

Universidad Autónoma de Madrid
Facultad de Ciencias
Departamento de Química Física Aplicada



***Obtención de hidrógeno a partir de biogás
mediante catalizadores derivados de hidrotalcita***

Ana M^a Serrano Lotina

Instituto de Catálisis y Petroleoquímica (CSIC)



Madrid, 2012

Madrid, mayo de 2012

***Obtención de hidrógeno a partir de biogás mediante
catalizadores derivados de hidrotalcita***

Ana M^a Serrano Lotina

Universidad Autónoma de Madrid

Facultad de Ciencias

Departamento de Química Física Aplicada

*Dirigida por la Dra. Loreto Daza Bertrand, Investigador científico del Consejo
Superior de Investigaciones Científicas (CSIC)*

*Y la Dra. M^a Antonia Folgado, Investigador científico del Centro de
Investigaciones Energéticas, Medioambientales y Tecnológicas (CIEMAT)*

Memoria para optar al grado de Doctor en Ciencias Químicas

***Investigación llevada a cabo en el Instituto de Catálisis y Petroleoquímica
(CSIC), Madrid, España.***

Madrid, mayo de 2012

Índice

1. Introducción.....	1
1.1 Antecedentes.....	1
1.1.1 Estado energético actual.....	1
1.1.2 Perspectivas y retos.....	3
1.1.2.1 Situación en España.....	4
1.2 Biogás.....	5
1.2.1 Antecedentes históricos.....	6
1.2.2 Composición y proceso de obtención del biogás.....	8
1.2.3 Aplicaciones.....	10
1.3 Procesado de biogás.....	13
1.3.1 Acondicionamiento del biogás.....	13
1.3.2 Procesado catalítico del biogás.....	14
1.3.2.1 Reformado con vapor.....	14
1.3.2.2 Oxidación parcial de CH ₄	14
1.3.2.3 Reformado autotérmico.....	15
1.3.2.4 Reformado seco.....	15
1.3.2.5 Reformado combinado.....	15
1.4 Reformado seco.....	16
1.4.1 Antecedentes y perspectivas.....	16
1.4.1.1 Mecanismo de reacción de la reacción de reformado seco de metano.....	17
1.4.1.2 Formación de depósitos carbonosos.....	20
1.4.1.3 Influencia de la temperatura.....	21
1.4.1.4 Influencia de la relación CH ₄ /CO ₂ y de la presión.....	21
1.4.2 Catalizadores empleados para el reformado seco de metano.....	22
1.4.2.1 Fase activa.....	22
1.4.2.2 Soporte.....	23
1.4.2.3 Adición de elementos dopantes.....	24
1.4.2.4 Método de síntesis.....	25
1.4.3 Hidrotalcita.....	25
1.4.3.1 Estructura y características.....	25
1.4.3.2 Síntesis.....	28
1.4.3.3 Aplicaciones.....	29
1.4.3.4 Catalizadores derivados de hidrotalcitas.....	30
1.5 Resumen de objetivos y alcance de la tesis.....	32
2. Procedimiento Experimental.....	41
2.1 Preparación de precursores y catalizadores.....	41
2.2 Técnicas de caracterización.....	44
2.2.1 Análisis químico por ICP-MS.....	44
2.2.2 Difracción de Rayos X.....	44
2.2.3 Resonancia magnética nuclear ²⁷ Al.....	47
2.2.4 Análisis termogravimétrico.....	48
2.2.5 Isotermas de adsorción-desorción de N ₂	49
2.2.6 Porosimetría de Hg.....	53
2.2.7 Microscopía electrónica de barrido.....	54
2.2.8 Medidas de acidez superficial.....	56
2.2.9 Medidas de basicidad superficial.....	57
2.2.10 Espectrofotometría UV-visible-NIR.....	59
2.2.11 Espectroscopía fotoelectrónica de rayos X (XPS).....	60
2.2.12 Medidas de quimisorción.....	62
2.2.13 Espectroscopía Raman.....	64
2.3 Ensayos catalíticos.....	65
2.3.1 Sistema de reacción.....	65
2.3.2 Sistema de análisis.....	68
2.3.3 Condiciones de operación.....	70
2.3.3.1 Estudios preliminares.....	70
2.3.3.2 Descripción de un experimento.....	72
2.3.3.3 Experimentos realizados.....	73

2.3.4	Presentación de resultados.....	74
2.3.4.1	Conversión de CH ₄ y CO ₂	74
2.3.4.2	Distribución de productos.....	75
2.3.4.3	Relaciones H ₂ /CO y XCH ₄ /XCO ₂	75
2.3.4.4	Actividad catalítica.....	75
2.3.4.5	Coeficiente de desactivación (kd).....	76
2.3.4.6	Tasa de deposición de carbono.....	76
3.	Precusores: Síntesis y Caracterización.....	78
3.1	Síntesis de precursores.....	78
3.2	Caracterización de los precursores.....	80
3.1.1	Análisis químico.....	80
3.2.1.1	Influencia del contenido en lantano.....	80
3.2.1.1	Influencia de la relación Mg/Al.....	81
3.1.2	Difracción de rayos X.....	81
3.2.1.1	Influencia del contenido en lantano.....	81
3.2.1.1	Influencia de la relación Mg/Al.....	84
3.1.3	Evolución de la estructura cristalina con la temperatura. Estudio de difracción de rayos X en cámara de reacción.....	85
3.2.1.1	Influencia del contenido en lantano.....	86
3.2.1.1	Influencia de la relación Mg/Al.....	88
3.1.4	Oxidación a temperatura programada.....	90
3.2.1.1	Influencia del contenido en lantano.....	90
3.2.1.1	Influencia de la relación Mg/Al.....	93
3.1.5	Isotermas de adsorción-desorción de N ₂	94
3.2.1.1	Influencia del contenido en lantano.....	94
3.2.1.1	Influencia de la relación Mg/Al.....	97
3.1.6	Porosimetría de Hg.....	99
3.2.1.1	Influencia del contenido en lantano.....	99
3.2.1.1	Influencia de la relación Mg/Al.....	100
3.1.7	Microscopía SEM-EDX.....	101
3.2.1.1	Influencia del contenido en lantano.....	101
3.2.1.1	Influencia de la relación Mg/Al.....	104
3.3	Resumen y conclusiones.....	106
4.	Influencia del contenido en lantano	111
4.1	Análisis químico.....	111
4.2	Difracción de rayos X.....	111
4.3	RMN ²⁷ Al.....	114
4.4	Fisisorción de N ₂	114
4.5	Porosimetría de Hg.....	114
4.6	Microscopía SEM-EDX.....	114
4.7	Acidez superficial.....	114
4.8	Basicidad superficial.....	114
4.9	Espectroscopía UV-vis-NIR.....	114
4.10	Reducción a temperatura programada.....	114
4.11	Espectroscopía fotoelectrónica de rayos X.....	114
4.12	Quimisorción de H ₂	114
5.	Influencia de la temperatura de calcinación.....	111
5.1	Análisis químico.....	111
5.2	Difracción de rayos X.....	111
5.3	RMN ²⁷ Al.....	114
5.4	Fisisorción de N ₂	114
5.5	Porosimetría de Hg.....	114
5.6	Microscopía SEM-EDX.....	114
5.7	Acidez superficial.....	114
5.8	Basicidad superficial.....	114
5.9	Espectroscopía UV-vis-NIR.....	114
5.10	Reducción a temperatura programada.....	114
5.11	Espectroscopía fotoelectrónica de rayos X.....	114

5.12 Quimisorción de H ₂	114
6. Influencia de la relación molar Mg/Al	
6.1 Análisis químico.....	111
6.2 Difracción de rayos X.....	111
6.3 RMN ²⁷ Al.....	114
6.4 Fisisorción de N ₂	114
6.5 Porosimetría de Hg.....	114
6.6 Microscopía SEM-EDX.....	114
6.7 Acidez superficial.....	114
6.8 Basicidad superficial.....	114
6.9 Espectroscopía UV-vis-NIR.....	114
6.10 Reducción a temperatura programada.....	114
6.11 Espectroscopía fotoelectrónica de rayos X.....	114
6.12 Quimisorción de H ₂	120
7. Influencia de las condiciones de operación y ensayos de vida.....	240
7.1 Influencia de la velocidad espacial.....	241
7.2 Influencia de la temperatura de reacción.....	241
7.3 Influencia de la composición de la alimentación.....	242
7.4 Ensayos de vida.....	245
7.4.1 Ensayos catalíticos.....	246
7.4.2 Caracterización post-reacción.....	250
7.5 Resumen y conclusiones.....	256
5. Conclusiones.....	261

1 Introducción

En este capítulo se describe brevemente el estado energético actual, destacando el papel que juegan las energías renovables. En una segunda parte, se considera el interés del empleo del biogás, sus posibles aplicaciones y su utilización como materia prima para la obtención de hidrógeno. Se resumen las diferentes vías de obtención de hidrógeno, con especial mención al reformado de metano con dióxido de carbono, por ser los dos compuestos mayoritarios presentes en el biogás. Se hace una revisión bibliográfica de los catalizadores empleados en la reacción de reformado, analizando las ventajas del empleo de hidrotalcitas como precursores de este tipo de catalizadores. En un último apartado se resumen los objetivos y alcance de esta Tesis.

1.1 Antecedentes

1.1.1 Estado energético actual

Las tendencias actuales de suministro y de consumo de energía son insostenibles, no sólo desde el punto de vista ambiental, sino también desde el punto de vista económico y social [1]. Como consecuencia del desarrollo tecnológico, la población mundial ha aumentado exponencialmente. Este hecho, junto con el desarrollo de países emergentes ha creado un gran aumento en la demanda energética mundial (Fig. 1.1 y Fig. 1.2). Para satisfacer las necesidades energéticas actuales existe un enorme debate sobre las fuentes de energía y su forma de aplicación.

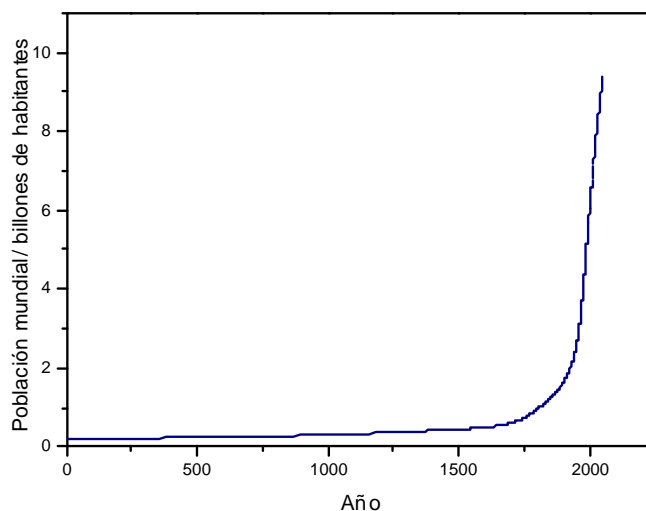


Fig. 1.1. Evolución de la población mundial [2].

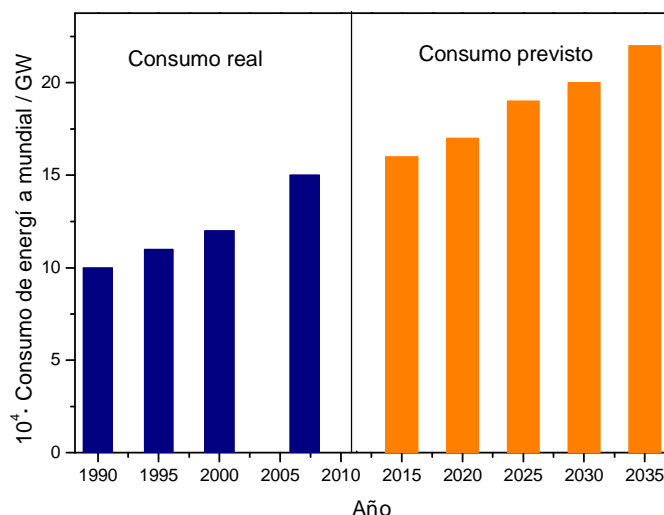


Fig. 1.2. Evolución del consumo de energía mundial [3].

El consumo mundial de energía en 2009, según la fuente que la produce, fue 33,1% petróleo, 27,2% carbón, 20,9% gas, 9,7% biomasa, 5,8% nuclear, 2,3% hidroeléctrica y 1% otros [4]. Es decir, el sistema energético actual está basado principalmente en el uso de combustibles fósiles, una fuente finita y no distribuida homogéneamente, lo que crea una gran dependencia de unos países frente a otros.

El petróleo explotado actualmente es denominado no convencional, es decir, más pesado, sulfurado y difícil de extraer. Esto requiere grandes inversiones económicas, así como de mitigación ambiental, dado que su extracción y procesado generan más CO₂ que el petróleo convencional [5].

Otro problema del empleo de combustibles fósiles es el efecto que las emisiones de CO₂ tienen sobre el calentamiento global del planeta. Existen evidencias claras que relacionan las emisiones crecientes de gases de efecto invernadero a la atmósfera durante el siglo XX con un incremento medio de la temperatura global de 0,6 °C (media de la temperatura de la superficie terrestre y superficie del mar) [6]. Las emisiones más relevantes de gases con efecto invernadero (CO₂, CH₄, N₂O y H₂O) se iniciaron a comienzos del siglo XX, asociadas a la quema de masas forestales y de matorral para ampliar las zonas cultivables. Sin embargo, las emisiones masivas de estos gases asociadas al uso generalizado de combustibles fósiles han producido un aumento de hasta un 25% de los niveles de algunos de estos gases. Modelos numéricos han demostrado que la evolución de la temperatura media global no puede deberse únicamente a fuentes naturales, siendo la combinación de fuentes naturales y antropogénicas la que más se aproxima a las temperaturas reales [7].

1.1.2 Perspectivas y retos

Se cree que el gas natural tendrá un papel central para cubrir las necesidades energéticas de las próximas décadas, sobre todo si se limita el uso del carbón por razones medioambientales [5]. Las reservas comprobadas de gas son más que suficientes para hacer frente a una mayor demanda futura hasta al menos el año 2030; sin embargo, el coste para obtener esos recursos irá en aumento a medida que haya que acudir a yacimientos más profundos y remotos. Además, más de la mitad de esos recursos se ubican en tan sólo tres países: Rusia, Irán y Qatar [4], lo que puede generar inseguridad en el suministro. Por otra parte, siendo el gas natural un combustible fósil, seguirían emitiéndose gases de efecto invernadero. En este escenario, aparecen tres alternativas [8]:

- Empleo de combustibles fósiles junto con el secuestro del CO₂ generado
- Mayor participación de energía nuclear
- Empleo de energías renovables.

Las dos primeras alternativas no consiguen acabar con el problema de seguridad energética, dado que, al igual que los combustibles fósiles, los yacimientos de uranio se encuentran localizados en unas zonas determinadas del planeta (Fig. 1.3) [9].

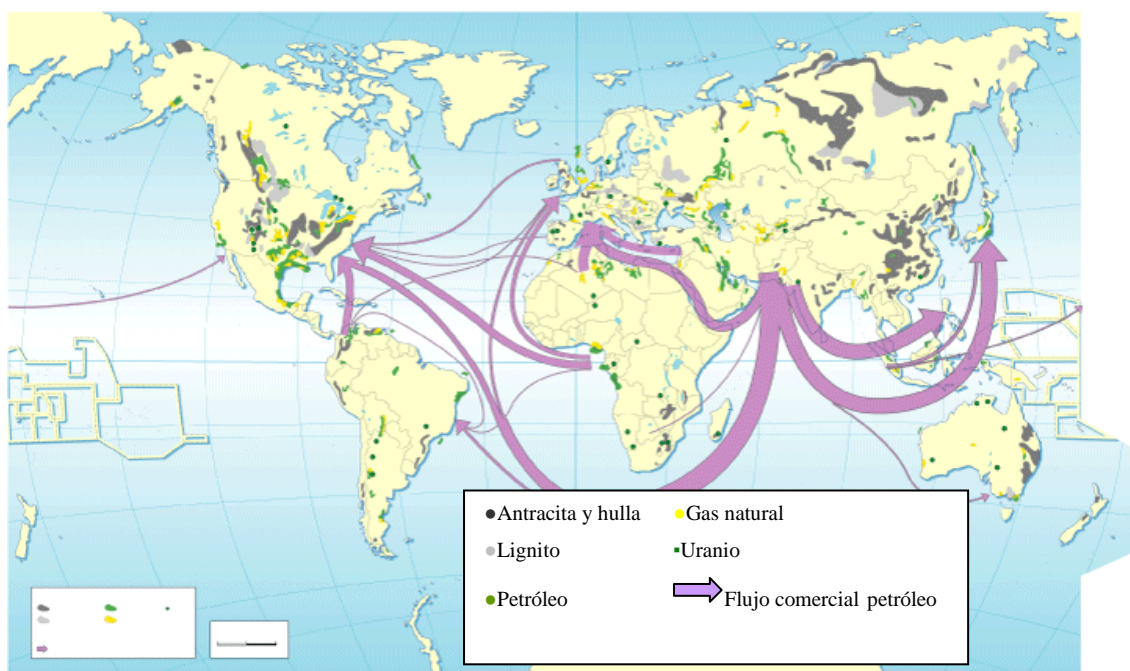


Fig. 1.3. Distribución mundial de yacimientos de petróleo, antracita, hulla, lignito, gas natural y uranio, además de los principales flujos comerciales de petróleo [9]

El empleo de la energía nuclear presenta también el inconveniente de los residuos nucleares producidos, cuya gestión a gran escala no es viable [8]. Como se observó en 2011, tras el tsunami en Japón, cualquier accidente en estas instalaciones puede ser catastrófico.

Por tanto, actualmente parece que la opción más prometedora es el empleo de energías renovables. Además de tratarse de energías distribuidas por todo el planeta (Fig. 1.4) [10] y de ser no finitas, estas tecnologías permitirían cumplir el acuerdo de Copenhague para reducir las emisiones de gases invernadero y así limitar el aumento de la temperatura global a 2 °C [5].

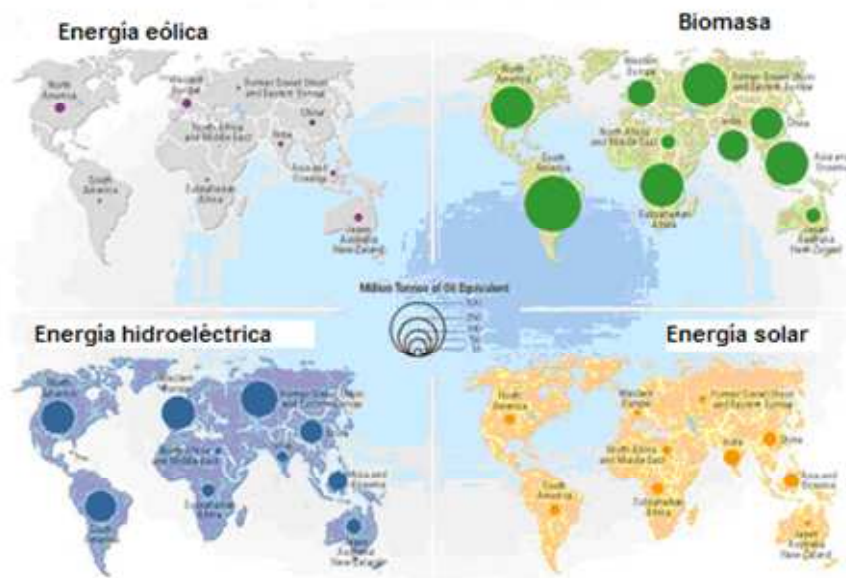


Fig. 1.4. Distribución mundial de las principales fuentes renovables [10].

Con intención de regular una política energética más responsable, en 2009 se aprobó la Directiva 2009/28/CE del Parlamento europeo y del Consejo [11], donde se estableció que el control del consumo de energía en Europa y la mayor utilización de la energía procedente de fuentes renovables, junto con el ahorro energético y una mayor eficiencia energética, constituían una parte importante de las medidas necesarias para reducir las emisiones de gases de efecto invernadero. Con este fin, establecieron un objetivo del 20% para la cuota global de energía procedente de fuentes renovables.

1.1.2.1 Situación en España

Según el Plan de Acción Nacional de Energías Renovables (PANER 2011-2020), España consume más energía que la media de los países europeos, tiene una fuerte dependencia energética y emite elevadas cantidades de gases de efecto invernadero. Por ello, la promoción del ahorro y la eficiencia energética, junto con el desarrollo de las energías renovables constituyen una apuesta prioritaria de su política energética. Durante 2009, las tecnologías renovables supusieron alrededor del 24,7% de la generación eléctrica, representando un 12,2% de la energía final bruta consumida en España [12]. La distribución de las energías renovables por sector se presenta en la Fig. 1.5.

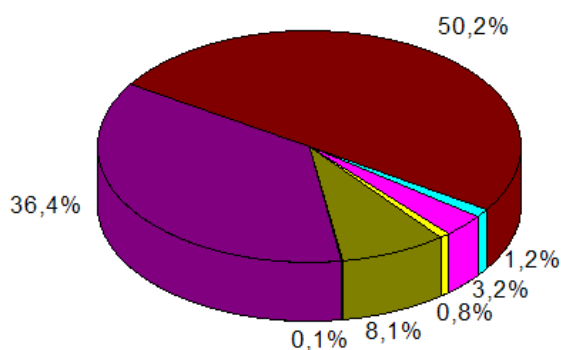


Fig. 1.5. Producción eléctrica según fuentes renovables. Fuentes: MITyC/IDAE

1.2 Biogás

El biogás es un gas combustible que se genera en medios naturales o en dispositivos específicos, por las reacciones de biodegradación de la materia orgánica, mediante la acción de microorganismos (bacterias metanogénicas, etc), en ausencia de oxígeno, es decir, ambiente anaeróbico.

Dentro de todas las energías renovables, el empleo del biogás está siendo uno de los más desarrollados, puesto que es el producto de una tecnología de transformación de la biomasa secundaria que permite reducir drásticamente la carga orgánica de los residuos. Presenta un gran potencial dado que la biomasa representa dos tercios de las energías renovables en Europa [13,14]. El Plan de Acción Nacional de Energías Renovables 2011-2020 establece medidas específicas para cada sector de energía renovable: para los sectores de la biomasa, biogás y residuos se pretende disminuir las altas tasas de vertido actuales y aumentar su valorización energética, además de crear un mercado de combustibles producidos a partir de residuos [12].

La asociación Europea AEBIOM (European Biomass Association) ha estimado que el biogás de digestor puede llegar a producir entre el 2 y el 4 % de la energía primaria consumida en Europa, por lo que recomienda que hasta 2020 se utilice para la producción de biogás un 35 % de los purines, un 40 % de los residuos orgánicos disponibles, así como los lodos de depuradoras de agua residual. Si estas materias primas se suplementan con cultivos energéticos producidos en el 5 % de las tierras cultivables, el biogás podría contribuir entre un 2% y un 3% a la producción de energía eléctrica, entre un 1% y un 2% al combustible para transporte, y en un 1% al suministro de energía térmica.

Otra ventaja de la revalorización del biogás es que, en el proceso de fermentación anaeróbica, también se genera un digestato rico en nutrientes (N, P, K, Ca, etc.) y materia orgánica, con un menor índice de olores y cuyo destino fundamental es el uso agrícola como abono órgano-mineral de los cultivos [15].

1.2.1 Antecedentes históricos

En la Tabla 1.1 se muestran algunos de los hitos más importantes sobre el estudio y el empleo de biogás, donde destacan su temprano descubrimiento (1630), las primeras aplicaciones a finales del siglo XIX, su creciente estudio por la escasez de combustible a finales de la II Guerra Mundial, el posterior abandono debido a la abundancia de petróleo (1955) y, por último, el creciente interés hasta la actualidad tras la crisis del petróleo.

Tabla 1.1. Cronograma histórico acerca del biogás [16,17,18, 19,20].

Fecha	Acontecimiento
1630	Van Helmont detecta un gas inflamable que se produce a partir de materia orgánica en descomposición.
1776	Alessandron Volta concluye que existe una relación directa entre la cantidad de gas producido y la cantidad de materia orgánica en descomposición.
1804	John Dalton relaciona este gas con metano.
1888	Gayon obtiene biogas al mezclar estiércol y agua a una temperatura de 35 °C.
1896	El biogas obtenido a partir de aguas residuales se usa para el alumbrado de una calle en Exeter (Inglaterra).
1900	Se construye una planta de biogás a partir de desechos humanos en Matunga (India).
1906	Soehngen descubre la formación de metano a partir de hidrógeno y dióxido de carbono. Imhoff empieza a construir en Ruhr (Alemania) digestores anaerobios de tratamiento de aguas residuales.
1930-1939	Buswell identifica las bacterias formadoras de metano y las condiciones que favorecen su formación.
1932	La primera empresa china de biogás abre sus puertas en Shanghai, con filiales a lo largo del Río Yangtze y en las provincias del Sur.
1940	Diversas plantas municipales de tratamiento de aguas residuales en Estados Unidos emplean digestión anaerobia como parte del tratamiento de los desechos. Utilizan el metano producido para generar electricidad.
Finales 2ª Guerra Mundial	Alemania y las áreas ocupadas por los nazis sufren la escasez de combustible. Lo solucionan generando metano a partir de estiércol.
1950	La primera planta de biogás a gran escala es inaugurada en Celle (Alemania). Barker descubre las bacterias formadoras de metano: <i>Methanosarcina</i> y <i>Formicicum methanobacterium</i> .
1955	La importancia del biogás se ve reducida por dejar de ser rentable debido a la abundancia de petróleo.
1970	La demanda de biogás aumenta debido a la crisis del petróleo.
1973-1975	14000 plantas de biogás instaladas en India.
1975	China comienza a implantar de forma masiva plantas de biogás con el eslogan "biogás para cada hogar".
1979	Se funda el Instituto de Investigación de Biogás de Chengdu (BIOMA) en China con objeto de difundir este <i>know-how</i> incluso a escala internacional.
1991	En Alemania, los agricultores que producen electricidad a partir de sus desechos, reciben un pago por kWh producido y entregado a las empresas de distribución, lo que aumenta la construcción de biodigestores.
2003	Se construyen en China 8 millones de digestores a pequeña escala, de un tamaño típico entre 8 y 10 m ³
2005	En China, en torno al 10% de la población rural produce 5.500 millones de m ³ /año de biogás en 15 millones de instalaciones.
2006	En China existen más de 18 millones de digestores de biogas en las zonas rurales, estimándose el potencial en 145 billones de metros cúbicos. En India hay aproximadamente 5 millones de plantas de biogás de pequeña escala en operación.
2007	3700 plantas de biogás en operación en Alemania.
2009	En Italia empieza a incentivarse por cada kilovatio producido en planta de biogás, 0,28 euros, siempre y cuando tengan una potencia inferior al megavatio.

1.2.2 Composición y proceso de obtención del biogás

El biogás se compone fundamentalmente de metano y dióxido de carbono entre otros componentes, como muestra la Tabla 1.2 [21].

Tabla 1.2. Composición típica del biogás

Componente	%
CH ₄	55-75
CO ₂	25-45
N ₂	25-45
H ₂ S	0,1-0,5
H ₂	0-3
CO	0-0,3
Otros: Cl, F, NH ₃ , O ₂ , siloxanos...	trazas

Su alto contenido en metano le confiere un poder calorífico algo mayor que la mitad del poder calorífico del gas natural. Un biogás con un contenido en metano del 60% tiene un poder calorífico de unas 5.500 kcal/Nm³ (6,4 kWh/Nm³). Es decir, salvo por el contenido en H₂S, es un combustible muy conveniente. Si el biogás producido por diferentes fuentes se considera un producto secundario del que hay que deshacerse, la eliminación de CH₄ es importante dado que es 21 veces más activo frente al calentamiento global que el CO₂ (incluyendo los efectos directos e indirectos debidos a la producción de ozono y de vapor de agua estratosférico) [22].

El proceso controlado de digestión anaerobia es uno de los más idóneos para la reducción de emisiones de gases de efecto invernadero, el aprovechamiento energético de los residuos orgánicos y el mantenimiento y mejora del valor fertilizante de los productos tratados.

Las etapas de las que se compone la digestión anaerobia son: hidrólisis, acidogénesis y metanogénesis, tal como muestra la Fig. 1.6 [23].

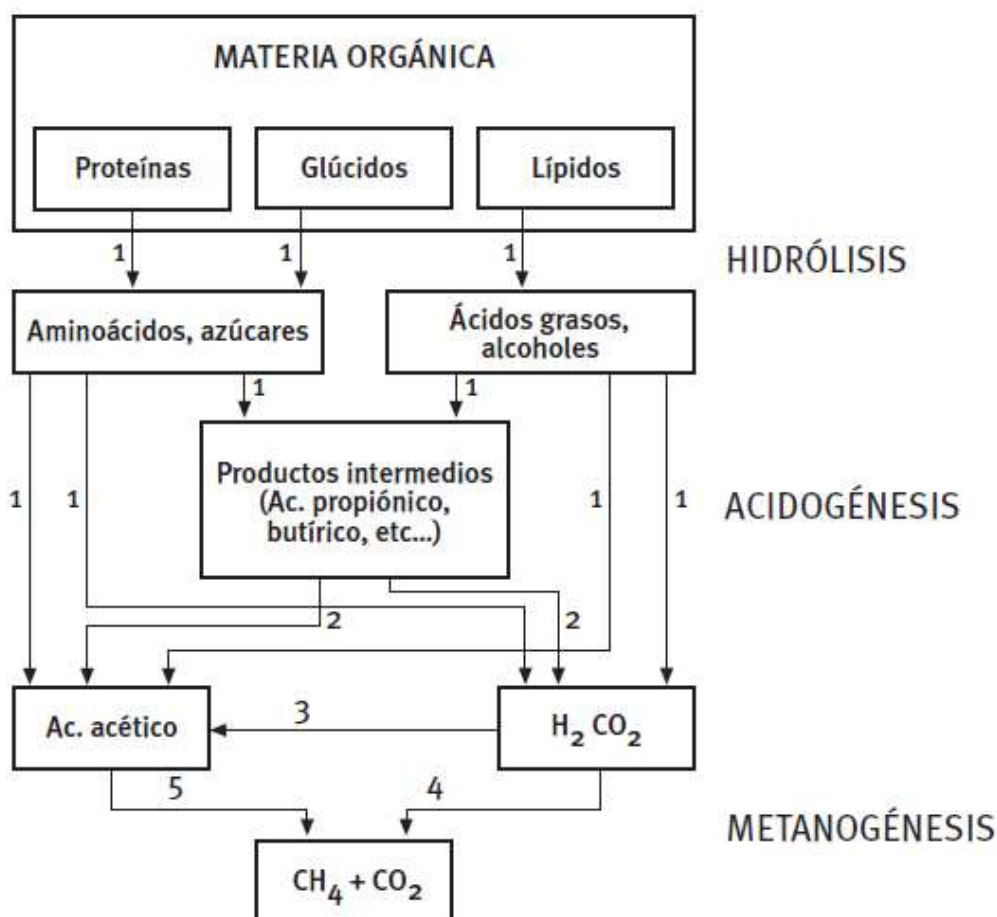


Fig. 1.6. Fases de la fermentación anaerobia y poblaciones de microorganismos: 1) Bacterias hidrolíticas-acidogénicas; 2) Bacterias acetogénicas; 3) Bacterias homoacetogénicas; 4) Bacterias metanogénicas hidrogenófilas; 5) Bacterias metanogénicas acetoclásticas.

Dependiendo del sustrato orgánico del que proceda y de las características de las instalaciones de generación-captación del biogás, se puede agrupar en los siguientes tipos [15]:

- Biogás de vertedero: Su aprovechamiento se produce una vez sellados los vertederos de residuos sólidos urbanos (RSU) y, en función de su composición, pueden presentar impurezas de siloxanos, compuestos fluorados y clorados.
- Biogás de digestores: Dentro de este tipo se pueden diferenciar tres subgrupos, dependiendo del origen de los sustratos a digerir:
 - o *Biogás de depuradoras urbanas* que se genera a partir de la digestión anaeróbica de los fangos primarios de las plantas de tratamiento de aguas residuales urbanas.
 - o *Biogás FORSU* (Fracción Orgánica de Residuos Sólidos Urbanos), cuando la fracción orgánica procede de residuos sólidos urbanos (RSU).
 - o *Biogás Agroindustrial*, si se digieren subproductos y residuos de los sectores agrícola o ganadero.

