalysis Today*, 77, 3-16.

Llobet, S., Pinilla, J.L., Moliner, R., Suelves, I., 2014. Relationship between carbon morphology and catalyst deactivation in the catalytic decomposition of biogas using Ni, Co and Fe based catalysts. *Fuel*, 139, 71-78.

López-Fonseca, R., Jiménez-González, C., De Rivas, B., Gutiérrez-Ortiz, J.I., 2012. Partial oxidation of methane to syngas on bulk NiAl<sub>2</sub>O<sub>4</sub> catalyst. Comparison with alumina supported nickel, platinum and rhodium catalysts. *Applied Catalysis A, General*, 437-438, 53-62.

Luisetto, I., Tuti, S., Battocchio, C., Lo Mastro, S., Sodo, A., 2015. Ni/CeO<sub>2</sub>-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> catalysts for the dry reforming of methane: The effect of CeAlO<sub>3</sub> content and nickel crystallite size on catalytic activity and coke resistance. *Applied Catalysis A, General*, 500, 12-22.

Montero, C., Ochoa, A., Castaño, P., Bilbao, J., Gayubo, A.G., 2015. Monitoring Ni<sup>0</sup> and coke evolution during the deactivation of a Ni/La<sub>2</sub>O<sub>3</sub> catalyst in ethanol steam reforming in a fluidized bed. *Journal of Catalysis*, 331, 181-192.

Pantaleo, G., La Parola, V., Deganello, F., Calatozzo, P., Bal, R., Venezia, A.M., 2015. Synthesis and support composition effects on CH<sub>4</sub> partial oxidation over Ni-CeLa oxides. *Applied Catalysis B, Environmental*, 164, 135-143.

Pantaleo, G., La Parola, V., Deganello, F., Singha, R.K., Bal, R., Venezia, A.M., 2016. Ni/CeO<sub>2</sub> catalysts for methane partial oxidation: Synthesis driven structural and catalytic effects. *Applied Catalysis B, Environmental*, 189, 233-241.

Pino, L., Vita, A., Cipiti, F., Laganà, M., Recupero, V., 2011. Hydrogen production by methane tri-reforming process over Ni-ceria catalysts: Effect of La-doping. *Applied Catalysis B, Environmental*, 104, 64-73.

Singh, S., Jain, S., PS, V., Tiwari, A.K., Nouni, M.R., Pandey, J.K., Goel, S., 2014. Hydrogen: A sustainable fuel for future of the transport sector. *Renewable and Sustainable Energy Reviews*, 51, 623-633.

Tarleton, S. 2014. *Progress in filtration and separation*, 1<sup>st</sup> edition, Elsevier Science and Technology. Capítulo 14.

Thommes, M., Kaneko, K., Neimark, A.V., Olivier, J.P., Rodriguez-Reinoso, F., Rouquerol, J., Sing, K.S.W., 2015. Physisorption of gases, with special reference to the evaluation of surface area and pore size distribution (IUPAC Technical Report), *Pure and Applied Chemistry*, 87, 1051-1069.

Vita, A., Cristiano, G., Italiano, C., Pino, L., Specchia, S., 2014. Syngas production by methane oxy-steam reforming on Me/CeO<sub>2</sub> (Me\_Rh, Pt, Ni) catalyst lined on cordierite monoliths. *Applied Catalysis B, Environmental*, 162, 551-563.

Wu, C., Williams, P.T., 2009. Ni/CeO<sub>2</sub>/ZSM-5 catalysts for the production of hydrogen from the pyrolysis-gasification of polypropylene. *International Journal of Hydrogen Energy*, 34, 6242-6252.

Yong Kim, T., Min Kim, S., Su Lee, W., Ihl Woo, S., 2013. Effect and behavior of cerium oxide in Ni/ $\gamma$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> catalysts on autothermal reforming of methane: CeAlO<sub>3</sub> formation and its role on activity. *International Journal of Hydrogen Energy*, 38, 6027-6032.

Zou, X., Wang, X., Li, L., Shen, K., Lu, X., Ding, W., 2010. Development of highly effective supported nickel catalysts for pre-reforming of liquefied petroleum gas under low steam to carbon molar ratios. *International Journal of Hydrogen Energy*, 35, 12191-12200.