En España, la producción total de subproductos agroindustriales susceptibles de ser utilizados en la producción de biogás de digestión alcanza la cifra de 78,87 millones de toneladas por

año, de las que el 94,09 % corresponde a estiércoles y purines, el 0,15 % a harinas SANDACH (subproductos de origen animal no destinados al consumo humano) y el 5,76 % a diferentes tipos de residuos vegetales y de la industria agroalimentaria. Esto supone que el potencial de generación de biogás agroindustrial en España es de 1930 millones de m³/año [15]. Además, la digestión del 30% de los 78,87 millones de toneladas por año de subproductos agroindustriales supondría un ahorro de 68 millones de euros anuales en la compra de derechos de emisión para el cumplimiento del Protocolo de Kyoto, ya que se reducirían las emisiones de gases de efecto invernadero.

1.2.3 Aplicaciones

El biogás producido en procesos de digestión anaerobia puede tener los siguientes usos directos:

- En una caldera para generación de calor o electricidad.
- En motores o turbinas para generar electricidad.
- En pilas de combustible para generación de electricidad y calor.
- En una red de transporte de gas natural. Cuando el biogás se inyecta en las redes de gas natural recibe el nombre de biometano (biogás con más del 97% de su contenido en metano).
- Para la síntesis de productos de elevado valor añadido como es el metanol, el gas natural licuado o hidrógeno.
- Combustible de automoción: desde hace varios años, existen vehículos que funcionan con gas natural. Se estima que los vehículos que utilizan este tipo de combustible emiten un 20% menos de CO₂ que los que funcionan con gasolina o gasóleo [15].

Para cualquiera de sus aplicaciones, el biogás debe ser depurado previamente, dado que los posibles contaminantes presentes en él pueden tener diversas consecuencias sobre el proceso. En la Tabla 1.3 se muestran los posibles contaminantes presentes y los efectos que pueden causar.

Tabla 1.3. Sustancias contaminantes presentes en el biogás y efectos (Fuente: IDAE).

SUSTANCIA	EFEECTO
H ₂ S	Corrosión Toxicidad Formación de ácido sulfúrico
H ₂ O	Formación de condensados Formación de soluciones ácidas
CO ₂	Reducción de poder calorífico Partículas decantación, obturación
NH ₃	Formación de óxidos de nitrógeno durante la combustión
Siloxanos	Corrosión

Los requerimientos en cuanto al refinado son mayores cuando se utiliza como combustible de vehículos, se inyecta en la red de gas natural o se utilizan en pilas de combustible, como queda reseñado esquemáticamente en la Fig. 1.7.

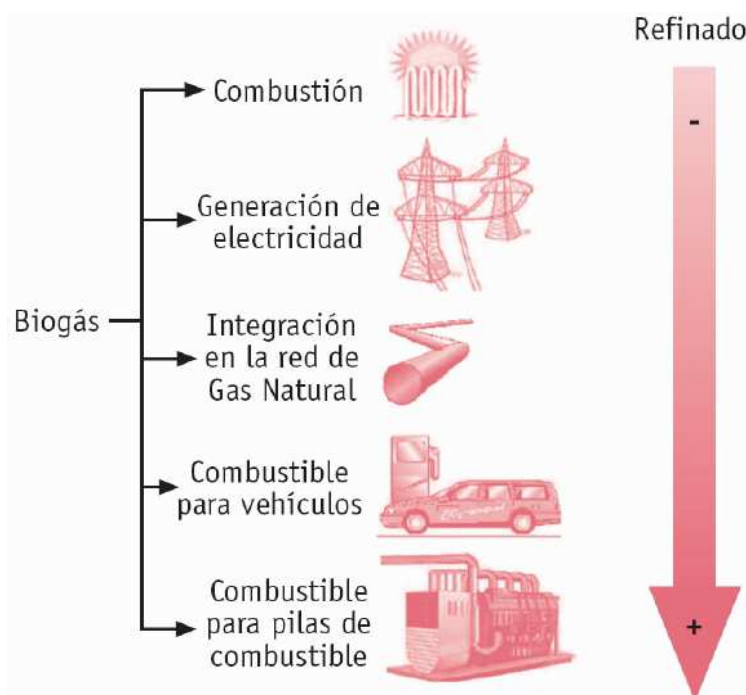


Fig. 1.7. Grado de depuración en función de la aplicación final de uso del biogás.

El rango de potencias, coste de instalación, operación y mantenimiento, y la eficiencia sobre el poder calorífico inferior de cada aplicación se muestra en la Tabla 1.4 [23]. Puede observarse que las pilas de combustible son las que mayor potencia y mayor eficiencia pueden aportar. Sin embargo, el coste de instalación es superior al de todos los demás.

Tabla 1.4. Tecnologías empleadas para la valorización del biogás: Rango de potencias, coste de instalación, operación y mantenimiento, y eficiencia sobre el poder calorífico inferior

Tecnología	MCI ¹	Microturbina	Turbina de gas	Stirling ²	Pilas de combustible
Tamaño (MW)	0,03 a 6	0,001 a 0,4	0,5 a 30	0,0250 a 0,055	0,1 a 3
Coste de instalación (€/MW)	560.000 a 965.000	950.000 a 1.350.000	325.000 a 725.000	900.000 a 1.600.000	3.200.000 a 4.000.000
Costes de O&M (€/MWh)	6,2 a 16	6,4 a 12	3,2 a 8	4 a 6,4	1,5 a 12,3
Eficiencia sobre PCI (%)	30 a 42	14 a 30	21 a 40	30	26 a 50

¹Motores de combustión interna alternativos

²Motores basados en la obtención de energía a partir de ciclos de compresión-expansión de gas

El biogás también puede tener un uso indirecto, obteniéndose hidrógeno para finalmente alimentar una pila de combustible de baja temperatura, obtener gas de síntesis para su

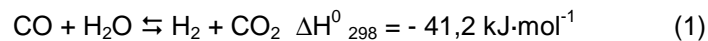
posterior empleo en obtención de hidrocarburos, alcoholes, etc, o sencillamente como producto de valor añadido para alimentar diversas aplicaciones.

La mayoría de las aplicaciones expuestas anteriormente son únicamente viables para sistemas estacionarios, por las elevadas temperaturas requeridas. Si la aplicación final es móvil, habría dos alternativas: el empleo directo del biogás purificado en un motor de combustión interna o su transformación en hidrógeno para alimentar una pila de combustible.

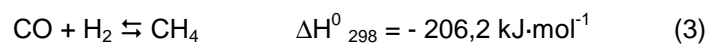
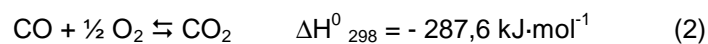
Las pilas de combustible son sistemas basados en la oxidación electroquímica de un combustible, convirtiendo la energía química en energía eléctrica. Su utilización tiene la ventaja de ser un sistema de conversión de energía eficiente y limpia, dado que evita los contaminantes derivados de la combustión y mejora la eficiencia eléctrica al poder almacenarse y al no estar sometida al ciclo de Carnot, como es el caso de la combustión interna.

Si la aplicación deseada del biogás es la de producción de hidrógeno para la posterior alimentación de una pila de combustible de baja temperatura (PEMFC), tras el reformado es necesario disminuir el CO formado hasta niveles inferiores a las 50 ppm. Esta purificación habitualmente se lleva a cabo en dos etapas:

1) Conversión mayoritaria de CO a CO₂ mediante la reacción de desplazamiento del gas de agua (*Water-Gas-Shift*, WGS) (1).



2) Eliminación de CO a nivel de trazas mediante procesos como la oxidación selectiva de CO (COPROX) (2), metanación (3) o sistemas de adsorción por cambios de presión (PSA).



En la Fig. 1.8 se muestra un esquema de un procesador de biogás y su aplicación a pilas de combustible tipo PEMFC.



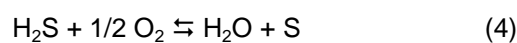
Fig. 1.8. Procesado indirecto de biogás

1.3 Procesado de biogás

1.3.1 Acondicionamiento del biogás

La etapa de acondicionamiento del biogás tiene por objeto la eliminación de sus impurezas, fundamentalmente de H_2S . Los compuestos de azufre son potentes agentes de envenenamiento de los catalizadores; por ejemplo, concentraciones de 0,2 mg de azufre por m^2 en catalizadores de níquel podrían conducir a la desactivación completa de éste [24]. Adicionalmente, se ajusta el contenido de humedad del biogás y se hace circular por un sistema de filtros con el fin de eliminar partículas sólidas que hayan podido quedar retenidas. Los métodos de desulfuración más empleados son:

- Adsorción sobre carbones activos impregnados de KOH o KI que operan a temperatura ambiente y presión atmosférica, y convierten el H_2S en azufre elemental y agua mediante la reacción de Claus (4):



- Absorción sobre una disolución de una sal alcalina o una sal de hierro.
- Biofiltros, *bioscrubbers* y *biotrickling filters*, donde se produce la degradación de H_2S hasta azufre elemental o sulfato mediante la acción de microorganismos. Son alternativas de menor coste y elevada eficiencia [25].
- PSA, la cual presenta ventajas como bajos requerimientos energéticos y de capital [26].

Posteriormente se emplean unidades adicionales para la eliminación de elementos minoritarios indeseables, como hidrocarburos halogenados, amonio y siloxanos. La mayoría son agentes corrosivos o capaces de reaccionar con determinados componentes de los motores de combustión interna o de las pilas de combustible conduciendo a su deterioro.

1.3.2 Procesado catalítico del biogás

Como se mostró anteriormente, para aplicaciones móviles, el biogás tiene que ser transformado en gas de síntesis (H_2 , CO , CO_2) y posteriormente purificado para la obtención de hidrógeno que alimentará a una pila de combustible. Si el objetivo final del biogás es la síntesis de productos orgánicos, este gas de síntesis sería utilizado directamente. Las reacciones capaces de transformar el metano en gas de síntesis son de cinética lenta. Por ello es necesario un catalizador que acelere la reacción. Estas reacciones se denominan de reformado y existen diversos tipos que se detallan a continuación.

1.3.2.1 Reformado con vapor

Desde principios del siglo pasado existe un interés comercial en la reacción de reformado de hidrocarburos con vapor de agua *Steam Reforming* (SR). La primera unidad de reformado tenía como aplicación la transformación de hidrocarburos ligeros a presión atmosférica [27]. La reacción de reformado de metano con vapor de agua (5), es una reacción altamente endotérmica. Las ventajas que presenta son:

- Se obtienen elevadas relaciones H_2/CO .
- Está favorecida a bajas presiones
- Se conocen muchos datos acerca del proceso, puesto que se lleva a cabo a escala industrial desde los años 30 del siglo pasado.

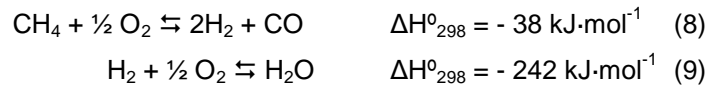
Sin embargo, es necesario eliminar el CO_2 presente en la corriente de biogás y alimentar una corriente de H_2O vaporizada, lo que supone un coste importante [21]. Además, suele trabajarse en un exceso de H_2O para evitar la formación de carbono por la reacción de descomposición de metano (6) o por la denominada reacción de Boudouard (7), y favorecer la reacción hacia la formación de H_2 (5). Suele trabajarse a relaciones *steam/carbon* (S/C) de 2,5-3.



1.3.2.2 Oxidación parcial de CH_4

Una de las alternativas al reformado con vapor es la oxidación parcial con O_2 que también empezó a estudiarse en los años 30. Las ventajas de la oxidación parcial de metano (8) son una cinética rápida y su exotermicidad. Sin embargo, nuevamente es necesario eliminar el CO_2 presente en la corriente de biogás, requiriendo también una corriente de O_2 puro, lo que contribuye al encarecimiento del proceso. Además, si se emplean relaciones CH_4/O_2 1:1, se producen grandes cantidades de depósitos carbonosos sobre la superficie del catalizador. El exceso de O_2 o el incremento de la temperatura reducen la desactivación por deposición de

carbono, pero con un considerable aumento de peligro de explosión de la mezcla y una disminución de la selectividad hacia los productos deseados, ya que junto a esta reacción puede producirse la oxidación de H₂ (9) disminuyendo la eficiencia del proceso [28].



1.3.2.3 Reformado autotérmico

El reformado autotérmico es una combinación del reformado con vapor (5) y la oxidación parcial de CH₄ (8), siendo el proceso global exotérmico. El consumo energético se reduce respecto al de reformado con vapor, ya que la oxidación de parte del metano aporta el calor necesario para la reacción de reformado. Además, la cantidad de O₂ necesaria es menor que en la oxidación parcial, por lo que el coste del proceso disminuye. Debido a las condiciones severas sobre las que deben trabajar los catalizadores, éstos deben tener buena resistencia mecánica, térmica y a elevadas presiones parciales de vapor de agua. El principal inconveniente es la necesidad de purificar los gases, lo que reduce la eficiencia total y añade costes significativos al proceso. Además, la oxidación de H₂ (9) puede producirse como reacción secundaria, disminuyendo también la eficiencia total del proceso [29].

1.3.2.4 Reformado seco

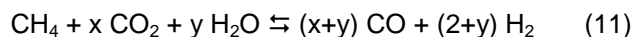
El reformado de metano con CO₂ (10), comúnmente denominado reformado seco, presenta la ventaja de que no es necesario separar la corriente de CO₂ presente en la corriente de biogás, ni alimentar O₂ o H₂O, que, además de suponer un mayor coste, podría suponer un problema en zonas donde hay escasez de esta materia prima [30]. Sin embargo, su mayor desventaja es la formación de carbono por la participación de las reacciones secundarias mencionadas anteriormente (6) y (7). El inconveniente de estas reacciones es que el carbono se deposita sobre el catalizador bloqueando los centros activos y, en la mayoría de los casos, paralizando el proceso por aumento de presión debido a taponamiento.



1.3.2.5 Reformado combinado

Este reformado es una combinación del reformado con vapor y el reformado con CO₂ (11). Pretende minimizar la formación de carbono producida en mayor medida en el reformado seco mediante la adición de H₂O. Sin embargo, CO₂ y H₂O pueden competir, dependiendo del diseño del catalizador, en la adsorción en el mismo tipo de centros activos, produciéndose la desactivación del catalizador [31]. Además, es necesario alimentar una corriente de vapor de

agua, dado que el biogás sólo contiene agua de saturación, es decir, aproximadamente un 0,08 %.



1.4 Reformado seco

1.4.1 Antecedentes y perspectivas

Como se mencionó anteriormente, el estudio de la reacción de reformado seco ha cobrado especial interés gracias al mayor rendimiento energético que se obtiene frente a otro tipo de reformado. En la Fig. 1.9 se resumen las ventajas y los inconvenientes que presenta.

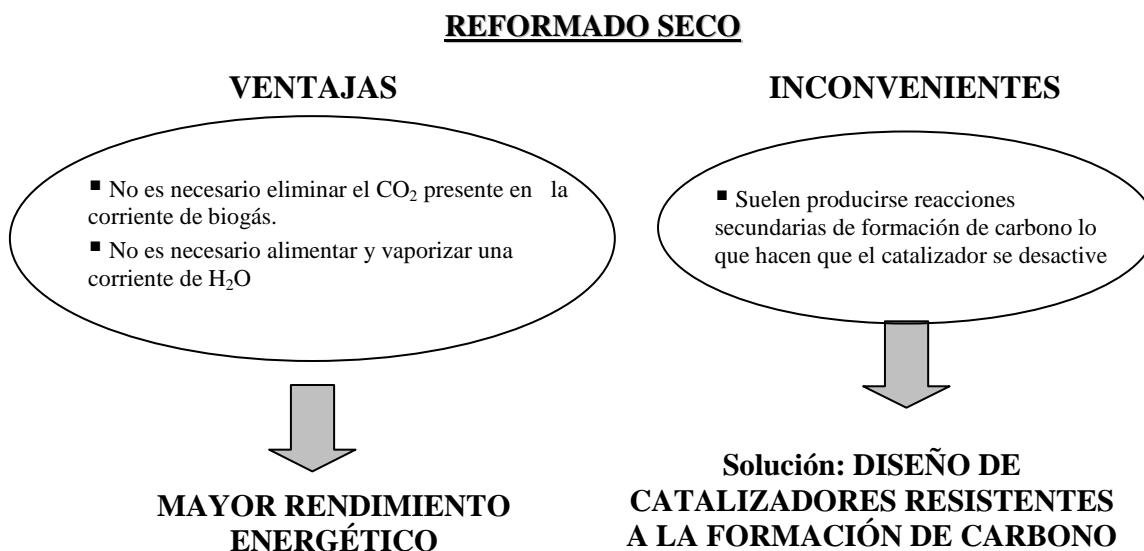


Fig. 1.9. Ventajas e inconvenientes del reformado seco de metano.

A pesar de las ventajas que posee el reformado con CO₂, sólo existen dos procesos industriales que incorporan esta reacción: el proceso SPARG, empleado para la obtención de gas de síntesis, y el proceso Calcor, empleado para la obtención de CO de elevada pureza.

El principal inconveniente por el que el reformado seco de metano no se ha implementado a nivel industrial es que no existen catalizadores comerciales efectivos. Los catalizadores convencionales se desactivan a causa de los depósitos carbonosos, y se envenenan con azufre y otras impurezas presentes en la alimentación. Para evitar la formación de depósitos de carbono, deberían emplearse temperaturas superiores a 750 °C y relaciones CH₄/CO₂ mayores que la unidad. Sin embargo, desde un punto de vista industrial, para reducir costes, es deseable operar a temperaturas inferiores y con ratios CH₄/CO₂ próximos a la unidad

[30,32,28]. Por ello, muchos de los estudios de la reacción de reformado con CO₂ se centran en el desarrollo de nuevos catalizadores que inhiban la formación de depósitos carbonosos dentro del rango de operación donde la formación de carbono es favorable.

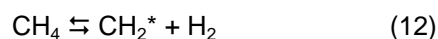
El proceso SPARG solventó este problema utilizando catalizadores de níquel pasivados con azufre. De este modo, los sitios metálicos responsables de la acumulación de carbono son bloqueados, y aunque la actividad del catalizador disminuye, siguen existiendo suficientes sitios activos para catalizar el proceso de reformado. Este proceso fue implementado por Sterling Chemicals Inc. a finales de 1980, para la producción de gas de síntesis con baja relación H₂/CO [33]. El problema de este proceso es que son necesarias elevadas cargas de catalizador y requiere reemplazarlas periódicamente.

El proceso Calcor fue implementado por Caloric, para la obtención de CO mediante reformado de CH₄ con CO₂. La utilización de membranas selectivas permite separar el CO del resto de los componentes de la mezcla resultante (H₂, CO₂, CH₄ y CO) [34]. La principal ventaja de este proceso es que se obtiene CO de alta pureza con un coste económico inferior al del proceso de reformado convencional con vapor de agua. Este proceso minimiza la formación de carbono mediante la combinación de diferentes catalizadores dispuestos en unas determinadas orientaciones. Al igual que el proceso SPARG, esta tecnología es cara, debido a la necesidad de disponer de altas cargas de catalizadores y de tener que cambiarlos periódicamente.

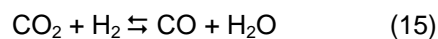
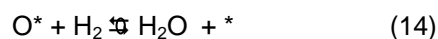
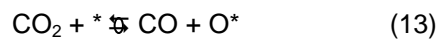
1.4.1.1 Mecanismo de reacción de la reacción de reformado seco de metano

Existen numerosos estudios sobre el mecanismo de reacción sin que haya un único mecanismo aceptado. Los primeros en proponer un mecanismo fueron Brodov y Apel'baum [35], y posteriormente Nakamura [36], que comprendía los siguientes pasos:

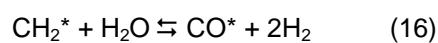
- Adsorción disociativa de CH₄ sobre centros activos originando especies CH₂ e H₂, siendo ésta la etapa limitante (12).



- Reacción de *water-gas-shift* inversa (RWGS) (15) que puede descomponerse en dos reacciones en estado transitorio (13) y (14).



- Formación de hidrógeno y monóxido de carbono (16) y (17).

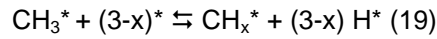
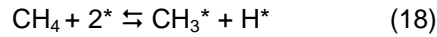


* denota sitios superficiales activos

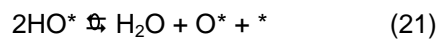
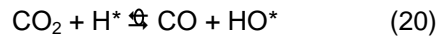
↔ denota reacción en cuasi-equilibrio.

Erdohelyi y colaboradores [37,38] y Rostrup-Nielsen [39] realizaron algunas modificaciones sobre el modelo anterior; éstas consistían en:

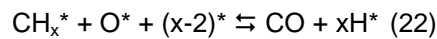
- Formación de especies CH_x^* en la superficie del catalizador en vez de CH_2^* (18) y (19).



- La disociación de CO_2 está promovida por el H adsorbido (H^*) (20) y (21).

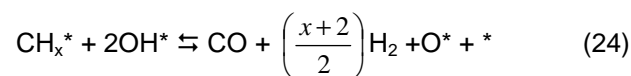


- El oxidante de las especies carbonosas (CH_x) no es H_2O (g), sino O adsorbido (O^*) (22) y (23).



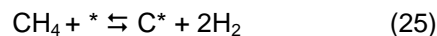
Wang y Au [40,41] concluyeron, a partir de experimentos de intercambio isotópico, que la descomposición de CH_4 es la etapa limitante, y que la disociación de CO_2 se produce antes que la oxidación de CH_x^* . Sin embargo, Osaki [42] determinó que la reacción de oxidación de CH_x^* también es etapa limitante.

Walter [43] identificó los intermediarios de reacción mediante la técnica DRIFTS (*diffuse reflectance infrared Fourier transform spectroscopy*), determinando que son grupos OH^* los intermediarios de reacción que oxidan las especies CH_x^* . Shustorovich y Bell [44] también llegaron a la misma conclusión calculando las barreras de activación de OH^* y O^* , observando una diferencia de $6 \text{ Kcal}\cdot\text{mol}^{-1}$ a favor de los grupos OH^* . Esta etapa de la reacción quedaría:

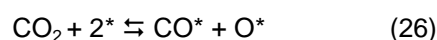


Mark y Maier [45] y Lercher [46], por su parte, propusieron algunas modificaciones como:

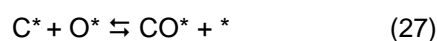
- El CH_4 se descompone para formar C^* , en vez de especies CH_x^* , según la reacción (25).



- El CO_2 se descompone sin promoción por parte de H^* (26)



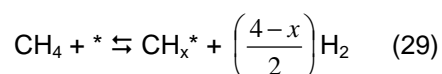
- El C^* se oxida mediante O^* y no OH^* (27) y (28)



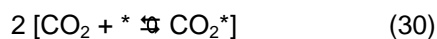
Observaron que, cuando realizaban experimentos de adsorción de CH₄ en pulsos, la especie detectada era C*. Sin embargo, cuando el experimento se realizaba en estado transitorio, se detectaban especies CH*. Osaki y colaboradores [42] calcularon los TOFs (*turn over frequency*) de reformado de CH₄ con CO₂ y del CO₂ reaccionando con los depósitos carbonosos superficiales resultantes de la descomposición de CH₄, y observaron que éstos eran mucho menores, por lo que invalidaría este mecanismo.

Tras la revisión bibliográfica de todos los anteriores modelos y sus propios resultados analíticos, Bradford y Vannice [30] concluyeron que el modelo más consistente sería:

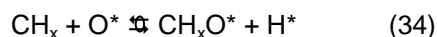
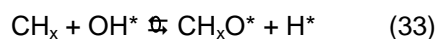
- Disociación reversible de CH₄ formando las especies CH_x y H₂ (29), no promovida por O*



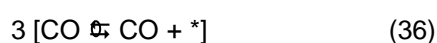
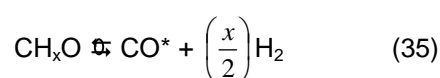
- Adsorción no disociativa de CO₂ sobre el soporte (30), seguida por su disociación promovida por H en la interfase metal–soporte (31) y (32). Postularon que la adsorción de CO₂ se produce en forma de carbonatos.



- Oxidación de CH_x con OH* (u O*) formando CH_xO en la interfase metal–soporte (33) y (34)



- Descomposición de CH_xO (35) y (36)



siendo las etapas limitantes las descomposiciones de CH₄ y CH_xO.

Establecieron que la descomposición de metano depende del orbital HOMO (*Highest occupied molecular orbital*), del orbital LUMO (*lowest unoccupied molecular orbital*) y de la estructura geométrica de la superficie del metal, siendo, por tanto, la reacción muy sensible a la estructura del catalizador. La disociación de CH₄ conduce a la formación de las especies CH_x, donde x depende tanto del metal como del soporte. Además, la interacción de las especies CH_x con el oxígeno superficial o los grupos hidroxilos del soporte puede conducir tanto a la formación de CO como a la formación de depósitos de carbono inactivo. La quimisorción y disociación de CO₂ sobre el metal está dominada por la transferencia electrónica, siendo necesaria la formación del precursor aniónico CO₂⁻. Esta activación de CO₂ también es sensible a la estructura del catalizador [47,48].

Efstathiou y colaboradores [49] y Wei e Iglesia [50] propusieron mecanismos similares. Maestri y colaboradores [51] publicaron que la oxidación del carbono superficial se realiza a través de grupos hidroxilos adsorbidos que se generan a partir del H₂ y CO₂ adsorbido disociativamente. Wang y colaboradores [28] establecieron que la descomposición de metano promovía la disociación de CO₂ a través del H generado. Sin embargo, concluyeron que la cinética del reformado de CH₄ con CO₂ depende del tipo de catalizador y de la temperatura de reacción. Finalmente, Donazzi y colaboradores [52] simplificaron el esquema del mecanismo, explicando que se compone de la suma de la reacción de reformado con vapor de agua (CH₄ + H₂O ⇌ 3H₂ + CO) y reacción de *water-gas-shift* inversa (CO₂ + H₂ ⇌ CO + H₂O).

1.4.1.2 Formación de depósitos carbonosos

El principal inconveniente de la reacción de reformado seco de metano es la formación de depósitos carbonosos. Estos depósitos pueden formarse por la reacción de descomposición de metano (6), que al ser endotérmica está favorecida a elevadas temperaturas, y la de Boudouard o desproporción de CO (7), que por ser exotérmica está favorecida a bajas temperaturas. Bradford y Vannice [53] observaron que los catalizadores que muestran interacciones débiles con CO forman menos carbono debido a que se inhibe la reacción de desproporción de CO.

Otras reacciones secundarias que pueden producirse son la reacción de *water-gas-shift* inversa (RWGS) (37) y la de gasificación de coque por reacción con vapor de agua (38).



Teóricamente, la reacción de RWGS no es deseable, puesto que consume hidrógeno producido en la reacción de reformado, disminuyendo así la selectividad a hidrógeno; pero también puede reaccionar con el carbono producido en las reacciones (6) y (7), en cuyo caso aumentaría la estabilidad del catalizador.

Hay diversos factores que influyen sobre la formación de estos depósitos carbonosos, como son la temperatura, la presión y la composición de la alimentación.

1.4.1.3 Influencia de la temperatura

Según cálculos teóricos [54] y resultados experimentales [55], la deposición de carbono durante la reacción de reformado disminuye al aumentar la temperatura, lo que sugiere que es la desproporción de CO la mayor responsable de la formación de estos depósitos, culpables de la desactivación del catalizador. Minimizando la energía libre de Gibbs ($\Delta G^0 = 0$), se pueden establecer las temperaturas a las que las reacciones (6), (7) y (10) están favorecidas. La reacción de reformado seco (10) es termodinámicamente viable a partir de 640 °C. En el intervalo de temperaturas entre 557 y 700 °C, la formación de carbono está favorecida tanto por la reacción de Boudouard (7), como por la descomposición de CH₄ (6). A partir de 820 °C, la reacción de Boudouard no está favorecida [28].

Desde el punto de vista industrial, interesa trabajar a la menor temperatura posible, dado que disminuye considerablemente el coste de operación. Además, a elevadas temperaturas la formación de carburos metálicos empieza a ser viable, hecho que podría disminuir la estabilidad del catalizador.

1.4.1.4 Influencia de la relación CH₄/CO₂ y de la presión

Cálculos termodinámicos indicaron que, cuanto mayor es la relación CO₂/CH₄, menor puede ser la temperatura de trabajo necesaria (Fig. 1.10). También se detectó que el aumento de presión requiere mayores temperaturas de reacción para minimizar la formación de carbono [56].

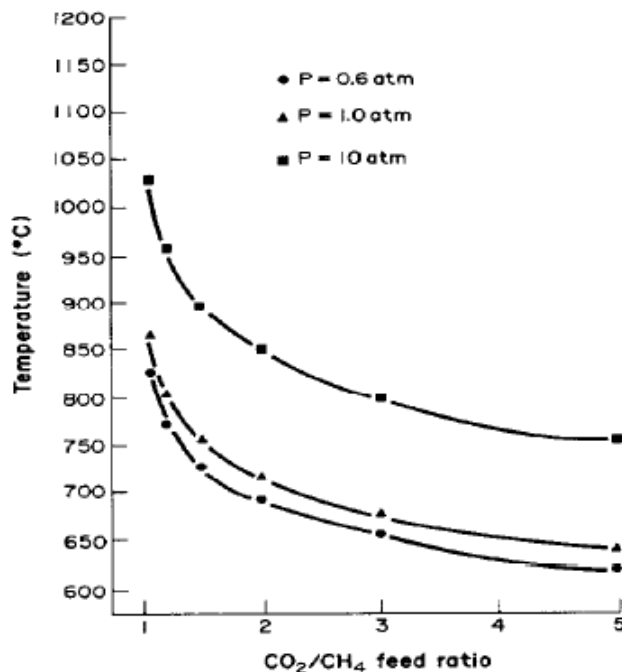


Fig. 1.10. Evolución de la temperatura a la que empieza a favorecerse la formación de carbono en función de la relación de alimentación CO_2/CH_4 , a distintas presiones [56].

Uno de los objetivos principales en el estudio de la reacción de reformado seco de metano es desarrollar catalizadores que aumenten la cinética del proceso de reformado, disminuyendo la cinética de las reacciones de formación de carbono.

1.4.2 Catalizadores empleados para el reformado seco de metano

La formación de depósitos carbonosos depende de varios parámetros, como el metal, su estructura cristalina, las interacciones metal-soporte o la basicidad del soporte; es decir, la naturaleza del catalizador. Por ello es muy importante su elección y diseño. Los parámetros más importantes a la hora del diseño son la fase activa, el soporte y las características que se desea que tenga como son basicidad, textura, dispersión de fase metálica, etc.

1.4.2.1 Fase activa

La fase activa suele estar compuesta por un metal de transición, cuya actividad se atribuye a que puede adoptar fácilmente diferentes estados de oxidación. En general, los metales del grupo VIII son aptos para catalizar la reacción de reformado de metano con dióxido de carbono. Existen diversos estudios acerca de la actividad catalítica de estos metales, encontrándose discrepancias en el orden de actividad (Tabla 1.5). Estas discrepancias indican la presencia de otras variables que influyen en la actividad, como, por ejemplo, el precursor o las condiciones empleadas [57].

Tabla 1.5. Orden de actividad de diferentes metales de transición del grupo VIII empleando γ - Al_2O_3 como soporte.

Publicado por	Orden de actividad	Temperatura de reacción (°C)
Solymosi y col. [29]	Ru>Pd>Rh>Pt>Ir	450- 550
Mark y Maier [30]	Rh>Ru>Ir>> Pd, Pt	700
Papp y col. [31]	Ru>Pt>Rh>>Ir, Ni	800

Lo que sí se puede establecer es que Ru y Rh son los metales más activos para esta reacción. Además, muestran una tasa de formación de carbono mucho menor que Ni, y algo menor que Pd y Pt [39]. Sin embargo, la escasez de estos metales, y por tanto su elevado coste, hace que el níquel sea la fase activa más interesante y, por ello, la más estudiada para aplicaciones a gran escala.

Otro factor importante a considerar a la hora del diseño de un catalizador que minimice la formación de depósitos carbonosos, es el contenido en carga metálica. Normalmente, para los metales Pt, Ir, Ru, Rh y Pd son necesarias menores cargas metálicas que para los catalizadores Ni y Co, dado que presentan menor interacción con el soporte [58].

1.4.2.2 Soporte

En catálisis heterogénea tienen especial importancia los fenómenos superficiales, sobre todo los de adsorción. Por ello, los catalizadores heterogéneos deben tener gran superficie específica y estabilidad mecánica y térmica que garanticen una buena dispersión y estabilidad de la fase activa. Estas propiedades, junto con modificaciones en las propiedades ácido-base que les confiere el soporte, afectan también a la actividad catalítica del metal.

Existen múltiples estudios sobre diversos soportes [59, 60, 61, 62, 63, 64, 65], siendo los más comunes: Al_2O_3 , SiO_2 , TiO_2 , MgO , La_2O_3 , ZrO_2 , C, CeO_2 y zeolitas. La influencia del soporte sobre la actividad y estabilidad de un catalizador puede variar de una fase metálica a otra. Por ejemplo, existen estudios que afirman que no existe efecto significativo del soporte en catalizadores basados en Rh e Ir, dependiendo la actividad, fundamentalmente, de la concentración de los átomos metálicos superficiales accesibles [37, 60]. Sin embargo, en otros casos el soporte juega un papel determinante, no sólo en la actividad catalítica, sino en la resistencia del catalizador frente a los procesos de desactivación. Por ejemplo, Bradford y Vannice [66] establecieron que usando como fase metálica Ni, el orden creciente de actividad catalítica era: $\text{TiO}_2 > \text{C} > \text{SiO}_2 > \text{MgO}$.

La interacción metal-soporte tiene gran influencia sobre la actividad catalítica. Interacciones pequeñas metal-soporte favorecen la dispersión metálica. Sin embargo, la probabilidad de sinterización es mucho mayor. Interacciones fuertes metal-soporte (SMSI: *Strong metal-support interaction*) pueden provocar la migración de especies presentes en el soporte hacia la superficie cubriendo los centros activos y, por tanto, disminuyendo la actividad. Por ejemplo, los catalizadores Ni/ TiO_2 y Ni/ CeO_2 muestran una menor actividad debido a este efecto [53]. Otra

interacción que puede ocurrir entre metal y soporte es la formación de una solución sólida, hecho que suele ocurrir en los catalizadores Ni/ γ -Al₂O₃ y Ni/MgO. Este efecto hace que las partículas de níquel se estabilicen exhibiendo mayor estabilidad a largo plazo [67].

1.4.2.3 Adición de elementos dopantes

La adición de elementos dopantes puede modificar las propiedades físico-químicas del catalizador y, por lo tanto, su actividad y resistencia a la formación de carbono. Ejemplos de estas modificaciones pueden ser el aumento de la basicidad o la estabilización de la fase activa.

Puesto que el reformado seco implica la adsorción y disociación del gas ácido CO₂, el carácter básico del catalizador favorece la reacción. Por este mismo motivo, la adición de óxidos alcalinos y alcalinotérreos, como MgO o CaO, ha sido ampliamente estudiada para prevenir la formación de depósitos de carbono [28,30,68]. Además, estos óxidos alteran la densidad electrónica del Ni aumentando su resistencia a la formación de carbono [69,70,71,72], y dificultan la sinterización de las partículas metálicas catalizadoras de la reacción.

También se han estudiado mezclas de Ni con otro metal no activo, como por ejemplo Cu [73] o Mo [74], que aumenta la estabilidad del catalizador, aunque disminuyen mucho su actividad. Las aleaciones de Ni con otros metales activos también han sido objeto de estudio. Crisafulli y col. [75] estudiaron el efecto de Ru y Pd, observando que la interacción Ni-Ru o Ni-Pd puede favorecer una mayor dispersión del níquel y, por tanto, una menor tendencia a la desactivación por formación de carbono. Otros catalizadores bimetalicos estudiados son Pt-Ni, en los cuales se ha observado un aumento en la actividad catalítica y la estabilidad, debido a que la adición de Pt facilita la reducción de las partículas de Ni, además de favorecer su dispersión [76]. Wu y Chou [77] observaron que la adición de Rh aumenta la estabilidad del catalizador, dado que el *spillover* de hidrógeno sobre Rh suprime la formación de carbono por la reacción de Boudouard (7). También, aumenta la selectividad a H₂, debido a que suprime la reacción de *water-gas-shift* inversa (37). Catalizadores bimetalicos Ni-Co han demostrado aumentar la resistencia del catalizador a la formación de carbono, siendo crucial la relación Ni-Co [78].

Otros modificadores ampliamente estudiados son los elementos lantánidos. La adición de Ce ha despertado gran interés gracias a sus propiedades oxidativas y su capacidad de almacenamiento de oxígeno, lo que favorece la gasificación de depósitos carbonosos aumentando también la actividad catalítica [79,80]. Además, tanto la adición de Ce como de La favorece la dispersión y la estabilización del Ni [67]. Stagg-Williams y col. [81] observaron que ambos óxidos aumentaban la estabilidad térmica de ZrO₂, lo que provocaba un aumento en el área superficial y de la densidad del CO₂ adsorbido cerca de las partículas de metal. Otra ventaja añadida del lantano es que favorece la adsorción de CO₂ sobre el soporte debido a su fuerte carácter básico, lo que dificulta la formación de depósitos carbonosos via desproporciónación de CO [82].

1.4.2.4 Método de síntesis

Otro factor importante es el método de síntesis de los catalizadores. El método de síntesis condiciona las propiedades texturales del soporte, el grado de dispersión de la fase metálica y, por tanto, el área activa del catalizador. Lu y Wang [67] prepararon catalizadores Ni/SiO₂ y Ni/Al₂O₃ con diferentes estructuras porosas y observaron que, en los más porosos, se favorecía la dispersión del metal y el contacto entre los reactivos y los centros activos.

El método de síntesis más empleado para la preparación de catalizadores es la impregnación en disolución, por ser el método más sencillo. Sin embargo, este método no garantiza una distribución homogénea del metal sobre la superficie. Otro método empleado es la síntesis sol-gel, que ejerce un buen control sobre el área superficial, volumen de poro y distribución de tamaños de poro [83], siendo, sin embargo, en ocasiones los epóxidos de las sales precursoras difíciles de eliminar. Otras técnicas empleadas son la coprecipitación, la autocombustión, el intercambio iónico, el empleo de zeolitas, liofilización, etc.

Una vía alternativa de síntesis de catalizadores es el empleo de precursores como, por ejemplo, los hidróxidos dobles laminares o hidrotalcitas, que está cobrando especial interés gracias a la formación de partículas metálicas estables y dispersas sobre la superficie del catalizador tras la calcinación y reducción del precursor [84],..

1.4.3 Hidrotalcita

La hidrotalcita fue descubierta en Suecia (1842), siendo descrita como un conjunto natural de láminas formadas por hidróxidos de magnesio y aluminio. La fórmula molecular de la hidrotalcita fue publicada por Manese en 1915 quien fue también el primero en afirmar que los iones carbonato eran esenciales para mantener este tipo de estructura. En 1942, Feitknecht sintetizó un gran número de compuestos que presentaban estructura tipo hidrotalcita, a la que él denominó *doppleschichstrukturen* (estructuras dobles laminares) [85]. Allman [86] y Taylor [87] establecieron que los cationes M²⁺ y M³⁺ se localizaban en una misma lámina, y que los aniones y el agua ocupaban el espacio interlaminar. Desde entonces ha habido un interés creciente en el estudio de este tipo de estructuras y su aplicación a catálisis.

1.4.3.1 Estructura y características

La hidrotalcita (Fig. 1.11), de fórmula [Mg₆Al₂(OH)₁₆]CO₃·4H₂O, aparece en ocasiones escrita como [Mg_{0,75}Al_{0,25}(OH)₂](CO₃)_{0,125}·0,5H₂O para enfatizar su relación con la brucita. En la estructura brucita [Mg(OH)₂], los cationes Mg²⁺ se encuentran coordinados octaédricamente a seis grupos hidroxilo. Cada unidad comparte tres vértices con tres octaedros vecinos formando

láminas. Las láminas se apilan unas encima de otras manteniéndose unidas mediante enlaces de hidrógeno. Aunque en la figura no está marcado por simplificación y mayor claridad, los átomos metálicos se sitúan en el centro del octaedro.

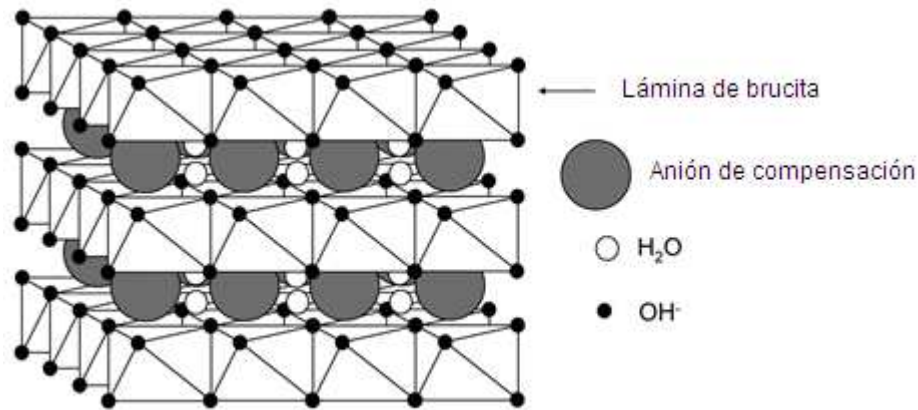


Fig. 1.11. Estructura compuestos tipo hidrotalcita

Cuando una fracción de cationes Mg^{2+} se sustituyen por cationes Al^{3+} , se genera una carga residual positiva en las láminas, por lo que en la región interlaminar se depositan aniones (como CO_3^{2-}) que compensan la carga, y moléculas de agua que estabilizan la estructura. El catión trivalente siempre se encuentra en menor cantidad que el divalente, por lo que la carga residual de los primeros obliga a que se distribuyan entre los divalentes y no puedan estar muy cerca entre sí por la repulsión electrostática (regla de Lowestein).

Tanto los aniones como el agua se disponen aleatoriamente en la región de la intercapa, teniendo libre movimiento a romper y formar nuevos enlaces. Los átomos de oxígeno de las moléculas de agua y de los grupos CO_3^{2-} se distribuyen lo más cerca posible de los grupos OH^- de las capas de brucita. Estos hidroxilos están unidos directamente a los grupos CO_3^{2-} o a través del agua mediante puentes de hidrógeno ($OH-CO_3-OH$ o $OH-H_2O-CO_3-HO$).

Tal y como descubrieron Aminoff y Broomé [88] en 1930, las capas tipo brucita pueden empaquetarse entre sí de dos formas diferentes: simetría romboédrica (grupo espacial 3R) o hexagonal (grupo espacial 2H). La hidrotalcita posee simetría romboédrica, mientras que los compuestos tipo hidrotalcita con simetría hexagonal se denominan manasseita [89]. La simetría hexagonal está formada por una secuencia de apilamiento ABABA, donde los átomos se disponen en capas. La primera capa se denomina A, la segunda es B y se deposita sobre los huecos de la primera capa (A). La tercera capa vuelve a ser A, depositándose a su vez sobre los huecos de la capa B (Fig. 1.12).

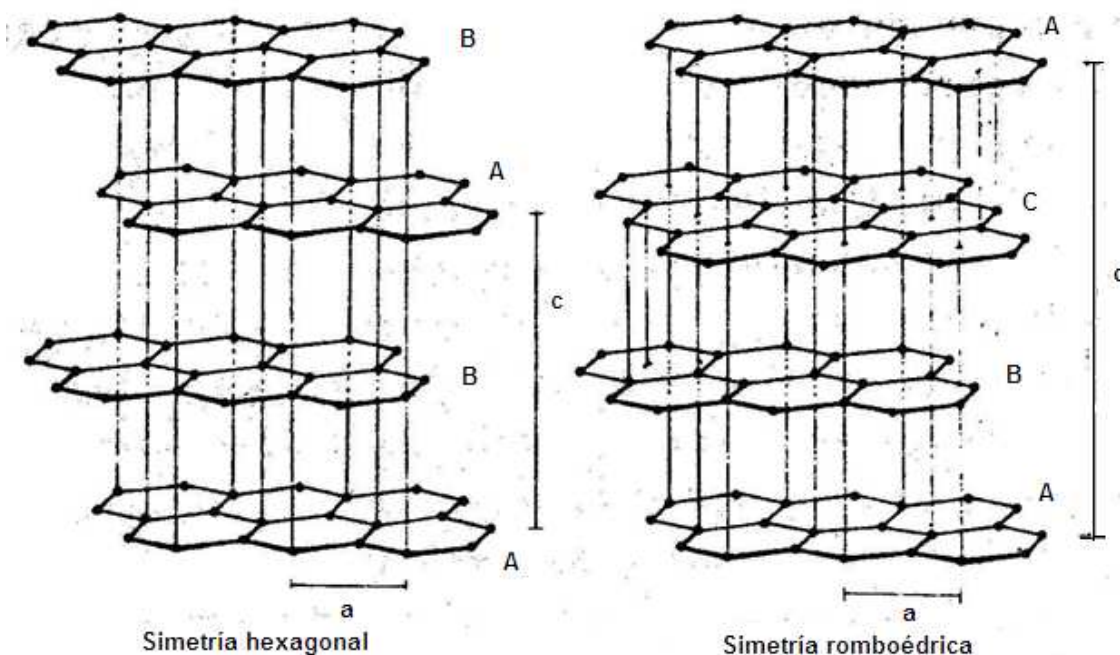


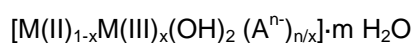
Fig. 1.12. Simetrías hexagonal y romboédrica

En la Tabla 1.6 se muestran algunos minerales de estructura tipo hidrotalcita junto con sus parámetros cristalográficos y su simetría.

Tabla 1.6. Minerales con estructura tipo hidrotalcita.

Nombre	Composición química	Parámetros de celda		Simetría
		a (Å)	c (Å)	
Hidrotalcita	Mg ₆ Al ₂ (OH) ₁₆ ·CO ₃ ·4H ₂ O	3,054	22,81	3R
Manassaita	Mg ₆ Al ₂ (OH) ₁₆ ·CO ₃ ·4H ₂ O	3,100	15,60	2H
Piroaurita	Mg ₆ Fe ₂ (OH) ₁₆ ·CO ₃ ·4,5H ₂ O	3,109	23,41	3R
Sjögrenita	Mg ₆ Fe ₂ (OH) ₁₆ ·CO ₃ ·4,5H ₂ O	3,113	15,61	2H
Stichtita	Mg ₆ Cr ₂ (OH) ₁₆ ·CO ₃ ·4H ₂ O	3,100	23,40	3R
Barbertonita	Mg ₆ Cr ₂ (OH) ₁₆ ·CO ₃ ·4H ₂ O	3,100	15,60	2H
Takovita	Ni ₆ Al ₂ (OH) ₁₆ ·CO ₃ ·4H ₂ O	3,025	22,59	3R
Reevesita	Ni ₆ Fe ₂ (OH) ₁₆ ·CO ₃ ·4H ₂ O	3,080	22,77	3R
Desautelsita	Mg ₆ Mn ₂ (OH) ₁₆ ·CO ₃ ·4H ₂ O	3,114	23,39	3R

Puede observarse que el parámetro cristalográfico a (distancia entre cationes) prácticamente no varía entre hidrotalcita y manassaita. Sin embargo, el parámetro c (distancia entre láminas) varía considerablemente, debido a las interacciones entre las láminas. A las hidrotalcitas sintéticas se les denomina hidróxidos dobles laminares (LDH o *Layered Double Hidroxides*), aunque comúnmente se les sigue llamando hidrotalcitas. La variedad de familias de materiales tipo hidrotalcita que se pueden sintetizar es enorme, siendo la fórmula general:



en la que el parámetro x indica la relación:

$$x = \frac{M(III)}{M(III) + (II)}$$

Para que se obtenga un material tipo hidrotalcita, x debe estar comprendido en el intervalo 0,2 – 0,33 [90], ya que para valores fuera de este intervalo se formarían los hidróxidos u óxidos libres del catión en exceso mezclados con la hidrotalcita. A medida que x aumenta, se incrementa la carga positiva de las láminas, que ha de ser compensada con los aniones situados en la región interlamina, existiendo una limitación al número de aniones que pueden introducirse en dicha región. Para un valor de $x < 0,2$, los aniones son insuficientes para mantener las láminas separadas, provocando el colapso. Brindley y Kikkawa [91] señalaron que, valores de x superiores a 0,33 suponen un incremento tal del número de octaedros que contienen Al, que dirigen la síntesis hacia la formación de $Al(OH)_3$, y de forma análoga, valores inferiores a 0,2 dirigen la síntesis hacia la formación de $Mg(OH)_2$.

Los cationes de la hidrotalcita Mg^{2+} y Al^{3+} , junto con el anión interlamina, pueden ser sustituidos por otros elementos, con lo que se modifica la basicidad, la distancia entre cationes (parámetro cristalográfico a) y el espaciado interlamina (parámetro cristalográfico c). La sustitución de cationes está generalmente condicionada por el tamaño iónico. No obstante, la estructura es lo suficientemente flexible como para permitir la sustitución de cationes trivalentes, divalentes o monovalentes en los huecos octaédricos cuyos radios iónicos varían entre 0,53 Å (Al^{3+}) y 0,99 Å (In^{3+}), aunque la síntesis de hidrotalcitas con cationes tetravalentes también ha sido propuesta [92].

En cuanto a la sustitución del anión carbonato que se encuentra en la región interlamina, debido a que se encuentra unido por fuerzas electrostáticas, es reemplazado fácilmente por otros aniones en medio acuoso u orgánico como Cl^- , NO_3^- , SO_4^{2-} , CrO_4^{2-} , MoO_4^{2-} , heteropolianiones, e incluso se pueden intercalar grandes aniones, tales como $V_{10}O_{28}^{6-}$, $Mo_7O_{24}^{6-}$ y $W_{12}O_{40}^{6-}$ [93]. Los posibles problemas que pueden surgir en la preparación de compuestos con aniones diferentes del carbonato derivan de la dificultad de evitar cualquier contaminación por CO_2 , y la inestabilidad de los aniones en el intervalo de pH en el que la síntesis de compuestos tipo hidrotalcita tiene lugar. El único requisito de los aniones es la necesidad de que no se formen complejos fuertes con el catión presente.

1.4.3.2 Síntesis

Existen diversos métodos de preparación de hidróxidos dobles laminares, siendo la coprecipitación el método más empleado [94]. Los siguientes en importancia son el intercambio de quelatos [95] y la reconstrucción basada en el efecto memoria de los óxidos derivados de la calcinación de la hidrotalcita [96]. Otros métodos que están cobrando interés son la síntesis sol-

gel usando disoluciones de acetona y etanol [97], la nucleación rápida seguido de un periodo de envejecimiento a elevadas temperaturas [98] o la combustión [99].

Una ventaja importante que presenta la coprecipitación frente al resto de métodos es que permite integrar a la estructura un numeroso grupo de aniones y de cationes, interesante en síntesis en las que se quiere intercalar un anión orgánico. Otra ventaja es la mayor facilidad de preparación a gran escala [94].

El método de coprecipitación consiste en la precipitación de sales solubles de los cationes di y trivalentes bajo condiciones de sobresaturación que son alcanzadas por métodos físicos (evaporación) o químicos; por ejemplo, por variación del pH. Este método puede llevarse a cabo bajo condiciones de baja o elevada sobresaturación. La síntesis a baja sobresaturación es el método más usado y requiere mecanismos experimentales controlados, donde se adicionan las sales y la solución alcalina de forma lenta, asegurando que el pH y la temperatura se mantienen constantes. Las condiciones más comúnmente utilizadas son: pH entre 7 y 10 (pH donde la mayor parte de los hidróxidos precipitan); temperaturas entre 60 y 80 °C; bajas concentraciones y flujos de reactivos; lavado tras la filtración con agua caliente, para eliminar completamente los iones sodio; y secado a temperaturas bajas (máximo 120 °C) [100]. Por este método se obtiene un mayor número de partículas de menor tamaño debido a que la cinética de nucleación es más rápida que la de crecimiento de cristal [94]. Además, produce materiales homogéneos y cristalinos [101,102], y evita problemas de eficiencia de incorporación del metal de transición a la red [103]. Una mayor cristalinidad de la hidrotalcita, junto con el anión carbonato como anión de compensación de carga, confiere mayor estabilidad térmica a las muestras [101].

En el método de co-precipitación a alta sobresaturación, la solución de metales es añadida a la solución alcalina rápidamente, lo que provoca una variación constante del pH que sólo se controla al final de la síntesis. Los materiales obtenidos suelen ser menos cristalinos que los preparados por el método anterior debido a que la velocidad de nucleación, en este caso, es comparable a la velocidad de crecimiento de los cristales.

1.4.3.3 Aplicaciones

Las arcillas aniónicas basadas en compuestos tipo hidrotalcita tienen varias aplicaciones tales como [104]:

- Catalizadores (hidrogenación, condensación, epoxidación de olefinas, etc).
- Soportes catalíticos (Ziegler-Natta, CeO₂).

- Industria (como agente eliminador de aniones contaminantes gracias a sus propiedades de intercambiador iónico, tamiz molecular).
- Medicina (antiácido y estabilizante).
- Adsorbente (tratamiento de efluentes, extracción de halógenos).
- Precursor de catalizadores.

Entre esas aplicaciones destaca la de su utilización como precursor de catalizadores debido a las interesantes propiedades que confiere a los óxidos resultantes tras su calcinación. Estas propiedades son [100]:

- Elevada área superficial (100-300 m²/g).
- Propiedades básicas. La calcinación de la hidrotalcita resulta en la formación de centros básicos muy fuertes, debido a la aparición de átomos de oxígeno con baja coordinación unidos a átomos de magnesio que tienen completa su esfera de coordinación. Además, la sustitución del magnesio por el aluminio asociada a un exceso de carga, provoca la aparición de defectos metálicos que se traducen en la aparición de una vacante en la lámina. Esta vacante producirá defectos en la coordinación de los oxígenos, generando nuevos centros básicos.
- Óxidos mixtos con pequeño tamaño de cristal, estables a tratamientos térmicos.
- Por reducción forma pequeños cristales metálicos, también estables térmicamente.
- Efecto memoria que permite la regeneración de la estructura laminar a partir del óxido mixto, por contacto con una solución acuosa o por humidificación. Este fenómeno constituye un método muy importante para obtener hidrotalcitas intercaladas o intercambiadas con diferentes aniones orgánicos o inorgánicos.

Los óxidos mixtos obtenidos por la descomposición térmica de hidrotalcitas ofrecen la oportunidad de controlar la naturaleza de los centros activos y de su entorno, así como la textura y estabilidad del catalizador, mediante el control de sus propiedades físico-químicas, estructurales y texturales como el área activa, el tamaño de partícula del metal, la dispersión o la reducibilidad del mismo, entre otras.

1.4.3.4 Catalizadores derivados de hidrotalcitas

Debido a la basicidad de estos óxidos mixtos, se han descrito en la literatura numerosas aplicaciones de hidrotalcitas calcinadas como catalizadores básicos. Ejemplos de estas aplicaciones son: reacciones de condensación aldólicas de la acetona para la obtención de óxido de mesitilo e isoforona [105] (intermedios para la producción de insecticidas y solventes), alquilación de fenoles para obtención de anisol, o-cresol y 2,6-xilanol [106], obtención selectiva

de ésteres de ácidos grasos [107], obtención de isobutanol a partir de etanol y metanol [108], reducción de óxidos de azufre [109], de compuestos nitroaromáticos [110] o de reducción selectiva de Meewein-Ponndorf-Verley de compuestos carbonílicos [111], entre otras.

Las hidrotalcitas que contienen metales nobles o de transición, después del apropiado tratamiento de activación, dan lugar a un catalizador del tipo metal soportado. La interacción metal-soporte permite controlar el tamaño de las partículas metálicas y su estabilidad. Estos sistemas se han estudiado ampliamente en procesos de obtención de hidrógeno, como son las reacciones de reformado de metanol [112], reformado con vapor de aceites vegetales [113], reformado de etanol con vapor de agua [114], reformado de metano con vapor de agua [115], oxidación parcial de metano [116], reformado autotérmico de metano [117] o reformado con vapor de nafta [118], entre otros.

También existen numerosos estudios acerca de la reacción de reformado de metano con CO_2 , habiéndose reportado buenas actividades catalíticas de los sólidos mixtos resultantes. Bhattacharyya y col. [119] obtuvieron mejores actividades catalíticas y mayores estabildades en catalizadores de níquel obtenidos a partir de hidrotalcitas en comparación con $\text{Ni}/\text{Al}_2\text{O}_3$ y $\text{Ni}/\text{MgAl}_2\text{O}_4$. Shishido y col. [120] compararon este tipo de catalizadores con los catalizadores $\text{Ni}/\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$, Ni/MgO y $\text{Ni}/\text{Mg-Al}$ sintetizados mediante el método de impregnación, observando mayor actividad en los primeros. La mayor actividad y estabilidad se atribuye a la mayor área superficial y a la mayor interacción entre Ni y Al-Mg, lo que favorece la dispersión de Ni y retrasa su sinterización durante el proceso de reformado [121].

Las temperaturas de reacción empleadas en los anteriores experimentos fueron superiores a $750\text{ }^\circ\text{C}$, y fueron elegidas para minimizar la formación de carbono, causa de desactivación de estos catalizadores. Como se vio anteriormente, temperaturas de trabajo inferiores son deseables para poder disminuir el coste del proceso. Para conseguir este objetivo se han diseñado catalizadores Ni/Mg-Al obtenidos a través de estructura hidrotalcita, dopados con otros elementos como Ru [116,122] o Ce [123]. La adición de estos dopantes ha producido mejoras significativas tanto en la actividad como en la estabilidad de los catalizadores, pero sin llegar a ser resultados suficientes, desde el punto de vista industrial.

Las buenas propiedades que confiere la adición de lantano, como son un mayor grado de dispersión de Ni [67] y una mayor adsorción de CO_2 sobre el soporte (lo que dificulta la formación de depósitos carbonosos vía desproporciónación de CO) [82], han hecho que los catalizadores objeto de estudio sean catalizadores derivados de hidrotalcitas promovidos por lantano.

1.5 Resumen de objetivos y alcance de la tesis

El objetivo de este trabajo es el desarrollo de catalizadores derivados de estructura hidrotalcita, promovidos por lantano, con alta actividad, selectividad y estabilidad, para la obtención de hidrógeno a partir de biogás mediante reformado. Se estudia la influencia del contenido en lantano, la relación molar Mg/Al y la temperatura de calcinación en las propiedades físico-químicas del catalizador. Se evalúa la influencia de varias condiciones de operación (velocidad espacial, temperatura, composición de la alimentación) en la reacción de reformado de metano con dióxido de carbono.

El plan de trabajo que se ha llevado a cabo es:

1. Síntesis de precursores y caracterización (capítulo 3): En esta primera fase de trabajo se consultó extensa bibliografía para establecer el método de síntesis y las condiciones más favorables. A continuación, se evaluó la influencia de la adición de lantano y de la relación molar Mg/Al sobre las propiedades físico-químicas de los precursores, así como los diferentes problemas que pueden producirse tales como la contaminación por Na (presente en los agentes precipitantes) o la presencia de fases diferentes a la hidrotalcita. Las técnicas de caracterización empleadas fueron el análisis químico por ICP-MS, difracción de rayos X (DRX), oxidación a temperatura programada (TPO-MS), isotermas de adsorción-desorción de N₂, porosimetría de Hg y microscopía SEM-EDX.
2. Obtención de catalizadores (mediante calcinación de los precursores) y caracterización. En este apartado se estudiaron la influencia del contenido en lantano (capítulo 4), la temperatura de calcinación (capítulo 5) y la relación molar Mg/Al (capítulo 6) sobre sus propiedades físico-químicas. Se utilizaron diversas técnicas físico-químicas como análisis químico por ICP-MS, difracción de rayos X (DRX), resonancia magnética nuclear (RMN) de ²⁷Al, isotermas de adsorción-desorción de N₂, porosimetría de intrusión de Hg, microscopía electrónica de barrido (SEM-EDX), acidez superficial por adsorción de amoníaco, medidas de basicidad mediante reacción de Knoevenagel, espectroscopía UV-vis-NIR, reducción a temperatura programada (TPR-MS), espectroscopía fotoelectrónica de rayos X (XPS) y quimisorción de H₂.
3. Ensayos catalíticos: Tienen como objetivo estudiar la influencia de la adición de lantano (capítulo 4), la temperatura de calcinación (capítulo 5) y la relación molar Mg/Al (capítulo 6) sobre la actividad, selectividad y estabilidad de los catalizadores en la reacción de reformado de CH₄ con CO₂. Tras un estudio preliminar (capítulo 2, apartado 2.3.3), donde se analizan las condiciones en las que ha de llevarse a cabo la reacción para evitar problemas de difusión, se establecieron las condiciones de reacción en las que se llevarán a cabo los ensayos catalíticos.
4. Caracterización de los catalizadores tras los ensayos catalíticos: Se utilizaron diversas técnicas analíticas como oxidación a temperatura programada (TPO-MS), microscopía

electrónica de barrido (SEM-EDX), espectroscopía Raman y microscopía fotoelectrónica de rayos X (XPS).

5. Influencia de las condiciones de operación (capítulo 7): Se eligió el catalizador que mejores resultados catalíticos había presentado y se estudiaron la influencia de la velocidad espacial, la temperatura de reacción y la composición de la alimentación en la reacción de reformado de metano con dióxido de carbono.

6. Ensayos de vida (capítulo 7, apartado 7.4): Se realizaron con el catalizador que mejores resultados catalíticos había presentado y con las condiciones óptimas de operación. El catalizador se caracterizó tras la reacción mediante oxidación a temperatura programada (TPO-MS), microscopía electrónica de barrido (SEM-EDX), difracción de rayos X (DRX), microscopía fotoelectrónica de rayos X (XPS) y espectroscopía Raman.

REFERENCIAS BIBLIOGRÁFICAS

- 1 How the energy sector can deliver on a climate agreement in Copenhagen. International Energy Agency. 2009
- 2 Ver página web de About.com Geography <http://geography.about.com/od/obtainpopulationdata/a/worldpopulation.htm>
- 3 Ver página web de International Energy Outlook 2010 del U.S Energy Information Administration <http://www.eia.doe.gov/oiarf/ieo/world.html>
- 4 La Energía en España 2009, I.S.B.N.: 978-84-96275-91-1
- 5 World Energy Outlook 2010 Resumen Ejecutivo
- 6 IPCC (2001). Climate Change 2001. Third Assessment Report of the Intergovernmental Panel on Climate Change. Cambridge University Press.
- 7 Cambio global. Impacto de la actividad humana sobre el sistema Tierra. CSIC, 2009.
- 8 MURADOV, N., NEJAT VEZIROĞLU, T., "Green" path from fossil-based to hydrogen economy: An overview of carbon-neutral technologies, *Int. J. Hydrogen Energy*, Vol 33, 2008, pp: 6804-6839
- 9 Ver página web de Kalipedia: La energía en el mundo http://www.kalipedia.com/ecologia/tema/energia-mundo.html?x=20070418klpcnaecl_92.Kes
- 10 Ver página web de World Resources Institute: Renewable Energy Electrifies Rural Bangladesh <http://earthtrends.wri.org/updates/node/149>
- 11 DIRECTIVA 2009/28/CE DEL PARLAMENTO EUROPEO Y DEL CONSEJO de 23 de abril de 2009 relativa al fomento del uso de energía procedente de fuentes renovables por la que se modifican y se derogan las Directivas 2001/77/CE y 2003/30CE
- 12 PLAN DE ACCIÓN NACIONAL DE ENERGÍAS RENOVABLES DE ESPAÑA (PANER) 2011-2020
- 13 Biofuels in the European Union. A vision for 2030 and beyond. Final draft report of the Biofuels Research Advisory Council http://ec.europa.eu/research/energy/nn/nn_rt/nn_rt_bm/article_4012_en.htm
- 14 How much bionergy can Europe produce without harming the environment. EEA, 2006
- 15 EL SECTOR DEL BIOGÁS AGROINDUSTRIAL EN ESPAÑA (Documento elaborado por miembros de la mesa de biogás). Dirección General de Recursos Agrícolas y Ganaderos (Ministerio de Medio Ambiente y Medio Rural y Marino).
- 16 BIOGAS AND WASTE RECYCLING. The Philippine Experience. F.D. MARAMBA, SR.(1978)
- 17 SATHIANATHAN, M.A., Biogas Achievements and Challenges, Association of Voluntary Agencies for Rural Development, New Delhi (1975).
- 18 DEUBLEIN, D., STEINHAUSER, A., Biogas from Waste and Renewable Resources. An Introduction. Wiley-Vch.
- 19 Recent Advances in Plant Biotechnology by A. Kirakosyan, P. B. Kaufman. Parte II, capítulo 9: Plants as Sources of Energy, by L.J. Cseke y colaboradores. Springer.
- 20 Oficinas comerciales.es, Secretaría de Estado de Comercio Exterior, Ministerio de Industria, Turismo y Comercio.
- 21 MURADOV, N., SMITH, F., T-RAISSI, A., Hydrogen production by catalytic processing of renewable methane-rich gases, *Int. J. Hydrogen Energy*, Vol 33, 2008, pp: 2023-2035

-
- 22 IPCC Fourth Assessment Report (2007)
- 23 Biomasa: Digestores anaerobios. Instituto para la Diversificación y Ahorro de la Energía (IDAE) BESEL. ISBN-13: 978-84-96680-21-0
- 24 ROSTRUP-NIELSEN, J. R., Catalytic Steam Reforming, Springer, Berlin, 1984
- 25 PÉREZ MARTÍNEZ, M., CUESTA SANTIANES, M.J., NÚÑEZ CRESPI, S., CABRERA JIMÉNEZ, J.A., Utilización de biogás en pilas de combustible. CIEMAT VT-1/07/Ed-3, 2008
- 26 ALONSO-VICARIO, A., OCHOA-GÓMEZ, J.R., GIL-RÍO, S., GÓMEZ-JIMÉNEZ-ABERASTURI, O., RAMÍREZ-LÓPEZ, C.A., TORRECILLA-SORIA, J., DOMÍNGUEZ, A., Purification and upgrading of biogas by pressure swing adsorption on synthetic and natural zeolitas, *Micro. Meso. Mat.*, Vol 134, 2010, pp 100-107
- 27 WANG, Y.H., ZHANG J.C., Hydrogen production on Ni-Pd-Ce/ γ -Al₂O₃ catalyst by partial oxidation and steam reforming of hydrocarbons for potential application in fuel cells, *Fuel*, Vol. 84, 2005, pp: 1926-1932
- 28 WANG, S., LU, G.Q., MILLAR, G.J., Carbon dioxide reforming of methane to produce synthesis gas over metal-supported catalysts: State of the art. *Energy Fuels*, Vol. 10, 1996, pp: 896-904
- 29 International Energy Agency, IEA. "Hydrogen production and storage. R&D priorities and gaps". www.iea.org, 2005.
- 30 BRADFORD, M.C.J., VANNICE, M.A. CO₂ reforming CH₄. *Cat. Rev. Sci. Eng.* Vol. 41, 1999, pp: 1-42.
- 31 LUO, J. Z., YU, Z. L., NG, C. F., AU, C.T., CO₂/CH₄ Reforming over Ni-La₂O₃/5A: An investigation on Carbon Deposition and Reaction Steps, *J. Catal.* Vol. 194, 2000, pp: 198-210
- 32 ROSS, J.R.H. Natural gas reforming and CO₂ mitigation, *Catal. Today*, Vol: 100, 2005, pp: 151-158.
- 33 UNDENGAARD, N.R., HANSEN, J.H.B., HANSON, D.C., STAL, J.A. Sulphur passivated reforming process lowers syngas H₂/CO ratio, *Oil Gas J.*, Vol: 90, 1992, pp: 62-67.
- 34 TEUNER, S., NEUMANN, P., VON LINDE, F. CO through CO₂ reforming. The Calcor Standard and Calcor Economy processes. *Oil Gas European Magazine*, Vol: 27, 2001, pp: 44-46.
- 35 BRODOV, I. M.; APEL'BAUM, L. O., Reaction kinetics of methane and carbon dioxide on a nickel surface, *Kinet. Catal.*, Vol. 8, 1967, pp: 326
- 36 NAKAMURA, J., AIKAWA, K., SATO, K., UCHIJIMA, T., Role of support in reforming of CH₄ with CO₂ over Rh catalysts, *Catal. Lett.*, Vol: 25 , 1994, pp. 265-270
- 37 ERDÖHELYI, A., CSERENYI, J., SOLYMOSI, F., Activation of CH₄ and Its Reaction with CO₂ over Supported Rh Catalysts, *J. Catal.* Vol. 141 1993, pp. 287-299
- 38 ERDÖHELYI, A., CSERENYI, J., PAPP, E., SOLYMOSI, F., Catalytic reaction of methane with carbon dioxide over supported palladium, *Appl. Catal. A*, Vol. 108, 1994, pp: 205-219
- 39 ROSTRUP-NIELSEN, J.R., HANSEN, J.H.B., CO₂-reforming of methane over transition metals. *J. Catal.*, Vol. 144, 1993, pp: 38-49
- 40 WANG, H-Y., AU, C-T., CH₄/CD₄ isotope effects in the carbon dioxide reforming of methane to syngas over SiO₂-supported nickel catalysts, *Catal. Lett.*, Vol. 38, 1996, PP: 77-79
- 41 WANG, H-Y., AU, C-T., Carbon dioxide reforming of methane to syngas over SiO₂-supported rhodium catalysts, *Appl. Catal. A*, Vol. 155, 1997, pp: 239-252

-
- 42 OSAKI, T., MASUDA, H., MORI, T., Intermediate hydrocarbon species for the CO₂-CH₄ reaction on supported Ni catalysts, *Catal. Lett.*, 1994, Vol. 29, pp. 33-37
- 43 WALTER, K., BUYEVSKAYA, O. V., WOLF, D., BAERNS, M., Rhodium-catalyzed partial oxidation of methane to CO and H₂. In situ DRIFTS studies on surface intermediates, *Catal. Lett.*, Vol. 29, 1994, pp: 261-270
- 44 SHUSTOROVICH, E., BELL, A. T., An analysis of Fischer-Tropsch synthesis by the bond-order-conservation-Morse-potential approach, *Surf. Sci.*, Vol. 248, 1991, pp: 359-368
- 45 MARK, M. F., MAIER, W.F., Active Surface Carbon—A Reactive Intermediate in the Production of Synthesis Gas from Methane and Carbon Dioxide, *Angew Chem. Int. Ed. Engl*, Vol. 33, 1994, pp: 1657–1660
- 46 LERCHER, J.A., BITTER, J.H., HALLY, W., NIESSEN, W., SESHEN, K., Design of stable catalysts for methane-carbon dioxide reforming, *Stud. Surf. Sci. Catal.*, Vol. 101, 1996, pp: 463-472
- 47 SOLYMOSI, F., The bonding, structure and reactions of CO₂ adsorbed on clean and promoted metal surfaces, *J. Mol. Catal.*, Vol. 65, 1991, pp: 337-358
- 48 WAMBACH, J., FREUND, H.-J., Carbon Dioxide Chemistry: Environmental Issues (J. Paul and C.-M. Pradier, eds.), Athenaeum Press, Cambridge, 1994, p. 31.
- 49 EFSTATHIOU, A.M., KLADI, A., TSIPOURIARI, V.A., VERYKIOS, X. E., Reforming of Methane with Carbon Dioxide to Synthesis Gas over Supported Rhodium Catalysts II. A Steady-State Tracing Analysis: Mechanistic Aspects of the Carbon and Oxygen Reaction Pathways to Form CO, *J. Catal.*, Vol. 158, 1996, pp: 64–75
- 50 WEI, J., IGLESIA, E., Structural requirements and reaction pathways in methane activation and chemical conversion catalyzed by rhodium, *J. Catal.*, Vol. 225, 2004, pp: 116-127
- 51 MAESTRIA, M., VLACHOSA, D.G., BERETTAB, A., GROPPIB, G., TRONCONIB, E., Steam and dry reforming of methane on Rh: Microkinetic analysis and hierarchy of kinetic models, *J. Catal.*, Vol. 259, 2008, pp: 211-222
- 52 DONAZZI, A., BERETTA, A., GROPPI, G., FORZATTI, P., Catalytic partial oxidation of methane over a 4% Rh/α-Al₂O₃ catalyst Part II: Role of CO₂ reforming, *J. Catal.*, Vol. 255, 2008, pp: 259-268
- 53 BRADFORD, M.C.J., VANNICE, M.A., Catalytic reforming of methane with carbon dioxide over nickel catalysts. II. Reaction kinetics, *Appl. Catal. A*, Vol. 142, 1996, pp: 97-122
- 54 REITMEIER, R. E., ATWOOD, K., BENNET, H. A., BAUGH, H. M., Production of synthetic gas-reaction of light hydrocarbons with steam and carbon dioxide. *Ind. Eng. Chem.*, Vol. 40, 1948, pp: 620- 626
- 55 RICHARDSON, J. T., PARIPATYADAR, S. A. Carbon Dioxide Reforming of Methane with Supported Rhodium, *Appl. Catal.* Vol. 61, 1990, pp: 293-309.
- 56 GADALLA, A.M., BOWER, B., The role of catalyst support on the activity of nickel for reforming methane with CO₂, *Chem. Eng. Sci.*, Vol. 43, 1988, pp. 3049-3062
- 57 WANG, S., LU, G.Q. Reforming of methane with carbon dioxide over Ni/Al₂O₃ catalysts: Effect of nickel precursor. *Appl. Catal. A* Vol. 169, 1998, pp: 271-280
- 58 EDWARDS, J., MAITRA, A., The chemistry of methane reforming with carbon dioxide and its current and potential applications, *Fuel Process. Technol.* Vol. 42, 1995, pp. 269-289.
- 59 SOLYMOSI, F., KUTSÁN, G., ERDŐHELYI, A. Catalytic reaction of CH₄ with CO₂ over alumina-supported Pt metals, *Cat. Lett.* Vol. 11, 1991, pp: 149-156.

-
- 60 MARK, M.F., MAIER, W.F. CO₂-reforming of methane on supported Rh and Ir catalysts, *J. Catal.* Vol. 164, 1996, pp: 122-130.
- 61 PAPP, H., SCHULER, P., ZHANG, Q., CO₂ reforming and partial oxidation of methane, *Topics in Catalysis*, Vol. 3, 1996, pp: 299-311.
- 62 WANG, S., LU, G. Q. M. CO₂ reforming of methane on Ni catalysts: Effects of the support phase and preparation technique, *Appl. Catal. B*, Vol. 16, 1998, pp: 269-277
- 63 XU, B.Q., WEI, J.M., WANG, H.Y., SUN, K.Q., ZHU, Q.M., Nano-MgO: Novel preparation and application as support of Ni catalyst for CO₂ reforming of methane, *Catal. Today*, Vol. 68, 2001, pp: 217-225
- 64 RUCKENSTEIN, E., HU, Y.H. Carbon dioxide reforming of methane over nickel/alkaline earth metal oxide catalysts, *Appl Catal A* Vol. 133, 1995, pp: 149-161
- 65 TOMISHIGE, K., YAMAZAKI, O., CHEN, Y., YOKOYAMA, K., LI, X., FUJIMOTO, K. Development of ultra-stable Ni catalysts for CO₂ reforming of methane, *Catal. Today* Vol: 45, 1998, pp: 35-39.
- 66 BRADFORD, M.C.J., VANNICE, M.A, Catalytic reforming of methane with carbon dioxide over nickel catalysts I. Catalyst characterization and activity. *Appl. Catal. A* Vol: 142, 1996, pp. 73-96.
- 67 LU, G.Q., WANG, S., Synthesis Gas Production Using Carbon Dioxide as a Source of Carbon – Current Research and Perspectives, *Dev. Chem. Eng. Mineral Process.*, Vol. 7, 1999, pp.443-462.
- 68 HU, Y.H., RUCKENSTEIN, E. Catalytic conversion of methane to synthesis gas by partial oxidation and CO₂ reforming. *Adv. Catal.*, Vol: 48,2004, pp: 297-345.
- 69 JUAN-JUAN, J., ROMÁN-MARTÍNEZ, M.C., ILLÁN-GÓMEZ, M.J., Effect of potassium content in the activity of K-promoted Ni/Al₂O₃ catalysts for the dry reforming of methane. *Appl. Catal. A* Vol: 301, 2006, pp: 9-15.
- 70 POMPEO, F., NICHIO, N.N., GONZALEZ, M.G., MONTES, M., Characterization of Ni/SiO₂ and Ni/Li-SiO₂ catalysts for methane dry reforming *Catal. Today*, Vol: 107-108, 2005, pp: 856-862
- 71 HORIUCHI, T., SAKUMA, K., FUKUI, T., KUBO, Y., OSAKI, T., MORI, T., Suppression of carbon deposition in the CO₂-reforming of CH₄ by adding basic metal oxides to a Ni/Al₂O₃ catalyst. *Appl. Catal. A* Vol. 144, 1996, pp: 111-120.
- 72 FRUSTERI, F., ARENA, F., CALOGERO, G., TORRE, T., PARMALIANA, A., Potassium-enhanced stability of Ni/MgO catalysts in the dry-reforming of methane, *Catal. Comm.*, Vol: 2, 2001, pp: 49-56.
- 73 LEE, J.H., Lee, E.G., Joo, O.S., Jung, K.D. Stabilization of Ni/Al₂O₃ catalyst by Cu addition for CO₂ reforming of methane, *Appl. Catal. A*, Vol. 269, 2004, pp. 1-6
- 74 XIAO, T., SUHARTANTO, T., YORK, A. P. E., SLOAN, J., GREEN, M. L. H., Effect of molybdenum additives on the performance of supported nickel catalysts for methane dry reforming, *Appl. Catal. A*, Vol. 253, 2003, pp: 225-235
- 75 CRISAFULLI, C., SCIRÈ, S., MAGGIORERE, R., MINICÒ, S., GALVAGNO, S., CO₂ reforming of methane over Ni-Ru and Ni-Pd bimetallic catalysts, *Catal. Lett.* Vol. 59, 1999, pp. 21-26.
- 76 ARISHTIROVA, K., PAWELEC, B., NIKOLOV, R.N., FIERRO, J.L.G., DAMYANOVA, S., Promoting effect of Pt in Ni-based catalysts for CH₄ reforming, *React.Kinet.Catal.Lett.*, Vol. 91, 2007, pp: 241–248
- 77 WU, J.C.S., CHOU, H.-C., Bimetallic Rh-Ni/BN catalyst for methane reforming with CO₂, *Chem. Eng. J.*, Vol. 148, 2009, pp. 539-545

-
- 78 TAKANABE, K., NAGAOKA, K., NARIAI, K., AIKA, K.-I., Titania-supported cobalt and nickel bimetallic catalysts for carbon dioxide reforming of methane, *J. Catal.*, Vol. 232, 2005, pp: 268–275
- 79 YAO, H. C., YU YAO, Y. F., Ceria in automotive exhaust catalysts : I. Oxygen storage, *J. Catal.*, Vol. 86, 1984, pp: 254-265
- 80 WANG, S., LU, G. Q., Role of CeO₂ in Ni/CeO₂–Al₂O₃ catalysts for carbon dioxide reforming of methane, *Appl. Catal. B*, Vol. 19, 1998, pp: 267-277
- 81 STAGG-WILLIAMS, S. M., NORONHA, F. B., FENDLEY, G., RESASCO, D. E., CO₂ Reforming of CH₄ over Pt/ZrO₂ Catalysts Promoted with La and Ce Oxides, *J. Catal.*, Vol. 194, 2009, pp: 240–249.
- 82 BENITO, M., GARCÍA, S., FERREIRA-APARICIO, P., GARCÍA SERRANO, L., DAZA, L., Development of biogas reforming Ni-La-Al catalysts for fuel cells, *J. Power Sources*, Vol. 169, 2007, pp: 177-183.
- 83 PEREGO, C., VILLA, P., Catalyst preparation methods, *Catal Today*, Vol. 34, 1997, pp: 281-305
- 84 LUCRÉDIO, A. F., JERKIEWICKZ, G., ASSAF, E.M., Nickel catalysts promoted with cerium and lanthanum to reduce carbon formation in partial oxidation of methane reactions, *Appl. Catal. A*, Vol. 333, 2007, pp: 90-95.
- 85 FEITKNECHT, W., GERBER, M.: Zur Kenntnis der Doppelhydroxide und basischen Doppelsalze III: über Magnesium-Aluminiumdoppelhydroxyd. *Helv.Chim. Acta*, Vol. 25. 1942, pp: 131-137.
- 86 ZHANG, Q-H., LI, Y., XU, B-Q., Reforming of methane and coalbed methane over nanocomposite Ni/ZrO₂ catalyst, *Cat. Today*, Vol. 98, 2004, pp: 601-605.
- 87 SONG, C., PAN, W., Tri-reforming of methane: a novel concept for catalytic production of industrially useful synthesis gas with desired H₂/CO ratios, *Cat. Today*, Vol: 98, 2004, pp: 463-484.
- 88 AMINOFF, G., BROOMÉ, B., *Kungl. Sven. Vetensk. Handl*, Vol.3, 1930, pp:23 (citado en [92])
- 89 BELLOTTO, M., REBOURS, B., CLAUSE O., LYNCH J., BAZIN, D., ELKAÏM, E., A reexamination of hydrotalcite cristal chemistry, *J. Phys. Chem.*, Vol. 100, 1996, pp:8527-8534.
- 90 MIYATA, S., Physico-chemical properties of synthetic hydrotalcites in relation to composition, *Clays Clay Min.* Vol. 28, 1980, pp: 50-56
- 91 BRINDLEY, G.W., KIKKAWA, S., A crystal-chemical study of Mg,Al and Ni,Al hydroxyperchlorates and hydroxy-carbonates, *Amer. Mineral.* Vol. 64, 197, pp: 836-843.
- 92 VELU, S., SUZUKI, K., OKAZAKI, M., OSAKI, T., TOMURA, S., OSASHI, F., Synthesis of New Sn-Incorporated Layered Double Hydroxides and Their Thermal Evolution to Mixed Oxides, *Chem. Mater.* Vol. 11, 1999, pp: 2163-2172.
- 93 KUNG, H. H., KO, E. I., Preparation of oxide catalysts and catalysts supports- a review of recent advances, *Chem. Eng. J.* Vol. 64, 1996, pp: 203-214.
- 94 HE, J, WEI, M., LI, B., KANG, Y., EVANS, D.G., DUA, X., Preparation of Layered Double Hydroxides. *Struct. Bond.* Vol. 119, 2006, pp: 89–119, DOI 10.1007/430_006 © Springer-Verlag Berlin Heidelberg 2005
- 95 TSYGANOK, A., SAYARI, A., Incorporation of transition metals into Mg–Al layered double hydroxides: Coprecipitation of cations vs. their pre-complexation with an anionic chelator. *J. Solid State Chem.* Vol: 179, 2006, pp: 1830-1841.
- 96 TRIMM, D. L., Catalyst design for reduced coking (review). *Appl. Catal A*. Vol. 5, 1983, pp: 263-290.

-
- 97 ARAMENDIA, M.A., BORAU, V., JIMENEZ, C., MARINAS, J.M., RUIZ, J.R., URBANO, F.J., Comparative study of Mg/M(III) (M = Al, Ga, In) layered double hydroxides obtained by coprecipitation and the sol-gel method. *J. Solid State Chem.*, Vol. 168, 2002, pp:156-159
- 98 ZHAO, Y., LI, F., ZHANG, R., EVANS, D.G., DUAN, X., Preparation of Layered Double-Hydroxide Nanomaterials with a Uniform Crystallite Size Using a New Method Involving Separate Nucleation and Aging Steps, *Chem. Mater.*, Vol. 14, 2002, pp 4286–4291.
- 99 DÁVILA, V., LIMA E., BULBULIAN, S., BOSCH, P., Mixed Mg(Al)O oxides synthesized by the combustion method and their recrystallization to hydrotalcites *Micro. Meso. Mat.* Vol. 107, 2008, pp: 240-246.
- 100 CAVANI, F., TRIFIRÒ, F., VACCARI, A., Hydrotalcite-type anionic clays: Preparation, properties and applications. *Catal. Today*, Vol. 11, 1991, pp: 173-301.
- 101 KUNG, H. H., KO, E. I., Preparation of oxide catalysts and catalysts supports- a review of recent advances, *Chem. Eng. J.* Vol. 64, 1996, pp: 203-214.
- 102 PRINETTO F., GHIOTTI, G., GRAFFIN, P., TICHIT, D., Synthesis and characterization of sol-gel Mg/Al and Ni/Al layered double hydroxides and comparison with co-precipitated samples. *Microp.Mesop. Mater.* Vol. 39, 2000, pp: 229-247.
- 103 JITIANU, M., BALASOIU, M., ZAHARESCU, M., JITIANU, A., IVANOV, A. Comparative Study of Sol-Gel and Coprecipitated Ni-Al Hydrotalcites, *J. Sol-Gel Sc. Tech.* Vol: 19, 2000, pp: 453-457.
- 104 TAKEHIRA, K., SHISHIDO, T., SHOURO, D., MURAKAMI, K., HONDA, M., KAWABATA, T., TAKAKI, K., Novel and effective surface enrichment of active species in Ni-loaded catalyst prepared from Mg–Al hydrotalcite-type anionic clay. *Appl. Cat. A* Vol. 279, 2005, pp: 41-51.
- 105 REICHLER, W.T., Catalytic reactions by thermally activated, synthetic, anionic clay minerals, *J. Catal.*, Vol. 94, 1985, pp: 547-557
- 106 VELU, S., SWAMY, C. S., Alkylation of phenol with methanol over magnesium-aluminium calcined hydrotalcites. *Appl. Catal. A*, Vol: 119, 1994, pp: 241-252.
- 107 CORMA CANOS, A., IBORRA CHORNET, S., MIGUEL, S., PRIMO MILLO, J., Procedimiento y catalizadores para la obtención selectiva de ésteres de ácidos grasos, 1999, ES 2 124 166.
- 108 KOURTAKIS, K., D AMORE, M., MANZER, L.E., Catalytic conversion of ethanol and methanol to an isobutanol-containing reaction product using a thermally decomposed hydrotalcite catalyst, 2009, WO 2009026518 (A1)
- 109 RODRÍGUEZ VÉLEZ, R., Obtencion de oxidos multimetalicos derivados de compuestos del tipo hidrotalcita, 2008, PA/a/2005/013547.
- 110 KUMBHAR, P.S., SANCHEZ-VALENTE, J., MILLET, J.M.M., FIGUERAS, F., Mg-Fe Hydrotalcite as a Catalyst for the Reduction of Aromatic Nitro Compounds with Hydrazine Hydrate *J.Catal.*, Vol. 191, 2000, pp: 467-473.
- 111 KUMBHAR, P.S., SANCHEZ-VALENTE, J., LOPEZ, J., FIGUERAS, F., Meerwein–Ponndorf–Verley Reduction of Carbonyl Compounds Catalyzed by Mg–Al Hydrotalcite. *Chem. Comm.*, Vol. 5, 1998, pp: 535-536.
- 112 VELU, S., SUZUKI, K., OSAKI, T., Oxidative steam reforming of methanol over CuZnAl(Zr)-oxide catalysts; a new and efficient method for the production of co-free hydrogen for fuel cells, *Chem. Comm.*, Vol. 23, 1999, pp. 2341-2342
- 113 MARQUEVICH, M., FARRIOL, X., MEDINA, F., MONTANÉ, D., Hydrogen production by steam reforming of vegetable oils using nickel-based catalysts, *Ind. Eng. Chem. Res.*, Vol. 40, 2001, pp. 4757-4766

-
- 114 MARIÑO, F., BARONETTI, G., JOBBAGY, M., LABORDE, M., Cu-Ni-K/ γ -Al₂O₃ supported catalysts for ethanol steam reforming: Formation of hydrotalcite-type compounds as a result of metal-support interaction, *Appl. Catal. A*, Vol. 238, 2002, pp. 41-54
- 115 SHISHIDO, T., TAKEHIRA, K., Steam reforming of CH₄ over Ni/Mg-Al catalyst prepared by spc-method from hydrotalcite, *Stud. Surf. Sci. Catal.*, Vol. 143, 2002, pp. 35-43
- 116 BASILE, F., FORNASARI, G., POLUZZI, E., VACCARI, A., Catalytic partial oxidation and CO₂-reforming on Rh- and Ni-based catalysts obtained from hydrotalcite-type precursors, *Appl. Clay Sci.* Vol. 13, 1998, pp: 329-345.
- 117 NAGAOKA, K., JENTYS, A., LERCHER, J.A., 108 Methane autothermal reforming with and without ethane over mono- and bimetal catalysts prepared from hydrotalcite precursors, *J. Catal.*, Vol. 229, 2005, pp. 185-196.
- 118 MELO, F., MORLANÉS, N., Naphtha steam reforming for hydrogen production, *Catal. Today*, Vol. 107-108, 2005, pp. 458-466
- 119 BHATTACHARYYA, A., CHANG, V.W., SCHUMACHER, D.J., CO₂ reforming of methane to syngas: I: evaluation of hydrotalcite clay-derived catalysts, *Appl. Clay Sci.* Vol. 13, 1998, pp: 317-328.
- 120 SHISHIDO, T., SUKENOBU, M., MORIOKA, H., FURUKAWA, R., SHIRAHASE, H., TAKEHIRA, K. CO₂ reforming of CH₄ over Ni/Mg-Al oxide catalysts prepared by solid phase crystallization method from Mg-Al hydrotalcite-like precursors. *Catal. Lett.* Vol. 73, 2001, pp: 21- 26.
- 121 HOU, Z., YASHIMA, T., Meso-porous Ni/Mg/Al catalysts for methane reforming with CO₂, *Appl. Catal. A*, Vol. 261, 2004, pp: 205-209
- 122 TSYGANOK, A.I., INABA, M., TSUNODA, T., UCHIDA, K., SUZUKI, K., TAKEHIRA, K., HAYAKAWA, T., Rational design of Mg-Al mixed oxide-supported bimetallic catalysts for dry reforming of methane, *Appl. Catal. A* Vol. 292, 2005, pp: 328-343.
- 123 DAZA, C.E., GALLEGO, J., MORENO, J.A., MONDRAGÓN, F., MORENO, S., MOLINA, R., CO₂ reforming of methane over Ni/Mg/Al/Ce mixed oxides, *Catal. Today* Vol. 133-135, 2008, pp: 357-366

2 Procedimiento experimental

En el presente capítulo se ofrece una descripción de los materiales, técnicas y procedimientos experimentales empleados para la realización de la fase de trabajo experimental de la tesis. Se ha dividido en tres apartados. El primero de ellos describe el modo de preparación de los precursores y sus catalizadores derivados; en el segundo, las técnicas de caracterización empleadas para obtener información acerca de su composición final, estructura y propiedades superficiales; y por último, en un tercer apartado, los equipos y procedimientos empleados en los ensayos catalíticos de reformado.

2.1 Preparación de precursores y catalizadores

Para llevar a cabo la síntesis de los materiales tipo hidrotalcita se utilizaron los reactivos que se detallan en la Tabla 2.1:

Tabla 2.1. Reactivos utilizados en la síntesis de materiales tipo hidrotalcita

Reactivo	PM (g·mol ⁻¹)	Pureza (%p/p)	Referencia comercial
NaHCO ₃	84,01	99,7-100,3	Panreac (131638)
NaOH	40,00	99	Riedel-de Hæn (30620)
Mg(NO ₃) ₂ ·6H ₂ O	253,41	98	Panreac (141402)
Al(NO ₃) ₂ ·9H ₂ O	375,13	98-102	Panreac (141099)
Ni(NO ₃) ₂ ·6H ₂ O	290,81	99	Panreac (121444)
La (NO ₃) ₃ ·6H ₂ O	433,02	99	Panreac (122669)

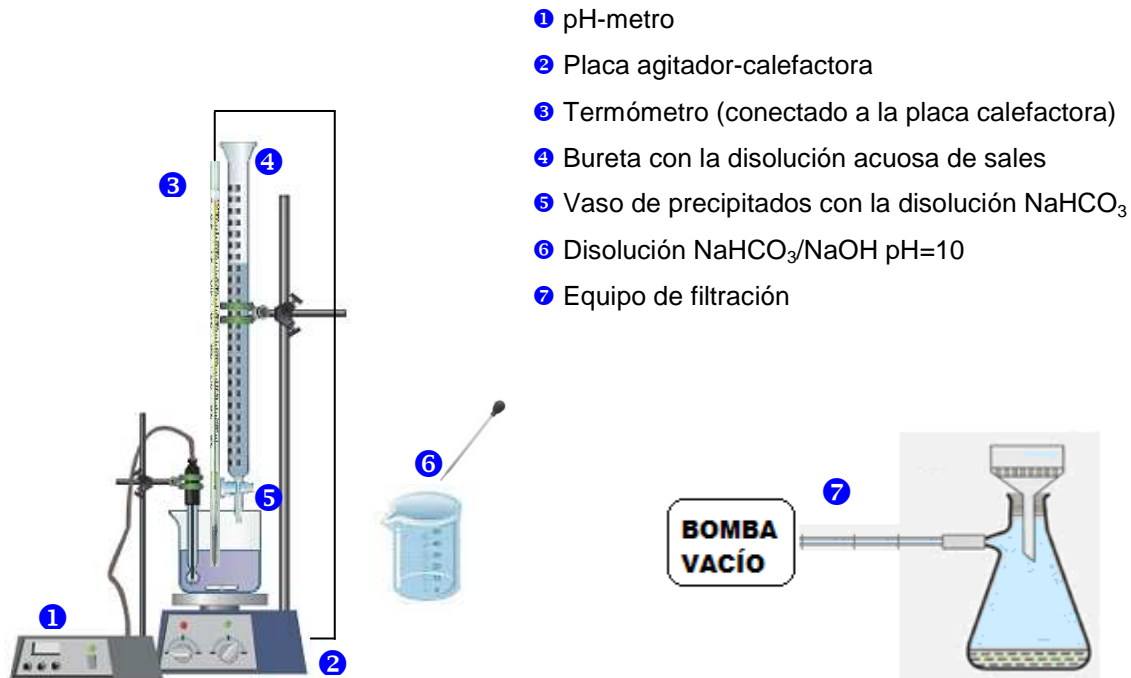
La síntesis de los materiales tipo hidrotalcita se realizó mediante co-precipitación a baja supersaturación ya que, como se mencionó en la Introducción, este método de síntesis produce materiales homogéneos y cristalinos [1,2], y evita problemas de eficiencia de incorporación del metal de transición a la red [3]. Si la hidrotalcita es cristalina, y además se emplea anión carbonato como anión de compensación de carga, la estabilidad térmica será mayor [1]. El agente precipitante empleado es una mezcla tampón NaHCO₃/NaOH a pH 10.

El equipo experimental utilizado se esquematiza en la Fig. 2.1.

El procedimiento experimental consistió en preparar una disolución acuosa saturada de NaHCO₃, de la cual se tomaron 400 mL y se empezó a calentar a 60 °C bajo constante agitación. Se preparó otra disolución de NaOH 2M y, tras el calibrado del pH-metro con patrones de pH 7 y pH 4, se preparó una disolución NaHCO₃/NaOH a pH 10 que es la que se empleó para ajustar el pH durante la síntesis.

Posteriormente, se preparó una disolución acuosa de las sales en la concentración adecuada y se cargó la bureta. Una vez alcanzada la temperatura deseada se empezó a adicionar desde la

bureta, gota a gota, la disolución de las sales, ajustando el pH a 8 mediante adición con pipeta Pasteur de la disolución tampón $\text{NaHCO}_3/\text{NaOH}$. Una vez adicionada toda la disolución de sales, se mantuvo a $60\text{ }^\circ\text{C}$ y con agitación durante 90 min, tras los cuales se procedió a filtrar el precipitado mediante büchner y kitasato conectados a una bomba de vacío. El sólido se lavó repetidas veces con agua destilada a la $60\text{ }^\circ\text{C}$ para favorecer la disolución de los iones Na^+ que podrían contaminar la muestra, como se mostrará posteriormente.



- 1 pH-metro
- 2 Placa agitador-calefactora
- 3 Termómetro (conectado a la placa calefactora)
- 4 Bureta con la disolución acuosa de sales
- 5 Vaso de precipitados con la disolución NaHCO_3
- 6 Disolución $\text{NaHCO}_3/\text{NaOH}$ pH=10
- 7 Equipo de filtración

Fig. 2.1. Instalación experimental para la síntesis de las hidrotalcitas

Finalmente, se secan los sólidos a $110\text{ }^\circ\text{C}$ durante 12 h, obteniéndose los precursores. Se sintetizaron 7 precursores cuyas características se muestran en la Tabla 2.2. La nomenclatura utilizada para los precursores es $z\text{xHTy}$ donde:

- x indica si el catalizador tiene lantano en su composición (La); en caso concreto del precursor sHT2, la s significa que el precursor no tiene níquel
- y indica la relación molar Mg/Al
- z el porcentaje de La, si no aparece número indica que el porcentaje es 1%.

Tabla 2.2. Precursores sintetizados

Precursor	Relación molar Mg/Al	% Ni	% La
sHT2	2	0	0
HT2	2	2	0
LaHT2	2	2	1
2LaHT2	2	2	2
LaHT3	3	2	1
LaHT3.5	3,5	2	1
LaHT4	4	2	1

Para la obtención de los catalizadores, los precursores se calcinaron en mufla con una rampa de $5\text{ }^{\circ}\text{C}\cdot\text{min}^{-1}$, manteniéndose 2 h a la temperatura final de calcinación. Se prepararon en total 12 catalizadores que se resumen en la Tabla 2.3. La nomenclatura utilizada para los catalizadores es zxHTy-b, donde

- zxHTy proviene del precursor
- b es la temperatura de calcinación

Tabla 2.3. Catalizadores preparados

Precursor	Temperatura de calcinación/ $^{\circ}\text{C}$	Catalizador
sHT2	750	sHT2-750
HT2	750	HT2-750
LaHT2	250	LaHT2-250
	350	LaHT2-350
	450	LaHT2-450
	550	LaHT2-550
	650	LaHT2-650
	750	LaHT2-750
2LaHT2	750	2LaHT2-750
LaHT3	750	LaHT3-750
LaHT3,5	750	LaHT3,5-750
LaHT4	750	LaHT4-750

Es importante reseñar que aunque sHT2-750 se ha incluido en la tabla de catalizadores, realmente no lo es dado que no contiene la fase activa (Ni). Sin embargo, se ha preparado para compararlo con las propiedades físico-químicas de los demás catalizadores.

2.2 Técnicas de caracterización

En este apartado se detallaron brevemente las técnicas empleadas para la caracterización de los precursores y los catalizadores.

2.2.1 Análisis químico por ICP-MS

La espectrometría de masas con fuente de plasma de acoplamiento inductivo (ICP-MS) es una técnica de análisis inorgánico, capaz de determinar y cuantificar la mayoría de los elementos de la tabla periódica en un rango dinámico lineal de 8 órdenes de magnitud ($\text{ng}\cdot\text{L}^{-1}$ – $\text{mg}\cdot\text{L}^{-1}$).

Previamente, la muestra debe ser digerida para transformarla de sólido a líquido. Para el análisis de nuestras muestras fue necesario un tratamiento de muestra consistente en una digestión ácida en vaso abierto empleando agua regia ($\text{HNO}_3 + 3\text{HCl}$).

La muestra líquida es vaporizada e ionizada gracias a un plasma de Ar. Los iones una vez formados pasan al espectrómetro de masas donde son separados mediante un analizador y finalmente detectados [4]. Esta señal es proporcional a la concentración por lo que a partir de rectas de calibrado de cada elemento, puede obtenerse la composición de la muestra.

El equipo empleado para las medidas fue un ICP-MS Elan 6000 Perkin-Elmer Sciex equipado con autosampler AS 91. Estos análisis se realizaron en el Servicio Interdepartamental de Investigación (SIdI) de la Facultad de Ciencias de la Universidad Autónoma de Madrid (UAM).

2.2.2 Difracción de Rayos X

Los rayos X se definen como una radiación electromagnética de longitud de onda corta (10^{-5} Å– 100 Å) producida por la desaceleración de electrones de elevada energía o por transiciones electrónicas que implican electrones de orbitales internos de los átomos. El método de difracción de rayos X consiste en hacer incidir sobre un sólido un haz de rayos X a diferentes ángulos de incidencia, recogiendo la intensidad de los rayos reflejados. El fenómeno de difracción se rige por la ley de Bragg (1):

$$n \cdot \lambda = 2 \cdot d_{hkl} \cdot \text{sen} \theta \quad (1)$$

siendo d_{hkl} : distancia interplanar

n : orden de refracción

λ : longitud de onda

θ : ángulo de incidencia

Para las medidas realizadas en este trabajo, los rayos X se obtienen por bombardeo sobre una lámina metálica de Cu contenida en un tubo sellado acelerando electrones a través de una diferencia de potencial del orden de los 40 kV, procedentes de un cátodo constituido por un filamento de W incandescente.

La intensidad de los haces reflejados a cada ángulo se denomina difractograma y a partir de él pueden determinarse las distancias atómicas interplanares características de un sólido determinado. Las intensidades dependen del número y del tipo de centros atómicos de reflexión que existen en cada grupo de planos.

Como cada estructura cristalina tiene determinados parámetros característicos, el conocimiento de estos parámetros es suficiente para identificar el compuesto de una forma inequívoca y definitiva. Sin embargo, hay que tener en cuenta que la aplicabilidad de esta técnica está condicionada por varios factores como:

- El límite de detección, ya que dependiendo de la masa atómica de los elementos se requiere como mínimo un porcentaje en peso que suele oscilar entre el 1 y el 5%.
- El tamaño medio de cristal, ya que a medida que éste disminuye las líneas de difracción se ensanchan y resulta muy difícil su discriminación para tamaños medios de diámetro cristalino menores de 5 nm.
- Posible interferencia o solapamiento de las líneas de difracción de diferentes compuestos.

Las medidas de difracción de rayos X se realizaron en la Unidad de Apoyo del Instituto de Catálisis y Petroleoquímica (ICP-CSIC), sobre muestras en polvo con la cantidad equivalente a 1 cm³, en un difractómetro de Rayos X Policristal X'Pert Pro PANalytical. Se registraron los difractogramas de ángulos (2θ) 4-90°, empleando radiación CuKα (λ = 1,5406 Å, 40 kV, 40 mA), eliminando la radiación CuKβ mediante un filtro de Ni, con una velocidad de barrido de 0,02°/min y un tiempo de acumulación de 2 s. La identificación de las fases cristalinas se realizó por comparación con la base de datos de difracción de rayos X del Joint Committee on Powder Diffraction Standards (JCPDS) mediante el programa X'Pert HighScore Plus. Este programa permitió eliminar la señal originada por CuKα2 antes de comenzar con el procesamiento de los difractogramas.

Además de para la determinación de la estructura cristalina, esta técnica también se empleó para calcular el tamaño medio de partícula, mediante la ecuación de Scherrer (2):

$$d_p = \frac{k \cdot \lambda}{B \cdot \cos \theta} \quad (2)$$

donde: d_p es el diámetro de partícula,

λ es la longitud de onda de la radiación,

θ es el ángulo de difracción,

k es la constante de Scherrer, que toma un valor medio de 0,9

B es la anchura del pico a altura media expresada en radianes.

En la Fig. 2.2 se muestra un difractograma tipo de hidrotalcita, donde aparecen identificadas las señales de cada plano cristalográfico. Los parámetros cristalográficos de esta estructura se calcularon de acuerdo a las siguientes fórmulas [5], donde a indica la distancia media entre cationes (3) y c el espaciado entre capas (4).

$$a = 2d_{110} \quad (3)$$

$$c = 3d_{003} \quad (4)$$

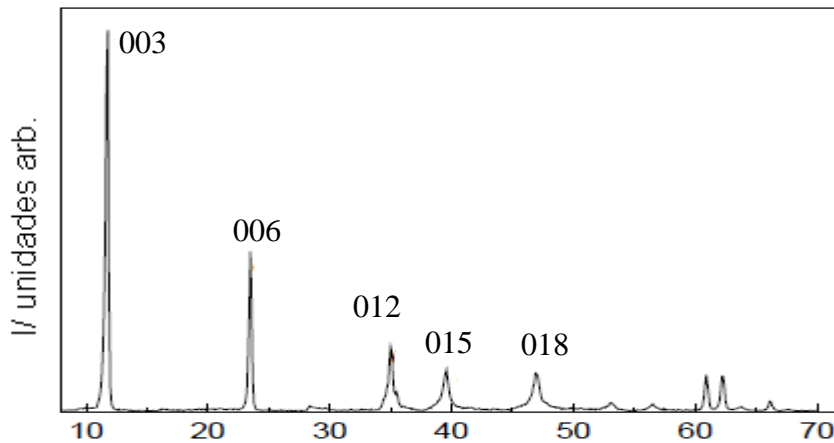


Fig. 2.2. Difractograma tipo de la estructura hidrotalcita

La evolución de la estructura cristalina de los precursores en función de la temperatura se estudió empleando una cámara de reacción XRK 900 (Anton Paar) equipada con una bomba ultramolecular. El experimento se llevó a cabo haciendo un barrido entre 100 y 750 °C con una rampa de temperatura de 10 °C·min⁻¹.

La fase cristalina de los catalizadores obtenidos tras la calcinación de las hidrotalcitas posee estructura cúbica tipo NaCl. El parámetro de celda a se calcula según la expresión (5):

$$a = d\sqrt{h^2 + k^2 + l^2} \quad (5)$$

Sin embargo, para minimizar las fuentes de error debido a la absorción de rayos X, el desplazamiento del eje de rotación o los errores en la determinación de las constantes de cámara se representaron los parámetros de celda calculados para los picos cristalográficos a 2θ 43, 63 y 79° frente al factor de Nelson-Riley (6) [6].

$$\left(\frac{\cos^2 \theta}{\sin \theta} + \frac{\cos^2 \theta}{\theta} \right) \quad (6)$$

2.2.3 Resonancia magnética nuclear ^{27}Al

La Resonancia Magnética Nuclear (RMN) se basa en la medida de la absorción de la radiación electromagnética en la región de radiofrecuencias aproximadamente de 4 a 900 MHz. En este proceso de absorción están implicados los núcleos de los átomos. Para que el proceso de absorción tenga lugar, debe someterse a los núcleos a un intenso campo magnético lo que conduce a un desdoblamiento de sus niveles de energía [7]. Cada núcleo se ve afectado por dicho campo, así como por los campos creados en su entorno por los núcleos cercanos y por la distribución electrónica.

Las interacciones nucleares dependen de la orientación relativa de las moléculas. En los espectros registrados en disolución, las interacciones se promedian debido al rápido movimiento de las moléculas, dando lugar a señales estrechas. En estado sólido, donde la movilidad está muy restringida, se obtiene señales anchas, resultado de la suma de:

- Señales de todas las posibles orientaciones
- Anisotropía del desplazamiento químico provocada por la interacción del campo magnético externo con los electrones que rodean el núcleo, que también poseen momento magnético. Resulta del hecho de que los átomos en las moléculas raramente poseen una distribución de electrones con simetría esférica; en su lugar, la densidad electrónica tiene más bien forma de elipsoide. El grado en el que la densidad de electrones afecta la frecuencia de resonancia de un núcleo depende de la orientación de la nube de electrones con respecto al campo magnético externo.
- Los acoplamientos dipolares (homo y heteronucleares), provocados por las interacciones directas entre los momentos magnéticos asociados a dos núcleos.
- El acoplamiento cuadrupolar, que se produce cuando los núcleos poseen un espín semientero $I > \frac{1}{2}$ (caso de ^{27}Al). Estos núcleos se caracterizan porque poseen una forma no esférica asociada con un momento cuadrupolar nuclear, que interacciona con los gradientes de campo eléctrico originados por distribución asimétrica de las cargas que los rodean.

Para suplir la insuficiencia de movimiento molecular en sólidos se emplea la rotación macroscópica de la muestra. Si una muestra sólida se gira suficientemente rápido alrededor de un eje que forma un ángulo de $54,7^\circ$ con la dirección principal del campo magnético externo, denominado ángulo mágico, el ensanchamiento dipolar se promedia, se elimina la anisotropía del desplazamiento químico y se pueden obtener espectros de alta resolución.

A pesar de su complejidad, estos espectros contienen información única acerca de la estructura y el entorno de los materiales estudiados. La interacción de los momentos magnéticos de los núcleos con los campos magnéticos creados por otros átomos (campos internos) produce una modificación de los niveles de energía, la cual produce variaciones en la

posición y forma de las líneas que componen el espectro RMN. Esto hace posible identificar el entorno ocupado por los átomos del interior del sólido. En particular, el efecto de apantallamiento producido por los electrones que rodean a cada núcleo produce una variación de la frecuencia de resonancia que es característica del átomo en ese entorno. Esta variación es conocida como desplazamiento químico (δ) (7):

$$\delta = \frac{\nu - \nu_{ref}}{\nu_{ref}} \cdot 10^6 \text{ (ppm)} \quad (7)$$

y viene expresada en partes por millón respecto a la posición de la línea de un compuesto tomado como referencia. Para este estudio se emplearon dos referencias: la referencia secundaria $\text{Al}(\text{NH}_4)(\text{SO}_4)_2 \cdot 12\text{H}_2\text{O}$ a -0,4 ppm respecto a la referencia primaria $\text{Al}(\text{NO}_3)_3$.

El equipo empleado fue un espectrofotómetro Bruker AV 400 WB, equipado con una sonda multinuclear (^{15}N - ^{31}P) CPMAS de triple canal (BL4 X/Y/1H) para rotores de 4 mm, con giro hasta 15 KHz. Estos análisis se realizaron en SIdI de la Facultad de Ciencias de la UAM.

2.2.4 Análisis termogravimétrico

El análisis termogravimétrico consiste en la medida de la variación de masa tras someter una sustancia a un programa de temperatura programada. En nuestro caso se llevaron a cabo dos tipos de experimentos:

- TPO (oxidación a temperatura programada), que tenía como objetivo determinar el perfil de descomposición térmica de los precursores, así como evaluar la tasa de formación de carbono de los catalizadores después de la reacción de reformado seco de metano.
- TPR (reducción a temperatura programada), que tenía como objetivo determinar la temperatura de reducción de los catalizadores.

El equipo empleado fue una termobalanza Mettler-Toledo TGA/SDTA 851 con software STAR 8.10 acoplado a un espectrómetro de masas Pfeiffer ThermoStar GSD 301 T3. La termobalanza puede operar desde temperatura ambiente hasta 1100 °C y tiene una resolución de 1 μm . El espectrómetro de masas puede identificar compuestos de masa molecular entre 1 y 300.

El método empleado para el TPO de los precursores fue una rampa de 25 a 950 °C a 5 °C·min⁻¹, empleando una mezcla de gases O_2/N_2 10/40, con un caudal total de gas de 50 mL·min⁻¹ y una corriente de purga de N_2 50 mL·min⁻¹. Se empleó una rampa de 5 °C·min⁻¹ por ser la rampa utilizada en la calcinación de los precursores. Para determinar la tasa de formación de carbono se empleó la misma composición de gas, pero el método de calentamiento empleó una rampa de 10 °C·min⁻¹.

El método empleado para el TPR de los precursores fue una rampa de 25 a 950 °C a 10 °C·min⁻¹, empleando 50 mL·min⁻¹ de H₂, empleando una corriente de purga de N₂ 50 mL·min⁻¹.

En el espectrómetro de masas se evaluaron las masas principales de H₂O (m/z = 18) y CO₂ (m/z = 44) para los experimentos de TPR y TPO de los precursores.

2.2.5 Isotermas de adsorción-desorción de N₂

Las isotermas de adsorción-desorción de N₂ se emplean para determinar el área superficial, el volumen y la distribución de tamaño de poros. Están basadas en el fenómeno de fisisorción que se produce cuando un gas adsorbible se pone en contacto con la superficie de un sólido, mediante interacciones tipo Van der Waals, produciéndose un equilibrio entre las moléculas adsorbidas y las moléculas en fase gaseosa. La fisisorción en los poros transcurre en dos etapas: la adsorción en monocapa/multicapa y la condensación capilar. En la adsorción en monocapa, las moléculas se adsorben en la superficie del sólido, mientras que en la multicapa, las moléculas se adsorben en capas consecutivas. La condensación capilar viene acompañada normalmente por el fenómeno de histéresis, lo cual implica que el proceso de adsorción no coincide con el de desorción. Este fenómeno nos da información del tipo de poros que posee el material. La relación entre las moléculas adsorbidas y la presión a temperatura constante se puede representar en una isoterma de adsorción.

Según la IUPAC (International Union of Pure and Applied Chemistry), en función del tamaño de poro, existe la siguiente clasificación:

- Macroporos: Tamaños de poro superior a 50 nm.
- Mesoporos: Tamaños de poro comprendido entre 2 y 50 nm.
- Microporos: Tamaños de poro inferiores a 2 nm.

Las isotermas pueden tomar 6 formas (Fig. 2.3). La forma de estas isotermas provee información sobre la naturaleza de la adsorción, del adsorbato y el adsorbente:

- La isoterma tipo I o isoterma de Langmuir se caracteriza por un alto grado de adsorción a presiones relativas muy bajas y es característica de sólidos microporosos.
- La isoterma tipo II está frecuentemente asociada a sólidos no-porosos o macroporosos, con la formación inicial de una monocapa de moléculas adsorbidas y la posterior adsorción en multicapas, a presiones relativas próximas a la unidad.
- La isoterma III corresponde a sólidos macro y mesoporosos. Esta isoterma sigue un incremento exponencial a medida que la presión relativa se aproxima a uno, dado que comienza la condensación en multicapas.

- La isoterma tipo IV posee un comportamiento parecido a la isoterma tipo II, con la diferencia de que la condensación ocurre a presiones relativas más bajas y es característica de sólidos mesoporosos.
- La isoterma tipo V es similar a la isoterma tipo III con la diferencia de que la condensación capilar ocurre a presiones relativas intermedias, lo cual indica que se trata de sólidos mesoporosos.
- La isoterma tipo VI raramente se presenta. Es característica de sólidos no porosos con una superficie muy uniforme.

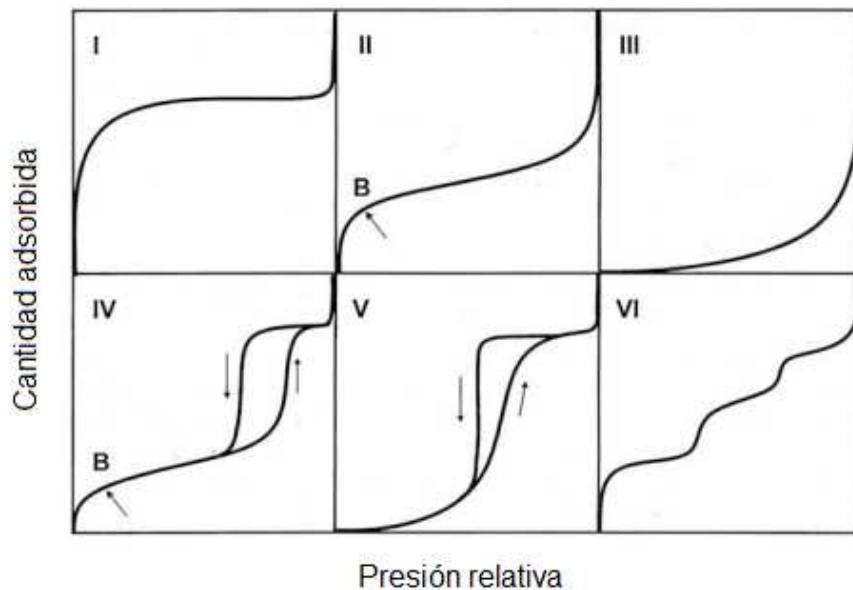


Fig. 2.3. Clasificación de las isothermas de adsorción según la IUPAC.

En las isothermas IV y V se observa que la adsorción se produce a presiones relativas superiores que la desorción, generándose un ciclo de histéresis en la isoterma de adsorción-desorción. Esto es debido al fenómeno de condensación capilar. Existen 4 tipos de bucles de histéresis (Fig. 2.4):

- H1: Presenta un ciclo angosto, con sus ramas de adsorción y desorción paralelas entre sí. Es característico de materiales con poros cilíndricos abiertos y cerrados o de aglomerados de partículas esféricas de tamaños y distribuciones aproximadamente uniformes.
- H2: Se caracteriza por un ciclo de histéresis ancho, lo que se traduce en un *plateau* pronunciado. Es el que representa a la mayoría de los óxidos inorgánicos.
- H3 y H4 no presentan un *plateau* a presiones relativas altas, por lo que a veces es difícil determinar la rama de desorción. Estos bucles de histéresis son típicos de aglomerados de poros de placa paralelas (*slit-shaped*), como lo son las arcillas pilareadas. La tipo H4 también es característica de los carbones activados, pero en este caso la distribución de tamaños de poros está en el rango de los microporos.

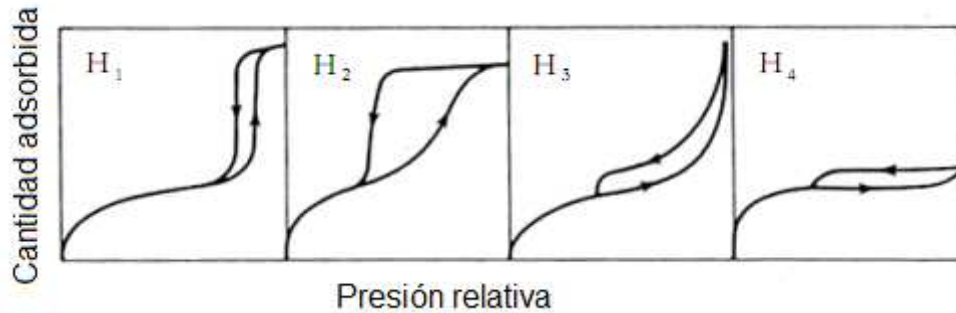


Fig. 2.4. Clasificación de los distintos bucles de histéresis según la IUPAC.

El experimento se lleva a cabo midiendo la cantidad de N_2 adsorbido a $-196\text{ }^\circ\text{C}$ (temperatura del N_2 líquido) sobre una muestra, en función de la presión parcial del N_2 . A medida que la adsorción progresa, disminuye la presión del sistema hasta alcanzar el equilibrio. Con la cantidad adsorbida a diferentes presiones se traza la isoterma de adsorción, en la que se representa el volumen adsorbido en función de la presión de equilibrio.

La forma más común de calcular el área superficial de un sólido, a partir de la isoterma de adsorción de gases, es hallar el valor de la monocapa a partir de la ecuación de Brunauer, Emmett y Teller (BET) [4] (8):

$$\frac{p}{V(p^\circ - p)} = \frac{1 + (c - 1)}{V_m c} \times \frac{p}{p^\circ} \quad (8)$$

donde: V_m es la capacidad de la monocapa

c es una constante

p es la presión de equilibrio

p° es la presión de saturación de vapor

La teoría BET es una simplificación de la realidad y se basa en las siguientes suposiciones:

- Homogeneidad de los lugares de adsorción del sólido.
- Las interacciones entre las moléculas de adsorbato vecinas son despreciables frente a las fuerzas adsorbente-adsorbato.
- Todas las moléculas en las capas posteriores a la primera se tratan como equivalentes a pesar de que es esperable que la interacción disminuya considerablemente con la distancia a la superficie.
- La condensación hasta formar una película de líquido ocurre a la presión de saturación del adsorbato.

El área y volumen de microporo se pueden calcular a partir de los datos de adsorción de N_2 utilizando el método de la denominada curva t. Éste consiste en representar el volumen de nitrógeno adsorbido frente al parámetro 't', que representa el espesor estadístico de la capa adsorbida en una superficie no porosa a una determinada presión relativa.

El modelo utilizado habitualmente para obtener el valor de 't' es el desarrollado por Harkins y Jura. En este modelo se define la ecuación (9):

$$t = \left(\frac{13,99}{(0,34 - \log(p/p_0))} \right)^{\frac{1}{2}} \quad (9)$$

donde p es la presión de equilibrio y p₀ es la presión de saturación.

La distribución de volumen de poro (equivalente a la distribución de diámetro de poro) también se puede determinar, ya que la isoterma de adsorción permite relacionar la cantidad de adsorbato adquirido en un paso, con el tamaño medio de los poros llenados en ese mismo paso. El cálculo de la distribución de volumen de poro se puede determinar mediante el método desarrollado por Barrett, Joiner y Halenda [8], denominado más comúnmente como modelo B.J.H., que se rige según la ecuación (10):

$$V_k = R_k \left[V_k^c - (t_{x(k-1)} - t_{xk}) \sum_{i=1}^{k-1} S_i \frac{(r_i - t_x)}{r_i} \right] \quad (10)$$

donde V_k es el volumen de los poros que se han vaciado de condensado capilar en el intervalo k, comprendido entre las presiones x_(k-1) y x_k,

V_k^c es la variación total de volumen entre las presiones x_(k-1) y x_k

t_{xk} y t_{x(k-1)} son los espesores de la capa adsorbida correspondientes a las presiones x_{k-1} y x_k

r_i es el radio medio correspondiente al intervalo i y S_i su área

R_k se calcula según la ecuación (11):

$$R_k = \left(\frac{r_k}{r_k - t_{xk}} \right)^2 \quad (11)$$

donde r_k representa el radio medio.

Este modelo considera un sistema de poros cilíndricos no interconectados llenos de condensado capilar en el punto correspondiente al valor más elevado de la presión relativa (intervalo inicial de la rama de desorción) [9], Este método también aplica la ecuación de Kelvin (12):

$$\ln \frac{p}{p^o} = -\frac{2\gamma V}{rRT} \quad (12)$$

donde γ es la tensión superficial, V es el volumen molar del líquido condensado, r es el radio del poro cilíndrico, R es la constante de gases y T la temperatura.

El método BJH fue elaborado para poros cilíndricos, pero puede generalizarse para diferentes modelos geométricos de porosidad utilizando en cada caso factores geométricos adecuados.

Durante muchos años fue habitual el uso de la rama de desorción para el cálculo de la distribución de tamaños, pero esto nos puede llevar a una distribución alejada de la realidad. Para determinar que rama usar hay que tener presente tres problemas relacionados entre sí:

- Efectos de red (bloqueo de poros).
- Condensación demorada.
- Inestabilidad del condensado por debajo de una cierta presión crítica p/p^0 .

En la etapa de desorción, para que un determinado poro pueda evaporarse a una cierta presión debe contar con un camino libre de fluido condensado de modo que pueda llegar al exterior de la muestra en contacto con la fase gaseosa y así poder desorberse. Es decir, la desorción de un poro depende del estado de sus poros vecinos. La probabilidad que tal camino exista dependerá de la cantidad de fluido condensado que aún permanezca en el sólido, lo que da lugar al llamado efecto de bloqueo de poro.

Por el contrario, en el proceso de condensación el bloqueo no existe, ya que todos los poros están en contacto con la fase gas, por lo que si algún poro todavía está vacío y rodeado de poros llenos de fluido condensado, solo deberá esperar que la presión sea lo suficientemente alta para que la burbuja de gas en su interior condense y luego se llene de fluido a través del flujo de líquido proveniente de sus poros vecinos. Es decir, es preferible la utilización de la rama de adsorción para el cálculo de la distribución de tamaño de poro.

El equipo empleado fue ASAP 2420 Micromeritics, cuyo rango de medida es de 0 a 950 mmHg. Inicialmente la muestra se desgasifica a 140 °C durante 24 h para eliminar los gases fisisorbidos sobre la superficie y posteriormente se lleva a cabo el experimento de adsorción. Para el procesado de los resultados se empleó el software ASAP 2420 de Micromeritics. Las medidas se realizaron en la Unidad de Apoyo del ICP-CSIC.

2.2.6 Porosimetría de Hg

Esta técnica permite determinar el volumen y distribución de tamaño de poro de sólidos en el rango de los macroporos. Se basa en la medida de la penetración de Hg en función de la presión aplicada. El proceso se lleva a cabo aumentando lentamente la presión desde vacío. A cada presión se toma el volumen de mercurio introducido en el sólido y mediante la ecuación de Washburn se calcula el radio de poro correspondiente (13):

$$r_p = \frac{-2\gamma \cos \theta}{\Delta p} \quad (13)$$

donde el ángulo de contacto $\theta = 141^\circ$, la tensión superficial $\gamma = 480 \text{ mN}\cdot\text{m}^{-1}$, r_p es el radio medio de poro y p la presión aplicada.

Los valores de ángulos de contacto de Hg con un sólido se encuentran normalmente entre 130 y 150°, pero como es difícil medir para todas las muestras, se ha adoptado el valor de 141°

como un estándar para comparar los resultados obtenidos entre distintos laboratorios y muestras [4].

El equipo empleado fue un AutoPore IV 9500 de Micromeritic, que es capaz de medir diámetros de poro desde 3 nm hasta 360 μm .

Inicialmente la muestra se seca a 110 °C durante 24 h para eliminar los gases fisisorbidos sobre la superficie y posteriormente se lleva a cabo la porosimetría. Para el procesado de los resultados se empleó el software Autopore IV 9500 de Micromeritics. Las medidas se realizaron en la Unidad de Apoyo del ICP-CSIC.

2.2.7 Microscopía electrónica de barrido

La microscopía electrónica de barrido (SEM) es una técnica de caracterización de carácter no destructivo para el análisis morfológico de sólidos. En un microscopio electrónico de barrido, el haz pasa a través de las lentes condensadoras y de objetivo, y es barrido a lo largo de la muestra por las bobinas de barrido, mientras que un detector cuenta el número de electrones secundarios o retrodispersados emitidos por cada punto de la superficie. La señal procedente del detector se usa para modular la intensidad de haz de electrones del monitor, el cual a su vez es barrido sobre la pantalla del monitor de manera sincronizada con el barrido del haz de electrones sobre la muestra, formándose así la imagen.

Dentro de los fenómenos que tienen lugar en la muestra bajo el impacto de los electrones, el más importante es la emisión de electrones secundarios con energías de unas cuantas decenas de eV, seguido de la emisión de electrones retrodispersados con mayores energías. Los electrones secundarios son emitidos por la muestra en procesos inelásticos de ionización debido a la colisión con el haz incidente (altamente energético). Estos electrones de baja energía (hasta 50 eV) vuelven a ser absorbidos por átomos adyacentes, pudiendo escapar del espécimen tan sólo los electrones secundarios generados cerca de la superficie. Debido a esto, las imágenes formadas por electrones secundarios representan las características de la superficie de la muestra.

Una fracción de los electrones del haz incidente pueden abandonar el material como electrones retrodispersados (BSE) con su energía reducida por interacciones inelásticas en la muestra. Por convenio se consideran BSE aquellos electrones con energía entre 50 eV y la energía del haz incidente. La intensidad de los electrones retrodispersados depende del número atómico promedio de la muestra pues elementos más pesados producirán más electrones retrodispersados.

Si el microscopio electrónico viene acoplado a un detector EDX (analiza la dispersión de energía de rayos X según sus energías incidentes) puede obtenerse un análisis elemental de la muestra. Cuando un haz de electrones es enfocado sobre la muestra provoca una serie de tránsitos electrónicos entre diferentes niveles de energía. El ion excitado se relaja a su estado inicial por la transferencia de un electrón de un orbital exterior a una capa interior, lo que da lugar a la emisión de rayos X. Cada elemento tiene un espectro de emisión característico que consiste en una serie de máximos nítidos, cada uno de los cuales corresponde a una transición electrónica desde un orbital de alta energía a un orbital de baja energía. Este espectro es característico de cada elemento por lo que proporciona un método de análisis elemental [4].

La preparación de la muestra consiste en dispersarla sobre una cinta adhesiva de doble cara adherida a un portamuestras. Posteriormente se metaliza la superficie con una fina capa de oro para mejorar su conductividad. El equipo empleado fue un Sputter Caoter SC502.

El microscopio utilizado fue un Microscopio Hitachi S-3000N acoplado a un analizador por Energía Dispersiva de Rayos X de Oxford Instruments (modelo INCAx-sight). El voltaje de aceleración aplicado fue 20 kV y la distancia de la fuente a la muestra 15 mm. El grado de penetración del haz de radiación para un voltaje de 20 kV es de 1,5 μm .

Para medir el tamaño de las partículas se empleó el programa DigitalMicrograph 3.4 de Gatan Inc. Un ejemplo de una de las medidas se muestra en la Fig. 2.5.

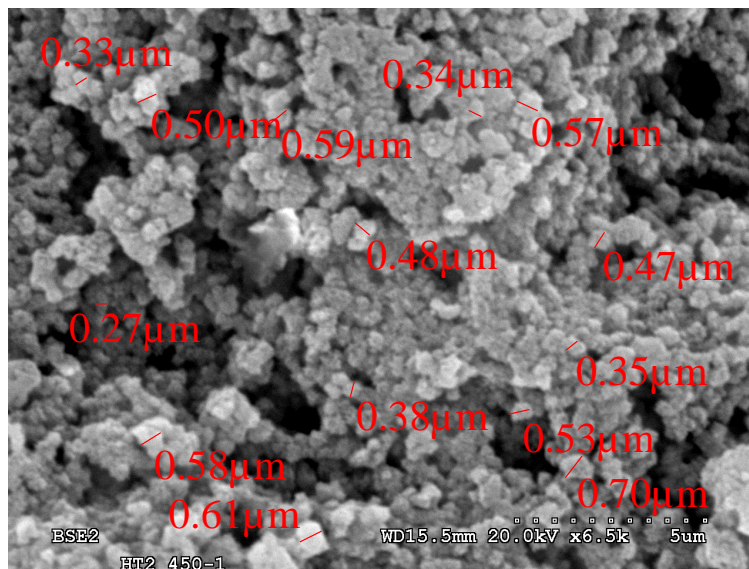


Fig. 2.5. Ejemplo de la medida de tamaño de partícula mediante el programa DigitalMicrograph 3.4 de Gatan Inc.

2.2.8 Medidas de acidez superficial

La acidez total y la fortaleza de los centros ácidos se determinaron mediante quimisorción de NH_3 y desorción a temperatura programada. Se empleó esta molécula porque es capaz de adsorberse en centros ácidos pequeños, debido a su reducido tamaño y a su fuerte basicidad.

En primer lugar, la muestra se desgasificó a la temperatura elegida durante 18 h y se enfrió hasta 100 °C. A esta temperatura se realizó la isoterma de adsorción de NH_3 hasta presiones absolutas de 400 mmHg. A continuación se desgasificó la muestra a 100 °C durante 4 h con lo que se eliminó el NH_3 fisisorbido. Nuevamente se registró una isoterma de NH_3 hasta 400 mmHg. Esta vez todo lo adsorbido es lo fisisorbido, así que restando ambas isotermas se obtiene la cantidad de NH_3 quimisorbido sobre los centros ácidos de la muestra. El volumen de NH_3 quimisorbido se mantiene constante al aumentar la presión, es decir, se ha alcanzado la monocapa. La media aritmética entre esos valores permiten calcular los mmol de NH_3 adsorbidos y en número de centros ácidos mediante las ecuaciones (14) y (15):

$$\text{mmolNH}_3 \cdot \text{g}^{-1} = \frac{V_{\text{NH}_3 \text{ quimisorbido}} (\text{cm}^3 \cdot \text{g}^{-1}) \cdot 1000}{22,4 (\text{cm}^3 \cdot \text{mmol}^{-1})} \quad (14)$$

$$\text{centros ácidos} \cdot \text{g}^{-1} = \frac{6,022 \cdot 10^{23} \cdot \text{mmolNH}_3 \text{ quimisorbido} \cdot \text{g}^{-1}}{10^6} \quad (15)$$

Para determinar la fuerza ácida se realizaron desgasificaciones a 150, 250 y 350°C durante 4 h adsorbiendo NH_3 a 30 °C y 400 mmHg. De esta forma se obtiene la cantidad de NH_3 que se readsorbe a cada temperatura. Con ello se puede calcular el NH_3 no desorbido a cada temperatura, que se corresponde con los centros ácidos que existen a esa temperatura. La fuerza ácida se define como la concentración de centros ácidos que permanecen en la muestra a cada temperatura.

La temperatura de desgasificación elegida para todos los catalizadores fue de 350 °C, salvo en el estudio de la influencia de la temperatura de calcinación, donde se desgasificaron a 200 °C. El equipo empleado para hacer las medidas fue un Micromeritics Asap 2010, cuyo rango de trabajo es de 0 a 950 mmHg. La temperatura máxima a la que se puede desgasificar es 400 °C dado que los portamuestras son de vidrio. El amoniaco empleado es de Air Liquide, de pureza 99,996%. Las medidas se realizaron en la Unidad de Apoyo del ICP-CSIC.

2.2.9 Medidas de basicidad superficial

La basicidad de los catalizadores se determinó mediante la reacción de Knoevenagel empleando benzaldehído y diferentes reactivos con diferente pK_a que se encuentran resumidos en la Tabla 2.4.

Tabla 2.4. Reactivos utilizados en la determinación de la basicidad superficial a través de la condensación de Knoevenagel.

Reactivo	pK_a	PM ($g \cdot mol^{-1}$)	Pureza (%p/p)	Referencia comercial
Benzaldehído	---	106,12	> 99	Aldrich (12120)
Etil cianoacetato	9	113,11	> 98	Aldrich (E1,842-5)
Acetoacetato de etilo	10,7	130,14	> 99	Fluka (00410)
Malonato de etilo	13,3	160,17	99	Aldrich (D9,775-4)
Bromoacetato de etilo	16,5	167,01	95	Fluka (17020)

Esta reacción consiste en una adición nucleófila de un carbono activado (ácido) situado entre dos grupos aceptores de electrones, sobre un grupo carbonilo, seguida de pérdida de una molécula de agua (Fig. 2.6). Se emplea esta reacción como medida de basicidad superficial, dado que es necesario un catalizador básico para que se produzca. Se emplean reactivos con valor creciente de pK_a dado que cuanto mayor es, más basicidad se requiere por parte del catalizador. Por tanto, el comportamiento catalítico en las diferentes reacciones indicará una mayor o menor fortaleza básica.

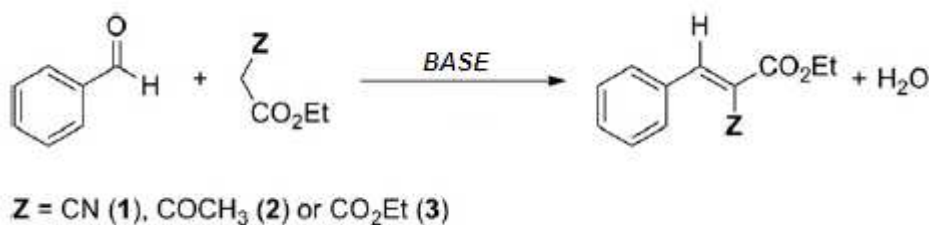


Fig. 2.6. Condensación de Knoevenagel de benzaldehído empleando diferentes compuestos.

La Fig. 2.7 muestra el montaje empleado para realizar la reacción. La temperatura empleada se resume en la Tabla 2.5 junto con las cantidades empleadas de catalizador y de los reactivos. La cantidad de benzaldehído empleada en cada ensayo es la misma que la empleada para cada uno de los reactivos con diferente pK_a . La reacción se llevó a cabo bajo continua agitación y en atmósfera inerte para evitar la oxidación del benzaldehído.

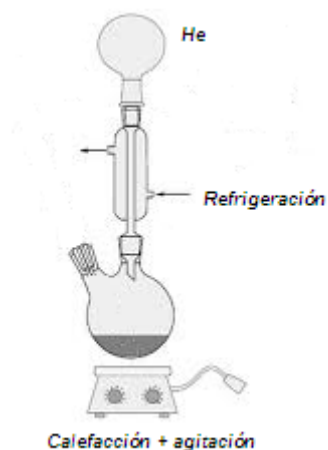


Fig. 2.7. Montaje para la medida de la basicidad superficial empleando la reacción de condensación de Knoevenagel.

Tabla 2.5. Condiciones de los ensayos realizados.

pK _a	Reactivo	% catalizador	T (°C)	mmol
9	Cianoacetato de etilo	1	120	14
10,7	Acetoacetato de etilo	2	120	9
13,3	Malonato de etilo	10	150	7
16,5	Bromoacetato de etilo	10	130	7

Para medir los productos de reacción se empleó un cromatógrafo de gases Hewlett Packard 5890 SERIES II. Este cromatógrafo dispone de un inyector manual donde se inyecta la muestra mediante una jeringa de 10 µL. El detector empleado es un detector de ionización de llama (FID) y sus características así como los parámetros del método, vienen resumidos en la Tabla 2.6.

Tabla 2.6. Parámetros del método de análisis del cromatógrafo de gases.

VÁLVULA DE INYECCIÓN	Volumen inyectado = 0,5 µL Temperatura inyector = 210 °C
HORNO +COLUMNA	<u>Método calentamiento:</u> T inicial horno = 40 °C isoterma durante 5 min Rampa 5 °C·min ⁻¹ hasta 250 °C Isoterma 250 °C durante 13 min <u>Columna:</u> Supelco SLB™-5ms (30 m x 0,25 mm x 0,25 µm) Flujo en columna = 60 mL·min ⁻¹ Ar.
DETECTOR (FID)	Temperatura detector = 240 °C Flujo H ₂ = 30 mL·min ⁻¹ . Flujo aire comprimido = 300 mL·min ⁻¹ .

El detector FID está basado en la medida de variaciones de la corriente de ionización en una llama de aire-hidrógeno debido a la presencia de sustancias eluidas. La mayoría de los compuestos orgánicos cuando pirolizan a la temperatura de una llama, forman partículas con carga que originan una corriente constante. En la llama se coloca un colector y también es

necesario un amplificador de alta impedancia, debido a que la corriente originada por la pirolización de los compuestos es pequeña. La señal es proporcional a la concentración de cada analito por lo que empleando rectas de calibrado se pueden determinar sus concentraciones. El rango de basicidad y de fortaleza básica se mide estudiando la evolución de los rendimientos de la reacción y sus selectividades.

2.2.10 Espectrofotometría UV-visible-NIR

La espectrofotometría UV-visible aplicada a sólidos se basa en el fenómeno de reflectancia difusa. Cuando un haz de radiación UV-visible incide sobre una muestra sólida, parte de la energía es absorbida por la muestra y parte reflejada como consecuencia del diferente índice de refracción existente entre los medios. Esta técnica nos da información de las transiciones electrónicas, aunque también comprende las contribuciones de los movimientos vibracionales y rotacionales.

La energía necesaria para pasar del estado basal al primer estado excitado es tan grande, que solo los átomos con electrones de valencia poco ligados presentan absorción en la región visible. Hay tres tipos de absorciones posibles:

- Transiciones producidas por electrones π , σ y n .
- Transiciones producidas por electrones d y f .
- Transiciones producidas por transferencia de carga.

En las muestras que nos ocupan se estudiarán las transiciones producidas por electrones d y f . El Ni es un metal de transición que no tiene su capa externa d totalmente llena, al igual que La, que no tiene su capa externa f totalmente llena. La absorción en ambos casos se produce como consecuencia del paso de un electrón de un nivel inferior de energía a otro de mayor energía.

El espectro resultante es el porcentaje de reflexión en ordenadas (% R) frente a la longitud de onda en abscisas. Este espectro no guarda relación numérica directa entre la intensidad de la banda y la concentración, debido a las distorsiones espectrales originadas por la constante variación de la longitud efectiva de paso. La corrección que se aplica para linealizar estos datos es la transformación de Kubelka-Munk (16):

$$f(R) = \frac{(1 - R_{\infty})^2}{2R_{\infty}} \quad (16)$$

donde $f(R)$ o función de Remisión es el resultado de una inversión del espectro a un formato similar al caso de absorción, que ya sí puede correlacionarse con la concentración, siempre que se trate de muestras no diluídas. R_{∞} es la relación entre la reflectancia de la muestra y la referencia (generalmente BaSO_4) medidas a una distancia de penetración infinita.

El equipo empleado fue un espectrofotómetro UV/vis/NIR VARIAN Cary 5000, que es un espectrofotómetro de doble haz y doble obturador sincronizados electrónicamente. Las fuentes empleadas son de deuterio (UV) y cuarzo halógeno. Los detectores consisten en un fotomultiplicador y un detector PbS refrigerado para la zona NIR. Los espectros se registraron entre 200 y 2500 nm. La región UV engloba longitudes de onda entre 190 y 380 nm, la región visible entre 380 y 750 nm y el infrarrojo cercano de 750 a 2500 nm. La región UV-visible es la región característica para las transiciones electrónicas de los metales de transición, mientras que en el IR cercano se producen las absorciones debidas a transiciones vibracionales.

Las medidas se realizaron en la Unidad de Apoyo del ICP-CSIC.

2.2.11 Espectroscopía fotoelectrónica de rayos X (XPS)

La espectroscopía fotoelectrónica de rayos X es una técnica de caracterización superficial de carácter no destructivo que permite obtener información, tanto cualitativa como cuantitativa, de los átomos presentes en superficie. Esta técnica se basa en la medida de la energía cinética de los fotoelectrones emitidos por una muestra cuando ésta es irradiada con una fuente de rayos X.

La energía cinética de los fotoelectrones emitidos se puede relacionar con la energía de ligadura (BE) de los átomos según la expresión (17):

$$E_c = h\nu - BE - \phi \quad (17)$$

donde $h\nu$ es la energía de la luz irradiada, BE la energía de enlace y ϕ la función de trabajo.

La función de trabajo del espectrómetro representa el potencial que hay que superar para arrancar un electrón del nivel de Fermi de una muestra al nivel del vacío. Se mide empíricamente, por lo que su valor es conocido. La energía de ligadura es característica de cada elemento y de su estado de oxidación, lo que hace posible la detección de todos los elementos, excepto el hidrógeno y el helio, que no poseen capas internas [4].

Debido a la elevada energía de la radiación utilizada, los electrones arrancados del átomo provienen de las capas más internas. Aunque los rayos X y los electrones penetran en el sólido, el recorrido libre medio para el escape de un electrón con energía 100-1500 eV es típicamente de 2 nm. Por tanto, la información obtenida en el espectro proviene de una región eminentemente superficial.

La forma de los picos viene determinada por una contribución lorentziana y un ensanchamiento gaussiano. La contribución lorentziana se debe al tiempo de vida finito del hueco creado por fotoemisión y, por tanto, depende únicamente de las características del nivel interno. El ensanchamiento gaussiano está relacionado con procesos de excitación térmica, con la presencia de inhomogeneidades en la superficie, con la resolución instrumental y con la radiación incidente.

En este trabajo, el equipo utilizado ha sido un espectrómetro con sistema UHV (presión: 10^{-10} – 10^{-9} mbar), una fuente de rayos X con ánodo doble Al/Mg (modelo XRC-1000) y un analizador de energía PHOIBOS 150 9MCD con detector Multi-Channeltron. La fuente empleada para el análisis de los catalizadores fue una fuente no monocromática de Mg ($h\nu = 1253.6$ eV; 200 W; 12 kV; energía de paso = 25 eV). La función de trabajo de este equipo es 4,3 eV.

El software empleado para el análisis de los espectros fue el programa XPS Peak. La obtención de los porcentajes atómicos se llevó a cabo a partir del área bajo la curva obtenida tras extracción del fondo utilizando el método modificado de Tougaard y ajustando la curva experimental a una lorentziana-gaussiana de proporción variable.

Las medidas se realizaron en la Unidad de Apoyo del ICP-CSIC.

Procedimiento del ajuste.

Para ajustar un nivel interno dado es necesario:

- Identificar el número de picos (componentes) que dan lugar al espectro.
- Identificar el estado químico de cada especie.
- Ajustar los diferentes picos que definen cada componente.
- Cálculo de la composición empleando los factores de Wagner, resumidos en la Tabla 2.7 [10].

Tabla 2.7. Parámetros de Wagner empleados

Elemento	Parámetros de Wagner
Mg 2p	0,12
Al 2s	0,23
Ni 2p _{1/2}	1,5
La 3d _{5/2}	6,0
O 1s	0,66

Calidad del ajuste.

Una vez obtenido un ajuste determinado es imprescindible juzgar la calidad del mismo. Para ello es necesario considerar, por un lado, el acuerdo visual entre el resultado del ajuste y el espectro medido y por otro lado, la diferencia entre la intensidad experimental y de la curva resultado del ajuste en cada punto. La existencia de estructura en los residuos revela frecuentemente la presencia de picos no tenidos en cuenta y, en general, los residuos elevados

ponen de manifiesto incorrecciones en el ajuste. En la Fig. 2.8 se muestra un residuo típico obtenido tras el ajuste de uno de los espectros.

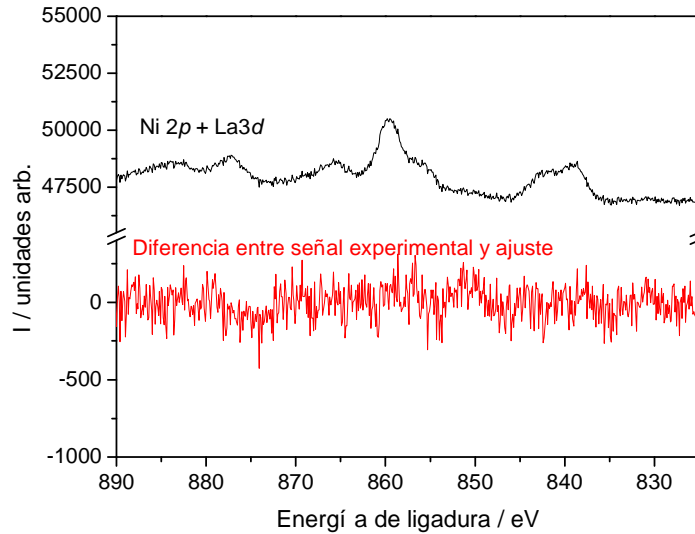


Fig. 2.8. Ejemplo de espectro de la región Ni 2p + La3d y residuo que queda tras el ajuste realizado.

Debido a la naturaleza aislante de las muestras analizadas (lo que provoca que la muestra se cargue positivamente al emitir fotoelectrones durante la medida), los espectros fueron ajustados a la energía de enlace C 1s (BE = 284,6 eV).

Para calcular el grado de reducción se emplea las áreas de los diferentes picos relativos a Ni $2p_{1/2}$, de acuerdo a la siguiente ecuación (18):

$$\% Ni^0 = \frac{Ni^0 2p_{1/2}}{Ni^0 2p_{1/2} + Ni^{2+} 2p_{1/2} + shake-up Ni^{2+} 2p_{1/2}} \quad (18)$$

Los satélites *shake-up* se producen cuando no todos los iones formados se encuentran en su estado basal, si no que se quedan en estados excitados. Esto provoca que la energía cinética emitida por el fotoelectrón sea menor, apareciendo una banda a mayores energías de ligadura [11].

2.2.12 Medidas de quimisorción

Esta técnica permite determinar los centros activos superficiales capaces de quimisorber de forma selectiva. Además, deben cumplirse las siguientes premisas:

- La estequiometría entre adsorbente y adsorbato es conocida.
- La adsorción física es despreciable.

- El adsorbente no difunde ni forma especies complejas con ninguno de los componentes.
- No existe ningún otro fenómeno que consuma parte del adsorbato.

La adsorción de H₂ sobre Ni está ampliamente estudiada en la bibliografía y en base a ello se puede afirmar que es disociativa. La estequiometría de adsorción es H_{ad}:Ni_s =1:1 [ref]. Por tanto, se puede determinar la cantidad de Ni expuesto a partir del hidrógeno consumido.

El método empleado es la quimisorción dinámica o por pulsos, donde 150 mg de catalizador (aprox.) se sitúan en un reactor de cuarzo en forma de U. Previo a la quimisorción se realiza un pretratamiento que consiste en el calentamiento de la muestra en Ar hasta la temperatura de reducción; reducción en flujo de hidrógeno puro durante 2 h a la temperatura adecuada y enfriamiento hasta 30°C en Ar. En la fase de quimisorción se introducen pulsos sucesivamente hasta que la cantidad detectada por el detector de conductividad térmica (TCD) permanece constante, indicando que se ha alcanzado la monocapa.

El detector TCD consiste en un bloque metálico caliente (catarómetro) con dos cavidades por las cuales circula el gas. Los sensores del catarómetro, colocados en las cavidades, son filamentos de tungsteno que se calientan a temperaturas superiores a las del bloque metálico. Se emplean dos pares de filamentos, por uno pasa el gas empleado para la quimisorción (H₂) y por el otro únicamente el gas portador (Ar). Como la resistencia eléctrica varía con la temperatura, se incorpora un circuito de puente de Wheatstone para convertir los cambios de resistencia en señal eléctrica. Cuando los cuatro filamentos se encuentran a la misma temperatura, el puente está en equilibrio y no hay señal. Si por el contrario hay un cambio en la composición del gas, el puente se desequilibra y se genera una señal de salida [4]. Esta señal la recoge un integrador que nos proporciona un pico gaussiano, de forma que la concentración viene representada por el área encerrada bajo el pico.

Esta medida permite cuantificar la cantidad de hidrógeno quimisorbido y con ello el número de átomos de Ni en la superficie, la superficie catalítica por unidad de masa del catalizador, el tamaño de partícula activa y el porcentaje de dispersión del catalizador.

El número de átomos de Ni en superficie por gramo de catalizador (n_{Ni}), referido a condiciones estándar de presión y temperatura, se calcula mediante la ecuación (19):

$$n_{Ni} = \frac{FE \cdot V_{quim.}}{m_{cat} \cdot N \cdot 22414} \quad (19)$$

donde FE es el factor estequiométrico que en el caso de la quimisorción de H₂ es 2. V_{quim} es el volumen de gas quimisorbido y se expresa en cm³, N es el número de Avogadro (6,023·10²³), m_{cat} es la masa de catalizador y 22414 es el volumen molar de un gas ideal en condiciones estándar de presión y temperatura.

La superficie catalítica por unidad de masa del catalizador (S_{Ni}) se calcula de acuerdo a la ecuación (20):

$$S_{Ni} (nm^2 \cdot g_{cat}^{-1}) = n_{Ni} \cdot S_a \quad (20)$$

donde S_a es la superficie que ocupa un átomo de Ni ($0,0649 \text{ nm}^2 \cdot \text{at}^{-1}$).

El tamaño de partícula activa (d_{Ni}) se calcula, considerando que las partículas tienen forma esférica, según la expresión (21):

$$d_{Ni} (nm) = \frac{6 \cdot PM}{\rho_{Ni} \cdot m_{cat} \cdot \%Ni^0 \cdot N \cdot S_a} \quad (21)$$

donde PM es el peso atómico de Ni ($58,71 \text{ g} \cdot \text{mol}^{-1}$), ρ_{Ni} la densidad metálica del Ni ($8,9 \text{ g} \cdot \text{cm}^{-3}$) y $\%Ni^0$ es el contenido de níquel reducido.

La dispersión metálica puede calcularse en función de la masa total de catalizador, en función del contenido de Ni o bien en función de la cantidad de Ni^0 , que es realmente la fase activa. La dispersión total viene determinada por la expresión (22):

$$D(\%) = \frac{V_{quim} \cdot FE \cdot PM}{m_{cat} \cdot 22414} \cdot 100 \quad (22)$$

Para calcular la dispersión de Ni frente al contenido de Ni habría que dividir por $\%Ni$ presente en cada catalizador. Si se quiere calcular la dispersión de Ni frente a la cantidad Ni^0 , habría que dividir por $\%Ni$ nominal y el grado de reducción del catalizador.

2.2.13 Espectroscopía Raman

La espectroscopía Raman es una técnica de caracterización no destructiva que permite obtener información química y estructural de todos los compuestos en los que se producen una modificación de la polarizabilidad de su enlace.

La fuente de radiación empleada suele ser un láser en el rango de luz visible, el infrarrojo cercano o el rango ultravioleta cercano. Se basa en el examen de la luz dispersada por un material al incidir sobre él un haz de luz monocromático. La mayor parte de la luz dispersada presenta la misma frecuencia que la luz incidente (dispersión Rayleigh), pero una pequeña porción de la luz es dispersada inelásticamente experimentando ligeros cambios de frecuencia que son característicos del material analizado e independientes de la frecuencia de la luz incidente (dispersión Raman). En la espectroscopía Raman se miden frecuencias vibracionales como un desplazamiento entre la energía del haz incidente y el dispersado. Los espectros Raman representan la intensidad frente a frecuencia.

Hay dos tipos de dispersión Raman: cuando la molécula tras la dispersión queda en un estado vibracional más elevado (dispersión Stokes), o cuando queda en un nivel energético inferior (Antistokes). Los estudios Raman suelen hacerse en la zona Stokes dado que es la que presenta mayor intensidad.

El equipo empleado fue un espectrómetro PerkinElmer Raman 400F con láser de potencia 100 mW ($\lambda = 785 \text{ nm}$), una resolución espectral de 4 cm^{-1} y un tiempo total de exposición de 20s.

2.3 Ensayos catalíticos

En este apartado se describe el sistema de reacción, las condiciones de operación, los ensayos realizados y las definiciones para expresar los resultados de los diferentes ensayos catalíticos realizados para evaluar la actividad, selectividad y estabilidad de los catalizadores preparados.

Los ensayos catalíticos se llevaron a cabo en un equipo Microactivity Reference PID Eng&Tech conectado en línea a un cromatógrafo Agilent 6890N. En la Fig. 2.9 se muestra una foto de ambos equipos.

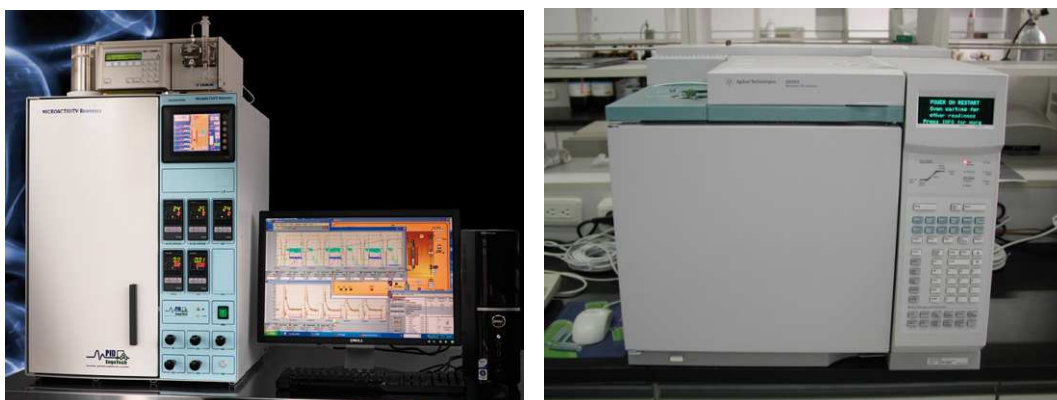


Fig. 2.9. Equipos empleados en la realización de los ensayos catalíticos (imagen derecha: Microactivity Reference; imagen izquierda: Cromatógrafo de gases Agilent 6890N)

2.3.1 Sistema de reacción

Como se indicó anteriormente, el sistema de reacción empleado para realizar los ensayos catalíticos fue un equipo Microactivity Reference PID Eng&Tech. En la Fig. 2.10 se esquematiza dicho equipo.

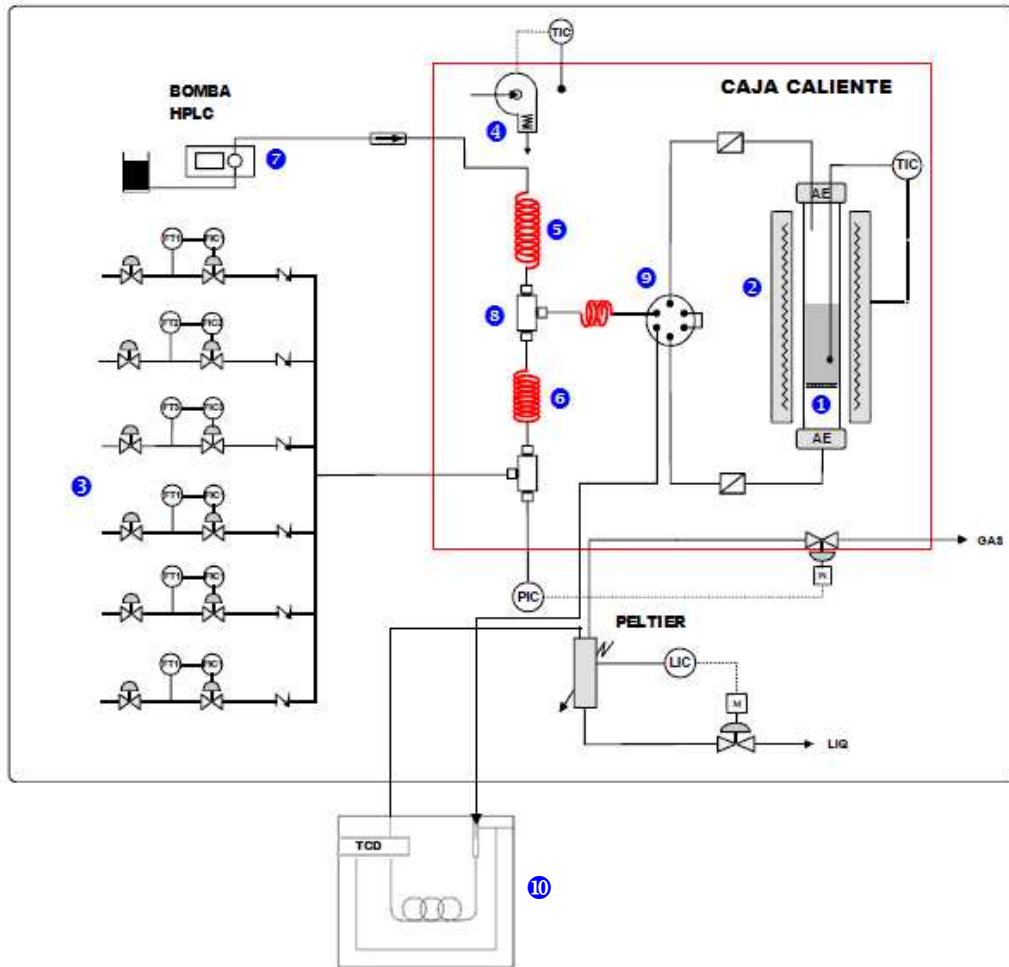


Fig. 2.10. Esquema del equipo de reacción [12]

Componentes:

- Reactor tubular (1): El reactor tubular de flujo empleado es de cuarzo con una longitud de 300 mm y 4 mm de diámetro interno. En su interior se coloca el catalizador soportado con lana de cuarzo. Se dispone de un termopar tipo K, cuya función es medir y registrar la temperatura dentro del lecho catalítico. El flujo en el interior del reactor es descendente, introduciéndose la mezcla reactiva por la parte superior del reactor y obteniéndose los productos de reacción por la parte inferior.

El reactor se aloja en el interior de un horno (2) consistente en una carcasa en cuyo interior se sitúa una resistencia embebida en un material cerámico, cuya temperatura máxima de trabajo es de 1000 °C.

- Sistema de distribución de gases: Está formado por un sistema de 6 controladores de flujo másico (3) que proporcionan un caudal conocido y controlado de N₂, H₂, O₂, CO, CO₂ y CH₄. A la entrada de cada línea de gas se localiza una válvula de corte manual. Para evitar el retorno de los gases posterior a los controladores, se instalaron válvulas antirretorno.

La corriente gaseosa generada se introduce en un sistema de caja caliente que incluye un calefactor eléctrico (4) por convección forzada que permite mantener el trazado del proceso hasta 180 °C si fuera necesario, con objeto de evitar posibles condensaciones en las líneas y elementos del sistema. Bajo el calefactor, se encuentra situado el precalentador- evaporador de los líquidos (5), y bajo éste el precalentador de los gases (6). El sistema de reacción viene equipado también con una bomba de líquidos Gilson 370 (7) que permite introducir líquidos en el sistema.

Una vez precalentados los gases y evaporados los líquidos, estas corrientes se unen en un mezclador (8) y se dirigen hacia la válvula de 6 vías (9), que permite, mediante actuación neumática, seleccionar el camino de la corriente entre dos posibles alternativas: hacia el reactor o desviarla hacia la salida de gases del sistema (*bypass*).

Existen dos filtros de 10 µm, tanto a la entrada como a la salida del reactor, que protegen el sistema de válvulas de posibles partículas que puedan desprenderse.

A la salida del reactor, los productos de reacción pasan por la válvula de seis vías antes de salir de la caja caliente y se dirigen al sistema de análisis conectado en serie. Desde la salida de la caja caliente hasta el equipo de análisis, la corriente gaseosa está calefactada para evitar condensaciones.

- El sistema de análisis empleado fue un cromatógrafo de gases (10). Su funcionamiento se explicará en el siguiente apartado. Después de pasar por el sistema de análisis, los productos retornan al equipo de reacción, cuyo exterior cuenta con un separador de líquido gas (*peltier*), que permite la condensación de líquidos a baja temperatura. Por la parte superior del separador se encuentra la salida de gases.
- Sistema de control: Está formado por una pantalla táctil (Fig. 2.11) que controla los caudales de gases (1), el separador líquido gas (2), la válvula de 6 vías (4) y la apertura del horno (5); tres controladores de temperatura que controlan la temperatura del horno, del evaporador y de la caja caliente; y un controlador de presión.

La pantalla táctil cuenta además con un botón de alarma que parpadea cuando se produce un fallo en el sistema (3).

El controlador de presión actúa sobre una válvula micrométrica de regulación seroposicionada que se encuentra a la temperatura de la caja caliente y que proporciona un caudal de gas a la salida constante y continua.

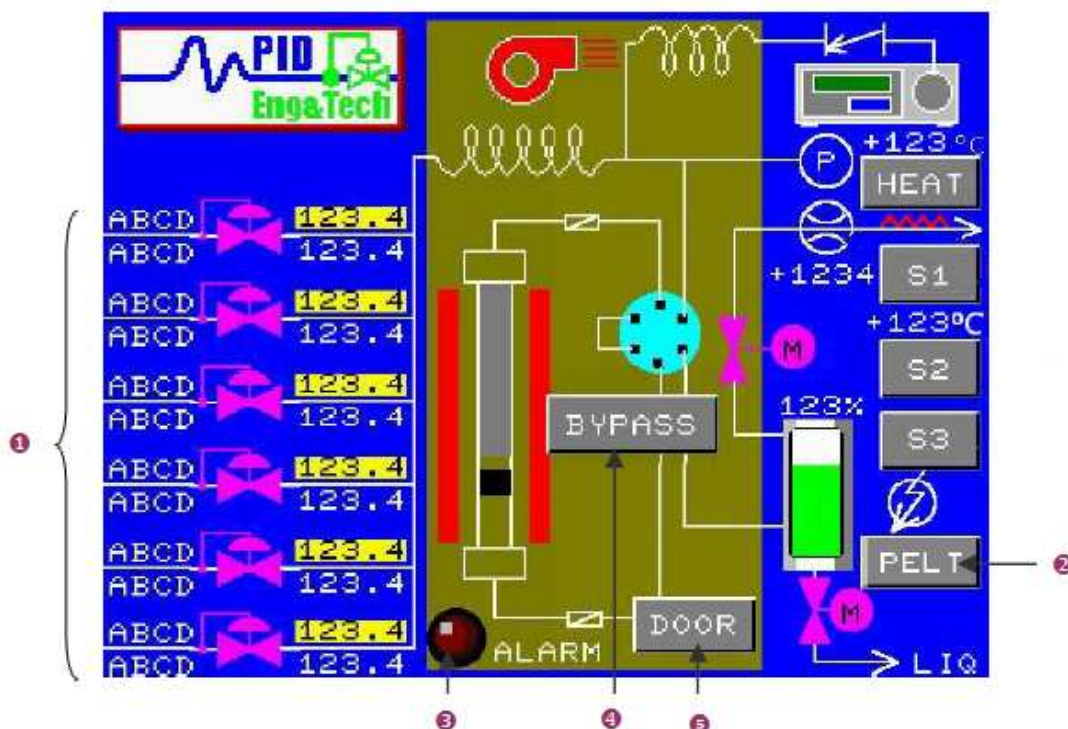


Fig. 2.11. Sistema de control

Existe la posibilidad de control informático mediante el programa Process@ desarrollado por el Grupo de Control de Procesos del Instituto de Catálisis y Petroleoquímica (CSIC).

Los gases utilizados para este trabajo fueron suministrados por Praxair con una pureza de 99,999% para He, H₂ y N₂, 99,95 % para CH₄ y 99,97% CO₂.

2.3.2 Sistema de análisis

Como se comentó anteriormente, el sistema de análisis empleado fue un cromatógrafo de gases, esquematizado en la Fig. 2.12. Un cromatógrafo de gases se compone de un inyector, un horno que contiene las columnas cromatográficas y un detector que es el que genera una señal en función de la concentración de cada componente y que es traducida mediante un sistema de tratamiento de datos.

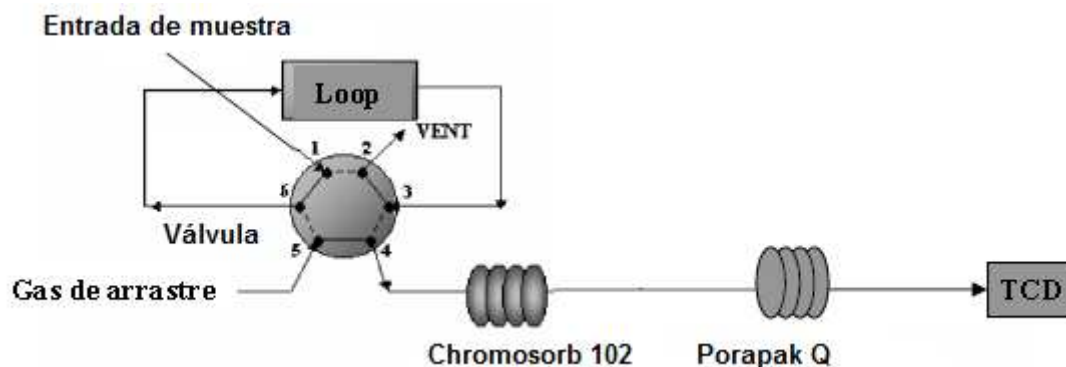


Fig. 2.12. Esquema del sistema de análisis (cromatógrafo de gases)

La cromatografía es un método físico de separación para la caracterización de mezclas complejas, basado en el principio de retención selectiva, cuyo objetivo es separar los distintos componentes de una mezcla, permitiendo identificar y determinar las cantidades de dichos componentes. En la cromatografía de gases, la muestra se volatiliza y se inyecta en la cabeza de una columna cromatográfica. La elución se produce por el flujo de una fase móvil de gas inerte (generalmente He o Ar), que no interacciona con las moléculas de la muestra, si no que sólo las transporta a través de la columna (fase estacionaria).

Los gases producidos en el sistema de reacción (apartado 2.3.1) se analizaron en un cromatógrafo de gases Agilent 6890N. Este cromatógrafo dispone de un inyector manual y otro automático adaptado para conectar directamente la salida de gases del sistema de reacción y poder realizar los análisis en línea de forma automática. El detector empleado es un TCD y sus características así como los parámetros del método vienen resumidos en la Tabla 2.8.

Tabla 2.8. Parámetros del método de análisis del cromatógrafo de gases.

VÁLVULA DE INYECCIÓN	Tiempo de inyección = 0,5 min $V_{loop} = 250 \mu\text{L}$ Temperatura caja de válvulas = 230 °C
HORNO + COLUMNAS	<u>Método calentamiento:</u> T inicial horno = 70 °C isoterma durante 7,50 min Rampa 35 °C·min ⁻¹ hasta 200 °C Isoterma 200 °C durante 5 min <u>Columnas (conectadas en serie):</u> <i>Chromosorb 102</i> : Tamaño partícula fase estacionaria: 80-100 mesh. Dimensiones tubo: 3,7m x 1/8". <i>Porapak Q</i> : Tamaño partícula de la fase estacionaria: 80-100 mesh. Dimensiones tubo: 4,5 m x 1/8". Flujo en columna = 15,4 mL·min ⁻¹ He.
DETECTOR (TCD)	Temperatura detector = 250 °C Flujo referencia = 20 mL·min ⁻¹ . Flujo <i>make-up</i> = 7 mL·min ⁻¹ .

Como se comentó en el apartado 2.2.12, el detector TCD consiste en un bloque metálico caliente dos pares de filamentos. Cuando los cuatro filamentos se encuentran a la misma temperatura, es decir, la composición de gas de referencia y el de análisis, el puente está en equilibrio y no hay señal. Si por el contrario hay un cambio en la composición del gas, el puente se desequilibra y se genera una señal de salida. Esta señal la recoge un integrador que nos proporciona un pico por cada producto, de forma que la concentración viene representada por el área encerrada bajo el pico del cromatograma obtenido. Un ejemplo de un cromatograma tipo se muestra en la Fig. 2.13:

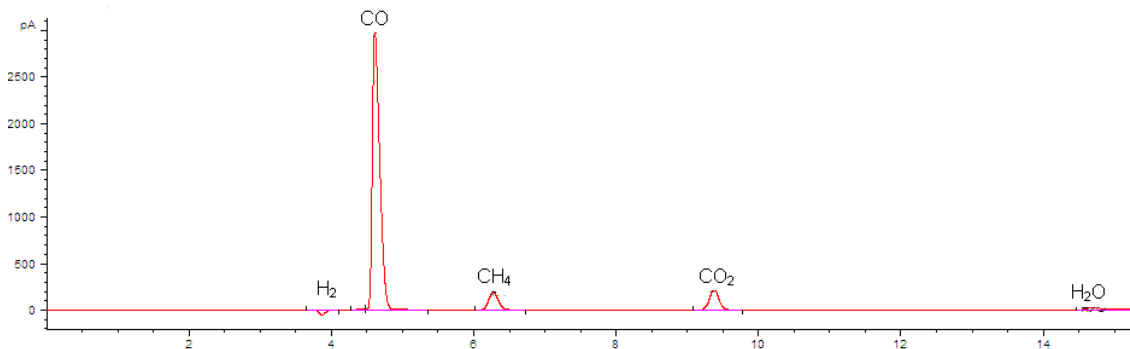


Fig. 2.13. Ejemplo de un cromatograma típico.

La puesta en marcha de este sistema de análisis incluyó:

- Desarrollo de un método analítico adecuado para la separación y cuantificación de los productos de reacción.
- Obtención de las rectas de calibrado de cada uno de los productos de reacción, que permitan corregir las áreas que proporciona el método de análisis y determinar la composición de la mezcla. Para la calibración, se simulan mezclas de diferentes composiciones molares de gases y se relacionan sus áreas con su concentración.

2.3.3 Condiciones de operación

2.3.3.1 Estudios preliminares

En los sistemas en los que se desarrollan reacciones catalíticas heterogéneas, la velocidad de reacción viene condicionada por la superficie del catalizador accesible a las moléculas reactantes, por lo que la cinética global del proceso depende de la mayor o menor facilidad con que las sustancias reactivas entren en contacto con la superficie del catalizador. Si se desea que los resultados de actividad y selectividad sean representativos de las propiedades del catalizador, al iniciar un estudio catalítico es necesario seleccionar unas condiciones de operación adecuadas a fin de disminuir el efecto de las etapas físicas de transferencia de materia. De esta forma se consigue que las pruebas catalíticas tengan lugar bajo un régimen

controlado por la propia reacción química y no sean los procesos de difusión, tanto interna como externa, los que controlen la velocidad global del proceso.

Los efectos de la difusión externa desde el seno de la fase fluida hasta la superficie de la partícula catalítica, y viceversa, surgen cuando el catalizador no recibe la cantidad de reactante que potencialmente puede transformar, o bien cuando se encuentra saturado de un determinado producto. El procedimiento experimental empleado para poner de manifiesto el posible control de la etapa de difusión externa sobre la velocidad de reacción, consiste en llevar a cabo diversos ensayos con un mismo catalizador, manteniendo constante la velocidad espacial W/F (masa de catalizador/caudal de reactivo) de un experimento a otro, pero modificando el flujo de gas y la carga del catalizador. Al aumentar el flujo del fluido a través del lecho catalítico aumenta el valor del coeficiente de difusión y, por lo tanto, disminuye la resistencia a la transferencia de materia. Por ello, es importante conocer cual es el caudal mínimo al que se puede trabajar sin que se produzca problemas de difusión externa.

Se realizaron dos experimentos manteniendo constante la velocidad espacial W/F (masa de catalizador/caudal de reactivo) pero modificando el flujo de gas y la carga del catalizador. Las conversiones de metano (X_{CH_4}) obtenidas (Fig. 2.14) son comparables, por lo que puede establecerse que no existen problemas de difusión externa. Para evitar problemas de difusión en los ensayos catalíticos, puede trabajarse con masas a partir de 40 mg y caudales de cómo mínimo $10 \text{ mL}\cdot\text{min}^{-1}$ de CH_4 y $10 \text{ mL}\cdot\text{min}^{-1}$ de CO_2 .

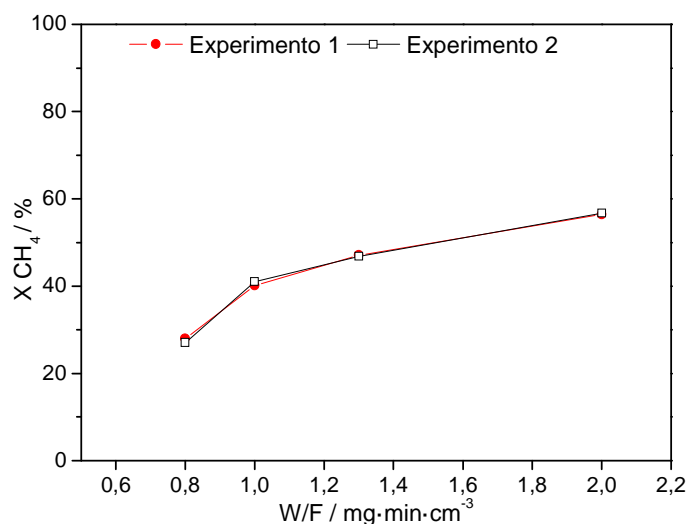


Fig. 2.14. Influencia de la relación W/F sobre la conversión de CH_4 .

La influencia de la etapa de difusión en el interior de la partícula catalítica sobre la velocidad del proceso global se acentúa cuando, siendo la reacción superficial muy rápida, el catalizador se encuentra en forma de gránulos o pastillas grandes, o bien el diámetro de los poros es pequeño. En tales casos se dificulta tanto la difusión de reactantes como de productos a través del catalizador, y ello puede afectar a los niveles de actividad y selectividad. La influencia de la

difusión interna se determina llevando a cabo diferentes experimentos en idénticas condiciones de operación, pero modificando el tamaño de las partículas catalíticas.

Puede observarse que tamaños de partícula superiores a 0,42-0,5 mm provocan una disminución de la conversión de CH_4 (Fig. 2.15). Por tanto, debe trabajarse a tamaños de partícula inferiores. Se eligió el rango $0,42 < D_p < 0,5$ mm por ser su integridad mayor que $0,25 < D_p < 0,42$ mm.

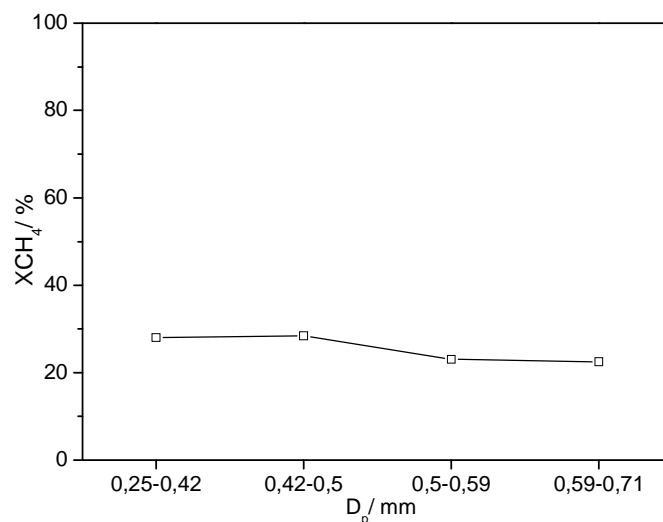


Fig. 2.15. Influencia del diámetro de partícula sobre la conversión de CH_4 .

2.3.3.2 Descripción de un experimento

Las etapas a seguir para realizar un experimento son:

1. Se comprueba el buen estado del reactor de cuarzo y se coloca el catalizador haciendo que si sitúe en la parte central del horno que es donde el calentamiento es más homogéneo.
2. Una vez conectado el reactor, se realiza una prueba de fugas a 4 bar por encima de la presión de trabajo del equipo. Para ello se cierra la válvula de control del microreactor y se alimenta nitrógeno. La presión de la botella se regula a 4 bar, por lo que una vez alcanzada esta presión en el reactor, el controlador másico del microreactor disminuye el caudal alimentado hasta equilibrarlo con el caudal de fuga. Sólo se aceptaron fugas inferiores a $3 \text{ mL} \cdot \text{min}^{-1}$ a la presión de 4 bares para asegurarnos que a presión atmosférica la fuga será despreciable.
3. Tras garantizar la estanqueidad del equipo, se procede a configurar el experimento que se esquematiza según la Fig. 2.16:

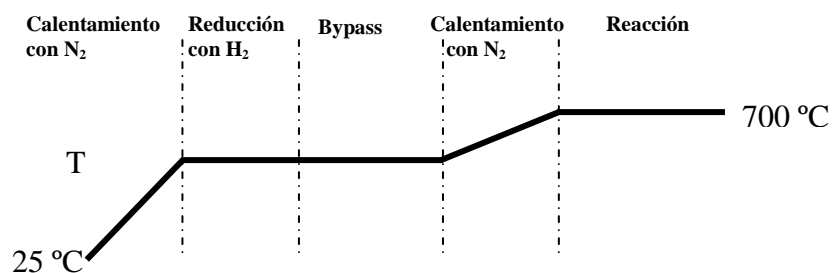


Fig. 2.16. Secuencia de operación en la realización de cada ensayo catalítico

Las etapas de calentamiento se realizaron con $100 \text{ mL}\cdot\text{min}^{-1}$ de N_2 . Para la reducción se emplearon $100 \text{ mL}\cdot\text{min}^{-1}$ de H_2 , eligiéndose la temperatura de reducción según los resultados obtenidos en la caracterización de reducción a temperatura programada. El tiempo de reducción en todos los casos fue de 60 min. La composición de gases en *bypass* fue idéntica a la de reacción para así poder calcular las conversiones.

4. Después de finalizar el experimento catalítico, se enfrió el microreactor con nitrógeno durante 75 min.

5. Con todo el sistema a temperatura ambiente y purgado con nitrógeno, se procede a desmontar el equipo, recuperar la muestra para caracterización post-reacción y preparar el equipo para el siguiente experimento.

2.3.3.3 Experimentos realizados

Inicialmente se realizaron ensayos de actividad catalítica donde la cantidad de catalizador empleada se ajustó para obtener conversiones de CH_4 y de CO_2 alejadas de aquéllas que predice el equilibrio termodinámico para las condiciones de temperatura y presión adoptadas, es decir, a velocidades espaciales W/F elevadas. Con ello se elimina el efecto de la reacción inversa ya que al alcanzar el equilibrio termodinámico ambas tienen la misma contribución [13,14]. Para que la medida de la actividad sea precisa, las X_{CH_4} deben ser inferiores al 40%, operando así en condiciones cinéticas reales [15]. La masa elegida fue 40 mg con una velocidad espacia W/F (masa de catalizador/caudal de CH_4) de $0,8 \text{ mg}\cdot\text{min}\cdot\text{cm}^{-3}$.

La Tabla 2.9 resume todos los ensayos catalíticos realizados, así como las condiciones en las que se llevaron a cabo dichos experimentos.

Tabla 2.9. Condiciones empleadas en los diferentes ensayos catalíticos realizados.

Ensayos catalíticos	Catalizadores probados	Condiciones	T reacción (°C)	Composición alimentada (CH ₄ :CO ₂)	W/F (mg·min·cm ⁻³)	Tiempo (h)
Actividad catalítica	HT2-750 LaHT2-750 2LaHT2-750 LaHT2-250 LaHT2-350 LaHT2-450 LaHT2-550 LaHT2-650 LaHT3-750 LaHT3.5-750	Diferenciales	700	1:1	0,8	50
Estabilidad	LaHT2-750 LaHT3-750		700	1:1	0,8	120
Influencia W/F	LaHT3-750	Integrales	700	1:1	0,8-28	--
Influencia T ^a	LaHT3-750		450-800	1:1	25	--
Influencia composición alimentada	LaHT3-750		700	1:1,5 1:1,2 1:1 1:0,64 1:0,44	25	--
Larga duración	LaHT3-750		700 750	1:1	25	300

Como los catalizadores LaHT2-750 y LaHT3-750 mostraron actividades catalíticas semejantes y su caracterización post-reacción fue también similar, se repitieron los ensayos catalíticos permaneciendo los catalizadores en reacción 120 h en vez de 50 h.

Con el catalizador que mejores resultados presentó (LaHT3-750) se realizaron estudios de la evolución de la conversión de CH₄ frente a la velocidad espacial (W/F), la temperatura o la composición de la mezcla de reacción.

Por último, se llevaron a cabo ensayos de larga duración con el catalizador LaHT3-750 para estudiar la estabilidad del catalizador a lo largo del tiempo en función de la temperatura (700 y 750 °C).

2.3.4 Presentación de resultados

2.3.4.1 Conversión de CH₄ y CO₂

Las conversiones de CH₄ (XCH₄) y CO₂ (XCO₂) se expresan como el tanto por cien de la cantidad alimentada de reactivo que ha sido convertida en las condiciones de reacción, y se calcula a partir de las áreas de los cromatogramas obtenidos, según la expresión (23):

$$X = \frac{\text{área}_i - \text{área}_f}{\text{área}_i} \times 100 \quad (23)$$

2.3.4.2 Distribución de productos

La distribución de productos se calcula según la expresión (24), donde a representa cada uno de los compuestos detectados por el cromatógrafo de gases (H_2 , CO , H_2O , CH_4 y CO_2).

Los moles de cada producto se calculan a través de la recta de calibrado representada por la ecuación, siendo pte la pendiente de la recta de calibrado (25).

$$\%a = \frac{mol_a}{moles_{total}} \times 100 \quad (24)$$

$$mol_a = \frac{\acute{a}rea_a}{pte} \quad (25)$$

2.3.4.3 Relaciones H_2/CO y XCH_4/XCO_2

Estas relaciones se calculan según las expresiones (26) y (27).

$$\frac{H_2}{CO} = \frac{mol_{H_2}}{mol_{CO}} \quad (26)$$

$$\frac{XCH_4}{XCO_2} = \frac{XCH}{XCO_2} \quad (27)$$

Estas relaciones son útiles a la hora de evaluar la participación de otras reacciones secundarias.

2.3.4.4 Actividad catalítica

Se define como los moles de CH_4 reaccionados por segundo entre la masa de catalizador y se calcula de acuerdo a la expresión (28):

$$Actividad = \frac{XCH_4 \cdot (mol_{CH_4,i} \cdot s^{-1})}{m_{cat}} \quad (28)$$

donde XCH_4 es la conversión de CH_4 y $mol_{CH_4,i} \cdot s^{-1}$ es el caudal molar de metano alimentado.

Para poder establecer comparaciones entre el comportamiento catalítico de diferentes catalizadores, se definió la actividad intrínseca o *turn over frequency* (TOF) (29):

$$TOF (s^{-1}) = \frac{actividad \cdot N}{n^{\circ} \text{ centros}_{superficiales} \cdot m_{cat}} \quad (29)$$

donde N es el número de Avogadro ($6,023 \cdot 10^{23}$ átomo/mol) y el número de centros superficiales se determina por quimisorción de H_2 , tal como se observó en el apartado 2.2.12.

2.3.4.5 Coeficiente de desactivación (k_d)

El coeficiente de desactivación se calculó según el procedimiento de Hardiman [16]. La disminución de la actividad, a , está gobernada por la siguiente expresión (30):

$$-\frac{da}{dt} = k_d \times a^m \quad (30)$$

donde $a = \frac{XCH_4}{XCH_{4,0}}$, siendo $XCH_{4,0}$ la conversión de metano alcanzada tras el periodo de

activación. k_d es el coeficiente de desactivación y m un coeficiente experimental.

En todos los casos, al representar la conversión de CH_4 frente al tiempo, se observó una desactivación cuasi lineal. Esto indica que el coeficiente experimental m es 0, por lo que la pendiente de esa representación se correspondería con $k_d \cdot XCH_{4,0}$, pudiendo calcular el coeficiente de desactivación como la pendiente de la representación XCH_4 vs. tiempo dividido entre la conversión de CH_4 tras el período de activación.

2.3.4.6 Tasa de deposición de carbono

A partir de los resultados del experimento de TPO realizado sobre los catalizadores post-reacción se determinó la tasa de formación de carbono según la ecuación (31):

$$\frac{g_c}{g_{cat} \cdot h} = \frac{\% \text{masa}}{h} \quad (31)$$

donde: $\frac{g_c}{g_{cat} \cdot h}$ es la tasa de formación de carbono

% masa es el % de pérdida de masa producida por la eliminación de CO_2 tras la oxidación del carbono depositado.

h son las horas que el catalizador estuvo en reacción.

REFERENCIAS

- 1 TSYGANOK, A., SAYARI, A., Incorporation of transition metals into Mg–Al layered double hydroxides: Coprecipitation of cations vs. their pre-complexation with an anionic chelator. *J. Solid State Chem.* Vol: 179, 2006, pp: 1830-1841.
- 2 PRINETTO F., GHIOTTI, G., GRAFFIN, P., TICHIT, D., Synthesis and characterization of sol–gel Mg/Al and Ni/Al layered double hydroxides and comparison with co-precipitated samples. *Microp. Mesop. Mater.* Vol. 39, 2000, pp: 229-247.
- 3 JITIANU, M., BALASOIU, M., ZAHARESCU, M., JITIANU, A., IVANOV, A. Comparative Study of Sol-Gel and Coprecipitated Ni-Al Hydrotalcites, *J. Sol-Gel Sc. Tech.* Vol: 19, 2000, pp: 453-457.
- 4 FARALDOS M., GOBERNA C. (Editores). Técnicas de Análisis y Caracterización de Materiales. Consejo Superior de Investigaciones Científicas (CSIC), Madrid, 2002
- 5 CASANAVE, S., MARTINEZ, H., GUIMON, C., AUROUX, A., HULEA, V., CORDONEANU, A., DIMITRIU, E., Acid-base properties of Mg-Ni-Al mixed oxides using LDH precursors, *Thermochimica Acta*, Vol. 379, 2001, pp: 85-93.
- 6 NELSON, J. B., RILEY, D. P. An experimental investigation of extrapolation methods in the derivation of accurate unit-cell dimensions of crystals. *Proc. Phys. Soc.* Vol. 57, 1945, pp: 160-177.
- 7 SKOOG, D.A., HOLLER, F.J., NIEMAN, T.A., Principios de análisis instrumental 5ª Edición, McGrawHill, 2001.
- 8 BARRETT, E.P., JOYNER, L.G., HALENDA, P.P. The determination of pore volume and area distributions in porous substances. I. Computations from nitrogen isotherms. *J. Am. Chem. Soc.* Vol. 73, 1951, pp: 373-380.
- 9 Adsorbents: fundamentals and applications YANG, R. T. John Wiley & Sons, New Jersey, 2003, ISBN: 0-471-29741-0.
- 10 WAGNER, C.D., DAVIS, L.E., ZELLER, M.V, TAYLOR, J.A., RAYMOND, R.H., GALE, L.H., Empirical Atomic Sensitivity Factors for Quantitative Analysis by Electron Spectroscopy for Chemical Analysis. *Surf. Interface Anal.* Vol. 3, 1981, pp: 211-225
- 11 WAGNER, C.D., RIGGS, W.M., DAVIS, L.E., MOULDER, J.F., MUILENBERG, G.E., Handbook of X-ray photoelectron spectroscopy, Perkin Elmer Corporation, 1979, pp: 80-81.
- 12 User's Manual Microactivity Reference.
- 13 SHISHIDO T., SUKENOBU, M., MORIOKA H., FURUKAWA R., SHIRAHASE H., TAKEHIRA K., CO₂ reforming of CH₄ over Ni/Mg-Al oxide catalysts prepared by solid phase crystalization method from Mg-Al hydrotalcite-like precursors. *Catal. Lett.* Vol. 73, 2001, pp: 21-26.
- 14 PARMELIANA, A., ARENA, F., FRUSTERI, F., COLUCCIA, S., MARCHESE, L., MARTRA, G., CHUVILIN, A.L., Magnesia-Supported Nickel Catalyts II. Surface Properites and Reactivity in Methane Steam Reforming, *J. Catal.* Vol. 141, 1993, pp: 34-47.
- 15 WANG, Y-H., LIU, H.M., XUM B-Q., Durable Ni/MgO catalysts for CO₂ reforming of methane: Activity and metal-support interaction., *J. Mol. Catal. A.* Vol. 299, 2009, pp: 44-52.
- 16 HARDIMAN, K.M., TRUJILLO, F.J., ADESINA, A.A., Deactivation-influenced propane steam reforming: reactor analysis and parameter estimation, *Chem. Eng. Process.* Vol. 44, 2005, pp: 987–992

3 Precursores: síntesis y caracterización

En este tercer capítulo se detallará la síntesis y caracterización de los precursores obtenidos tras la aplicación de las técnicas y métodos experimentales anteriormente presentados. Así mismo, se discutirán y serán contrastados con los datos aportados por la bibliografía. Este capítulo se ha dividido en dos apartados. El apartado 3.1 detalla la síntesis de los precursores, así como una tabla resumen de los precursores sintetizados. El apartado 3.2 detalla la caracterización de dichos precursores.

3.1 Síntesis de precursores

La síntesis de los materiales tipo hidrotalcita se realizó mediante co-precipitación a baja supersaturación ya que, como se mencionó en la Introducción, este método de síntesis produce materiales homogéneos y cristalinos [1,2], y evita problemas de eficiencia de incorporación del metal de transición a la red [3]. Si la hidrotalcita es cristalina, y además se emplea anión carbonato como anión de compensación de carga, la estabilidad térmica será mayor [1]. Las condiciones de síntesis elegidas para la preparación de todos los precursores fueron pH 8, $T = 60\text{ }^{\circ}\text{C}$ y tiempo de envejecimiento de 90 minutos. Se eligieron estas condiciones por ser las más suaves y las más representadas en la bibliografía [4,5,6,7,8,9,10].

Las disoluciones de las sales de los metales se adicionaron sobre una disolución $\text{NaHCO}_3/\text{NaOH}$ a pH 8 y $60\text{ }^{\circ}\text{C}$, mediante una bureta gota a gota, mientras que la disolución tamponada se fue adicionando controlando el pH a 8 con el pH-metro. Una vez adicionadas completamente las disoluciones de los nitratos, se dejó bajo agitación a $60\text{ }^{\circ}\text{C}$ durante 90 minutos. Tras su filtrado, se lavó bien el precipitado para eliminar completamente los iones Na^+ y se secó a $110\text{ }^{\circ}\text{C}$ durante 12 h.

El proceso de lavado es muy importante, dado que puede producirse contaminación del precursor por Na. La Fig. 3.1 muestra el difractograma de una hidrotalcita sin contaminar y una contaminada con Na. Cuando el lavado del precursor no fue efectivo, se observa la aparición de la fase cristalina NaNO_3 , que permanece tras la calcinación.

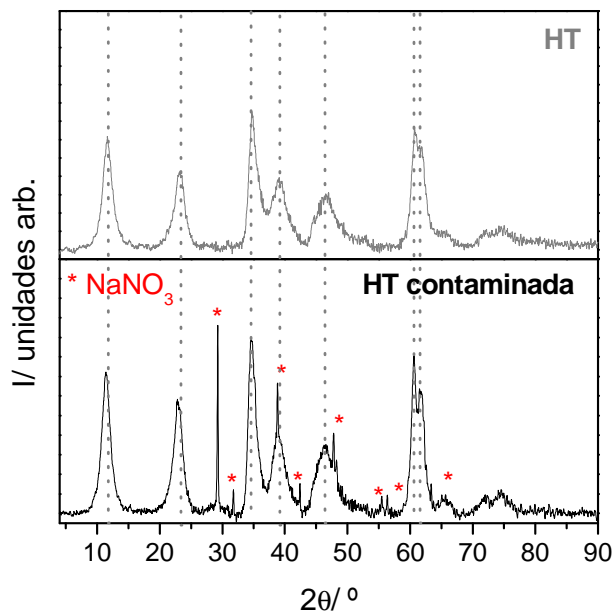


Fig. 3.1. Difractograma típico de una hidrotalcita promovida con La con y sin contaminación de Na.

Esta contaminación modifica las propiedades de los precursores. Un ejemplo se muestra en la Fig. 3.2, donde puede observarse una modificación en la morfología de la hidrotalcita.

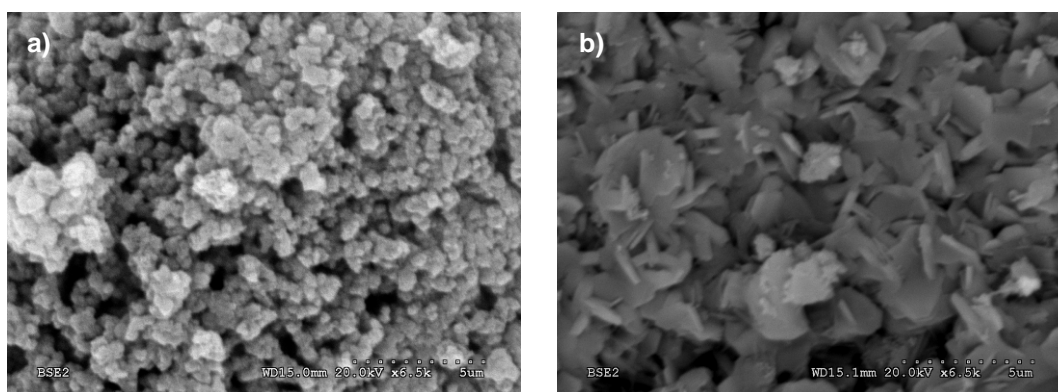


Fig. 3.2. Imágenes SEM de hidrotalcitas promovidas por lantano: (a) sin Na, (b) contaminada con Na.

Para evitar la contaminación por sodio, todos los precursores se lavaron repetidas veces con 3 L de agua desionizada y moderada agitación.

Los precursores sintetizados se resumen en la Tabla 3.1.

Tabla 3.1. Precursores sintetizados

Precursor	Relación molar Mg/Al	% Ni	% La
sHT2	2	0	0
HT2	2	2	0
LaHT2	2	2	1
2LaHT2	2	2	2
LaHT3	3	2	1
LaHT3,5	3,5	2	1
LaHT4	4	2	1

3.2 Caracterización de los precursores

Todos los precursores fueron caracterizados mediante análisis químico, difracción de rayos X, TPO-MS, isothermas de adsorción-desorción de N₂, porosimetría de Hg y SEM-EDX. Los resultados obtenidos se detallan a continuación. Dentro de cada apartado se estudiará cada variable (contenido en lantano y relación molar Mg/Al) por separado.

3.2.1 Análisis químico

El análisis químico de los precursores se llevó a cabo según el procedimiento descrito en el apartado 2.2.1.

3.2.1.1 Influencia del contenido en lantano

Los contenidos de níquel y lantano son muy próximos a los valores nominales, salvo en el caso del precursor 2LaHT2 donde el contenido en níquel es algo inferior al nominal (Tabla 3.2).

Salvo en el precursor sHT2, que no contiene ni níquel ni lantano, la relación molar Mg/Al es ligeramente inferior al valor nominal, lo que podría explicarse por la sustitución de parte de los cationes Mg²⁺ por cationes Ni²⁺ (Tabla 3.2).

Tabla 3.2. Composición nominal y experimental de los precursores.

Precursor	Relación molar Mg/Al ^a	% Ni		Relación molar (Mg+Ni)/Al	% La	
		Nom.	Exp.		Nom.	Exp.
sHT2	2,0	0	0	2,0	0	0
HT2	1,9	2,0	2,0	1,9	1,0	1,1
LaHT2	1,8		2,0	1,8		
2LaHT2	1,8		1,7	1,9	2,0	2,0

^a La relación molar teórica para todos los precursores fue 2,0.

Si se calcula la relación (Mg+Ni)/Al, este valor se aproxima al nominal, pero sigue estando ligeramente alejado del valor nominal. Algunos autores han justificado este hecho por el empleo de pH de co-precipitación moderados [11]. Sin embargo, en el precursor sHT2 sí se alcanzó el valor nominal, lo que parece indicar que es la presencia de níquel y lantano la que provoca esta menor presencia de Mg en la red, tal y como observaron Angelescu y col. [12] al dopar con elementos lantánidos.

3.2.1.2 Influencia de la relación Mg/Al

La composición química de los precursores con un mismo contenido en lantano y diferente relación molar Mg/Al se resume en la Tabla 3.3. Se partió de un contenido nominal de 2 en níquel y de 1 en lantano. Como puede observarse, estos contenidos son muy próximos a los valores nominales en todos los precursores sintetizados.

Tabla 3.3. Composición nominal y experimental de los precursores.

Precursor	Relación molar Mg/Al		% Ni	Relación molar (Mg+Ni)/Al		% La
	Nom.	Exp.	Exp.	Exp.		Exp.
LaHT2	2,0	1,8	2,0	1,8		1,1
LaHT3	3,0	2,2	1,9	2,3		1,2
LaHT3,5	3,5	2,4	2,1	2,6		1,1
LaHT4	4,0	3,4	1,8	3,5		1,0

Las relaciones molares Mg/Al y (Mg+ Ni)/Al son significativamente inferiores al valor nominal. Esta diferencia es mayor en los precursores LaHT3 y LaHT3,5. Otros autores han observado la misma tendencia y la atribuyeron al mayor pK_a del $Al(OH)_3$ [13] o al mecanismo de formación del precursor. Según Tichit y col. [14] primero se forma la fase Ni/Al, esta fase se disuelve y finalmente precipita la hidrotalcita Ni/Mg/Al. De acuerdo a este mecanismo la inserción de magnesio está menos favorecida.

3.2.2 Difracción de rayos X

Para determinar si los precursores presentaban estructura tipo hidrotalcita y descartar la presencia de otras fases cristalinas, todas las muestras fueron caracterizadas mediante difracción de rayos X, según el procedimiento descrito en el apartado 2.2.2.

3.2.2.1 Influencia del contenido en lantano

En todos los casos se observan los picos de difracción propios de la estructura hidrotalcita (Fig. 3.3): reflexiones simétricas y agudas a $11,7^\circ$; $23,2^\circ$; $60,6^\circ$ y $61,8^\circ$ (correspondientes a las

difracciones de los planos cristalográficos (003), (006), (110) y (113), respectivamente) y reflexiones asimétricas y anchas a $34,7^\circ$; $38,8^\circ$; y 46° (correspondientes a las reflexiones (012), (015) y (018), respectivamente) [15,16,17]. No se observó ningún pico de difracción de ninguna especie de níquel, lo que puede indicar su integración en la estructura. Este hecho también lo explicaría su elevada dispersión o el no ser detectado por su bajo contenido.

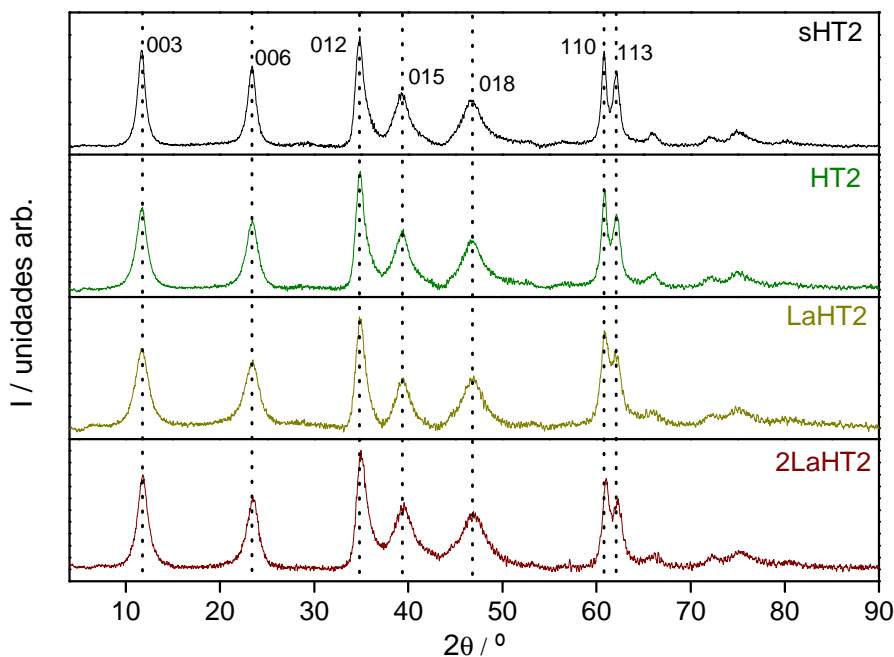


Fig. 3.3. Difractograma de los precursores sHT2, HT2, LaHT2 y 2LaHT2.

En todos los precursores se observa que la intensidad relativa del pico de difracción a un ángulo 2θ de 36° (012) es mayor que la de 2θ 11° (003), al contrario de lo observado en la mayoría de los artículos publicados, donde la reflexión (003) es la más intensa. Este hecho puede ser debido a un desorden en el apilamiento de las capas, lo que además provocaría una disminución de la simetría y, por tanto, de la cristalinidad [15]. Cantrell y col. [11] también observaron esta diferencia en sus precursores.

La adición de lantano provoca una menor resolución de los picos cristalográficos correspondientes a los planos (110) y (113), como puede observarse en los precursores LaHT2 y 2LaHT2, lo que indica un mayor desorden en la estructura [18]. Sin embargo, no se detecta ningún otro pico cristalográfico perteneciente a alguna forma química del lantano. Esto puede indicar que el lantano se ha incorporado a la estructura, y su contenido es tan pequeño que no puede detectarse o bien que se ha formado una fase amorfa.

La Tabla 3.4 recoge los valores de distancia interplanar correspondiente a los planos (003) y (110) (d_{003} y d_{110}), los parámetros de celda a (distancia entre cationes) y c (espaciado

interlaminar) y el tamaño de cristal, que se calcularon de acuerdo al procedimiento descrito en el apartado 2.2.2.

Tabla 3.4. Parámetros cristalográficos, grado de desorden de los precursores.

Hidrotalcita	Mg/Al	Mg+Ni/Al	d_{003} (Å)	d_{110} (Å)	a (Å)	c (Å)	Tamaño de cristal (Å)
sHT2	2,0	2,0	7,56	1,52	3,04	22,69	82
HT2	1,9	1,9	7,55	1,52	3,05	22,66	67
LaHT2	1,8	1,8	7,55	1,52	3,05	22,66	59
2LaHT2	1,8	1,9	7,49	1,52	3,05	22,47	60
Mg3 [11]	1,82	--	7,75	1,52	3,04	23,25	---
HT0.33 [17]	2,2	--	---	---	3,05	22,89	112
NiMgAl(1)-C [19]	--	1,86	---	---	3,04	23,35	---

Puede observarse que la distancia entre cationes no sufre modificaciones tras la adición de níquel y/o lantano. En el caso de la incorporación de níquel era de esperar, dado que magnesio y níquel son isomórficos y el porcentaje intercambiado es muy pequeño (2%). Sin embargo, si el lantano se incorporase a las láminas de brucita, el parámetro a aumentaría, dado que el tamaño de La^{3+} es mucho mayor. Por tanto, se puede concluir que el lantano no está presente en las láminas de brucita.

Tampoco se observan diferencias en el espaciado interlaminar, salvo en el caso del precursor 2LaHT2, donde este parámetro es ligeramente inferior. Dado que la adición de lantano tampoco provoca un aumento en el espaciado interlaminar puede concluirse que el lantano tampoco se incorpora entre las láminas de brucita formando complejos con los aniones interlaminares. Por tanto, el lantano debe haberse depositado superficialmente. Bırjega y col. [18] postulan la formación de carbonatos de lantano desde el inicio de la precipitación, debido a su fuerte carácter aniónico, lo que impide su incorporación a la estructura hidrotalcita.

Sin embargo, respecto a lo reseñado por otros autores, sí se observa una menor distancia interlaminar. Estas diferencias pueden deberse a un diferente grado de hidratación [20], a una diferente atracción electrostática entre las láminas y los aniones interlaminares, o a una diferente disposición de los aniones [21].

Comparando el tamaño de cristal del precursor sHT2 con su homólogo HT0.33, se observa que nuestro precursor tiene un tamaño de partícula inferior al del precursor calculado por Silva y col. [17], probablemente debido a diferencias en las condiciones de síntesis.

La incorporación de níquel en los precursores hace que se obtengan cristales de menor tamaño, evidencia ya citada previamente por Pérez-Ramírez y col. [22]. La adición de lantano hace que se reduzca aún más el tamaño de cristal, lo que puede deberse a su capacidad de dispersión [23].

3.2.2.2 Influencia de la relación Mg/Al

En todos los precursores se observan los picos de difracción propios de la estructura hidrotalcita (Fig. 3.4). En el precursor LaHT4 también se detectó la aparición de la fase hidromagnesita ($\text{Mg}_5(\text{CO}_3)_4(\text{OH})_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$). Por este motivo este precursor ya no fue considerado en las caracterizaciones posteriores, dado que al estar formado por dos fases, ya no sería comparable.

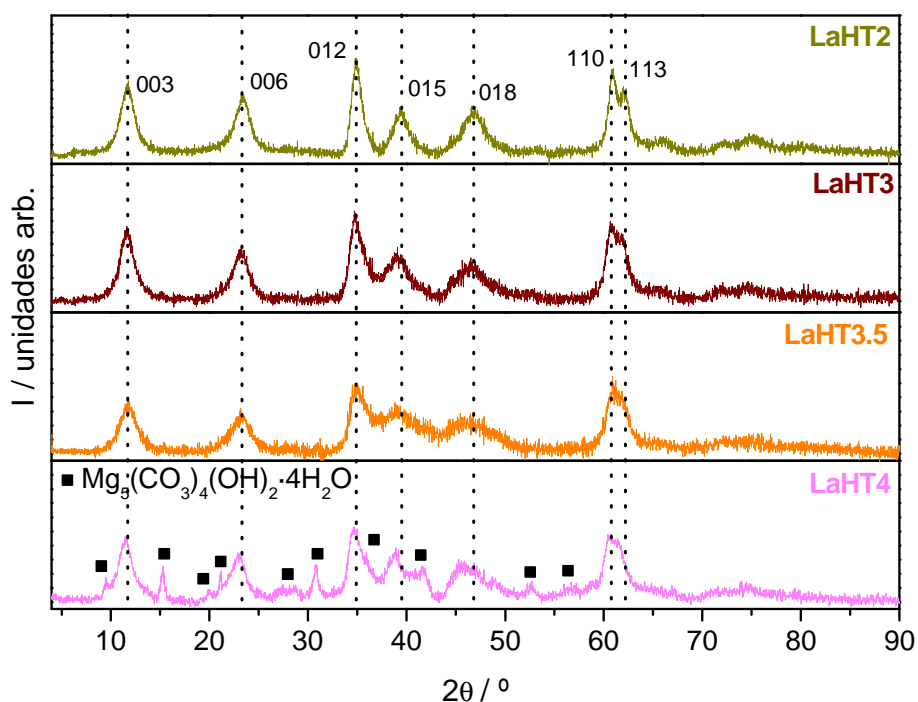


Fig. 3.4. Difractogramas de rayos X.

Puede observarse nuevamente que en los precursores LaHT3 y LaHT3.5 la intensidad relativa del pico de difracción a un ángulo 2θ de 36° (012) es mayor que la de 2θ 11° (003), probablemente debido a un desorden en el apilamiento de las capas.

Al aumentar la relación molar Mg/Al, la resolución de los picos cristalográficos correspondientes a los planos (110) y (113) empeora, indicando posiblemente que los precursores son más cristalinos. No se detectó ningún pico cristalográfico perteneciente a alguna forma química del lantano o del níquel.

La Tabla 3.5 recoge los valores de distancia interplanar de los planos (003) y (110) (d_{003} y d_{110}), los parámetros cristalográficos a y c y el tamaño de cristal. Aunque era de esperar un aumento en el parámetro a (distancia entre cationes) al aumentar el contenido en magnesio, no se observaron variaciones en dicho parámetro. Cabía esperar un aumento porque debido al menor radio iónico de Al^{3+} , la distancia de enlace entre cationes disminuye.

Tabla 3.5. Parámetros cristalográficos y tamaño de cristal de los precursores.

Hidrotalcita	Mg/Al	Mg+Ni/Al	d_{003} (Å)	d_{110} (Å)	a (Å)	c (Å)	Tamaño de cristal (Å)
LaHT2	1,8	1,8	7,55	1,52	3,05	22,66	59
LaHT3	2,3	2,3	7,57	1,52	3,05	22,71	52
LaHT3,5	2,5	2,6	7,49	1,52	3,05	22,47	38
C [24]	2,45	3,65	---	---	3,01	22,14	---
D [24]	2,34	2,60	---	---	3,02	21,96	---
Ni/Mg/Al (3/72/25) [25]	2,88	3	7,8	1,53	3,06	23,4	---

Cuanto menor es la sustitución de los cationes trivalentes (Al^{3+}) por los cationes bivalentes (Mg^{2+}), menor es el número de aniones carbonato necesarios para compensar la carga. Por tanto, la distancia interlaminar, definida por el parámetro c , disminuiría. Además, cuanto menor es la cantidad de Al^{3+} , menores son las fuerzas electrostáticas entre Al^{3+} y CO_3^{2-} . Puede observarse esta disminución en el precursor LaHT3,5; sin embargo, no se observa en LaHT3. El aumento de este parámetro en el precursor LaHT3 puede ser consecuencia de un diferente grado de hidratación o un diferente grado de compactación de los aniones.

Conforme aumenta la relación molar Mg/Al disminuye el tamaño de cristal, lo que concuerda con lo publicado por otros autores [17].

Tras la caracterización por difracción por rayos X de todos los precursores podemos concluir que:

- Se han obtenido precursores con estructura hidrotalcita pura salvo en el LaHT4 (relación molar nominal 4).
- La adición de níquel y lantano no produce cambios significativos en la estructura del precursor, salvo que se obtienen sólidos menos cristalinos.
- El lantano no se encuentra ni en las láminas de brucita ni en el espaciado interlaminar, por lo que o bien se ha formado una fase amorfa o bien el contenido es tan bajo que no puede detectarse por DRX.
- El aumento en la relación Mg/Al conduce a la formación de sólidos más cristalinos, mientras que favorece la formación de tamaños de cristal más pequeños.

3.2.3 Evolución de la estructura cristalina con la temperatura. Ensayo en cámara de reacción

Para estudiar la evolución de la estructura cristalina de los precursores tipo hidrotalcita, éstos se caracterizaron *in situ* por DRX tras ir calcinando el precursor a diferentes temperaturas, de acuerdo al procedimiento descrito en el apartado 2.2.2.

3.2.3.1 Influencia del contenido en lantano

En todos los casos se observa que, a partir de una determinada temperatura de calcinación, la estructura tipo hidrotalcita se pierde (Fig. 3.5).

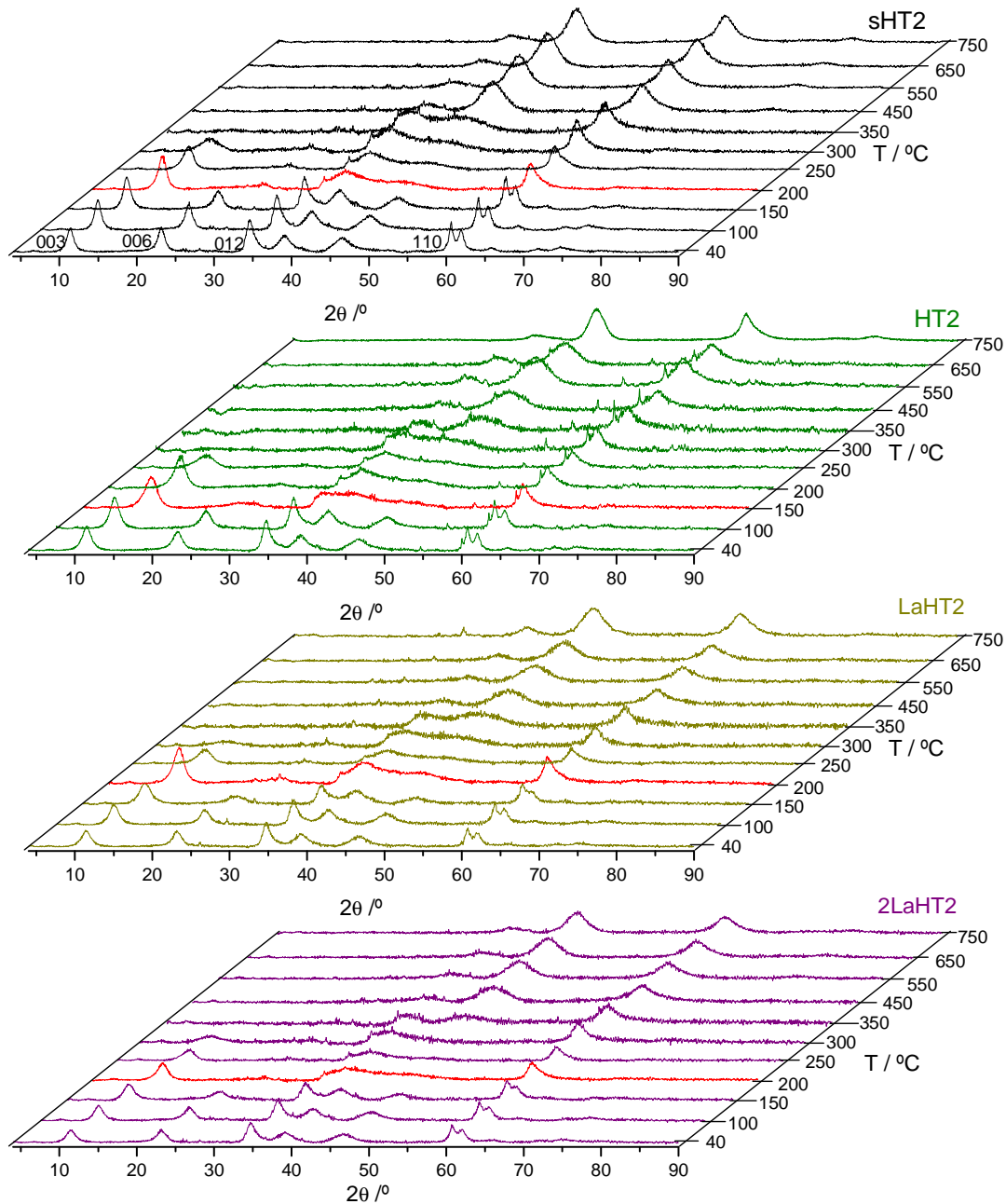


Fig. 3.5. Evolución de la estructura cristalina con la temperatura de calcinación.

Para facilitar la comparación se ha marcado en rojo el difractograma correspondiente a la pérdida de la estructura.

La pérdida de la estructura se detecta por la desaparición de las reflexiones (006) y (012) y el desplazamiento de la reflexión (003) a ángulos 2θ superiores. Este desplazamiento, junto con

la disminución de las intensidades de algunos picos, está relacionado con la deshidratación del precursor debido a la pérdida del H₂O interlaminar.

La pérdida de la estructura da lugar inicialmente a un intermedio deshidratado en el que se produce un ensanchamiento de las líneas de difracción. Esto es debido a un mayor desorden en el apilamiento de las láminas con respecto a la hidrotalcita original. Sin embargo, la posición de la reflexión (110) permanece inalterable al formarse este intermedio, indicando que el parámetro *a* (distancia entre cationes) permanece constante [22,26].

Puede observarse que los precursores sHT2, LaHT2 y 2LaHT2 no pierden la estructura tipo hidrotalcita hasta los 200 °C, mientras que a 150°C ya no se observa dicha fase en el precursor HT2, es decir, es menos estable térmicamente. Cabe destacar que el precursor sHT2 es el que presenta la fase más cristalina a 150 °C, lo que indica mayor estabilidad respecto a los otros precursores.

A partir de 350 °C empieza a observarse, en todos los precursores, la formación de una fase más cristalina, consecuencia de la progresiva dehidroxilación y descarbonatación del intermedio deshidratado. Esta fase puede asignarse a la formación de un óxido mixto que se describirá más detalladamente en la caracterización de los catalizadores.

No existe unanimidad en la temperatura de calcinación a las que la estructura hidrotalcita se descompone formando los óxidos de los metales que la componen. Vaccari y col. [15] establecen esa temperatura en 300 °C, mientras que para Hibino y col. [27] es 350 °C. Sin embargo, Constantino y col. [28] demostraron que a temperaturas inferiores a 250 °C la estructura hidrotalcita se mantiene. Estas discrepancias pueden deberse a diferencias en el método de síntesis o a la rehidratación y reconstrucción de la estructura hidrotalcita a partir del óxido mixto generando diferentes estabilidades térmicas [28].

La incorporación de níquel en la estructura disminuye su estabilidad térmica, mientras que la adición de lantano provoca que aumente nuevamente.

En todos los precursores puede observarse la aparición de diversos picos de difracción impropios de la estructura. Estos picos pueden atribuirse al patrón de difracción del portamuestras empleado (Fig. 3.6).

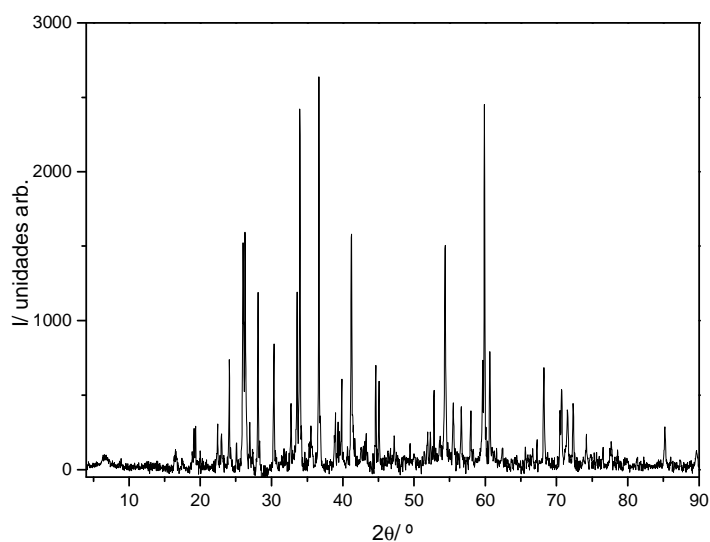


Fig. 3.6. Patrón de difracción del portamuestras empleado para el análisis por rayos X.

3.2.3.2 *Influencia de la relación molar Mg/Al*

La Fig. 3.7 muestra la evolución de la estructura cristalina de los precursores en función de la temperatura.

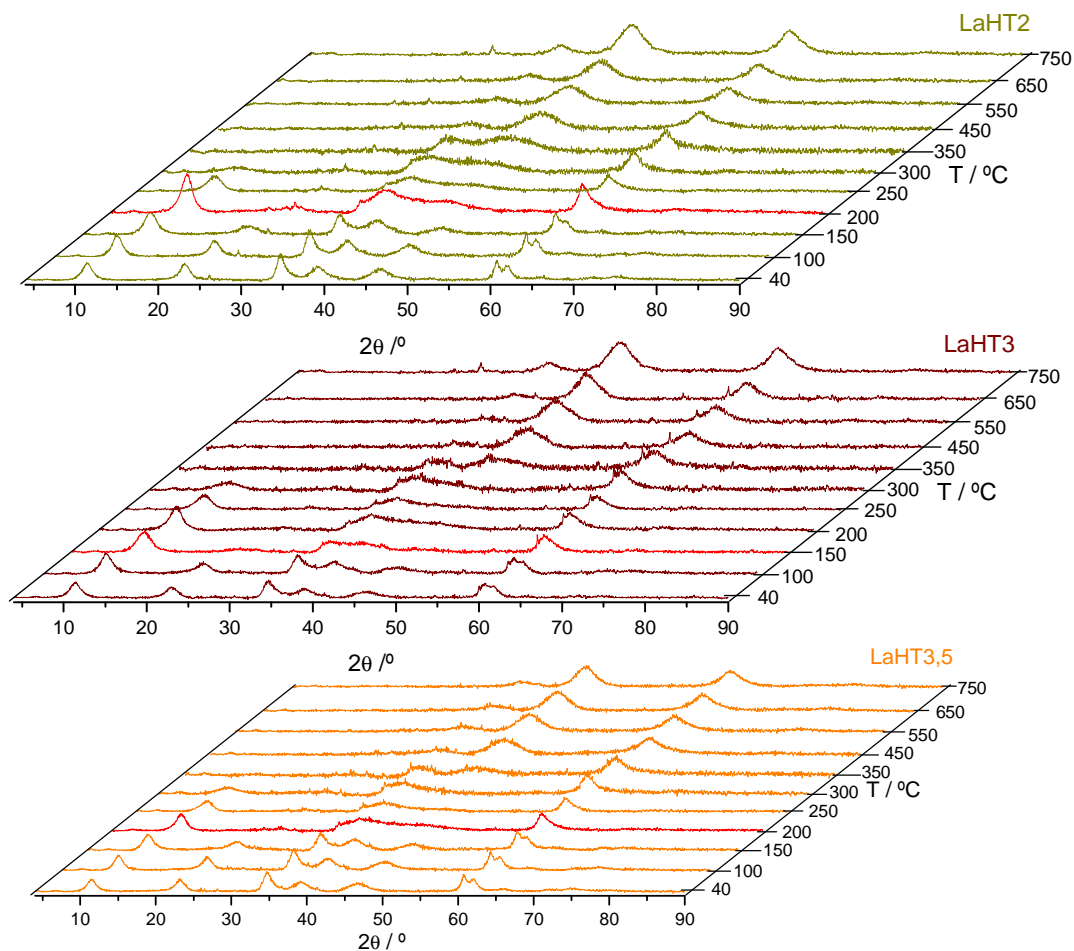


Fig. 3.7. Evolución de la estructura cristalina con la temperatura de calcinación.

Nuevamente, puede observarse la descomposición paulatina de la estructura detectada por la desaparición de las reflexiones (006) y (012) y el desplazamiento de la reflexión (003) a ángulos 2θ superiores; está relacionada con la deshidratación del precursor debido a la pérdida del H_2O interlamilar, generándose un intermedio deshidratado en el que se produce un ensanchamiento de las líneas de difracción. La posición de la reflexión (110) permanece inalterable, lo que indica que el parámetro a (distancia entre cationes) permanece constante [22,26].

Los precursores LaHT2 y LaHT3,5 no pierden la estructura tipo hidrotalcita hasta los 200 °C, mientras que a 150°C ya no se observa dicha fase en el precursor LaHT3, es decir, es menos estable térmicamente.

A partir de 350 °C empieza a observarse, en todos los precursores, la formación de una fase más cristalina, consecuencia de la progresiva dehidroxilación y descarbonatación del intermedio deshidratado. Esta fase puede asignarse a la formación de un óxido mixto que, como ya se comentó anteriormente, se describirá en la caracterización de los catalizadores.

Kannan y col. [29] reportaron una mayor estabilidad térmica con el aumento de la relación molar Mg/Al; sin embargo, en nuestros precursores no se observa esta tendencia. Entre los precursores LaHT2 y LaHT3,5 no existen diferencias significativas, mientras que el precursor LaHT3 se descompuso a menor temperatura.

Tras el estudio de la evolución de la estructura cristalina de los precursores frente a la temperatura de calcinación se puede concluir que:

- A partir de 150-200 °C se pierde la estructura hidrotalcita, dando lugar a un intermedio deshidratado.
- A partir de 350 °C se obtiene una fase más cristalina que consiste en un óxido mixto.
- La adición de níquel provoca una menor estabilidad térmica en el precursor, mientras que si se adiciona también lantano, aumenta.
- Al aumentar la relación molar Mg/Al inicialmente el precursor disminuyó su estabilidad térmica (LaHT3), mientras que en el precursor LaHT3,5 la estabilidad es similar a la de LaHT2.

3.2.4 Oxidación a temperatura programada

Los experimentos de oxidación a temperatura programada son análisis que permiten dictaminar si la estructura obtenida durante la síntesis es la de los hidróxidos dobles laminares, dado que los procesos observados están muy bien definidos [30,31,32]. Además, esta técnica también permite estudiar la estabilidad térmica de los precursores determinada por la evolución de su estructura cristalina frente a la temperatura. Estos experimentos se realizaron según el procedimiento descrito en el apartado 2.2.3.

3.2.4.1 Influencia del contenido en lantano

Todos los precursores muestran la descomposición típica de la estructura tipo hidrotalcita, definida por tres procesos (Fig. 3.8).

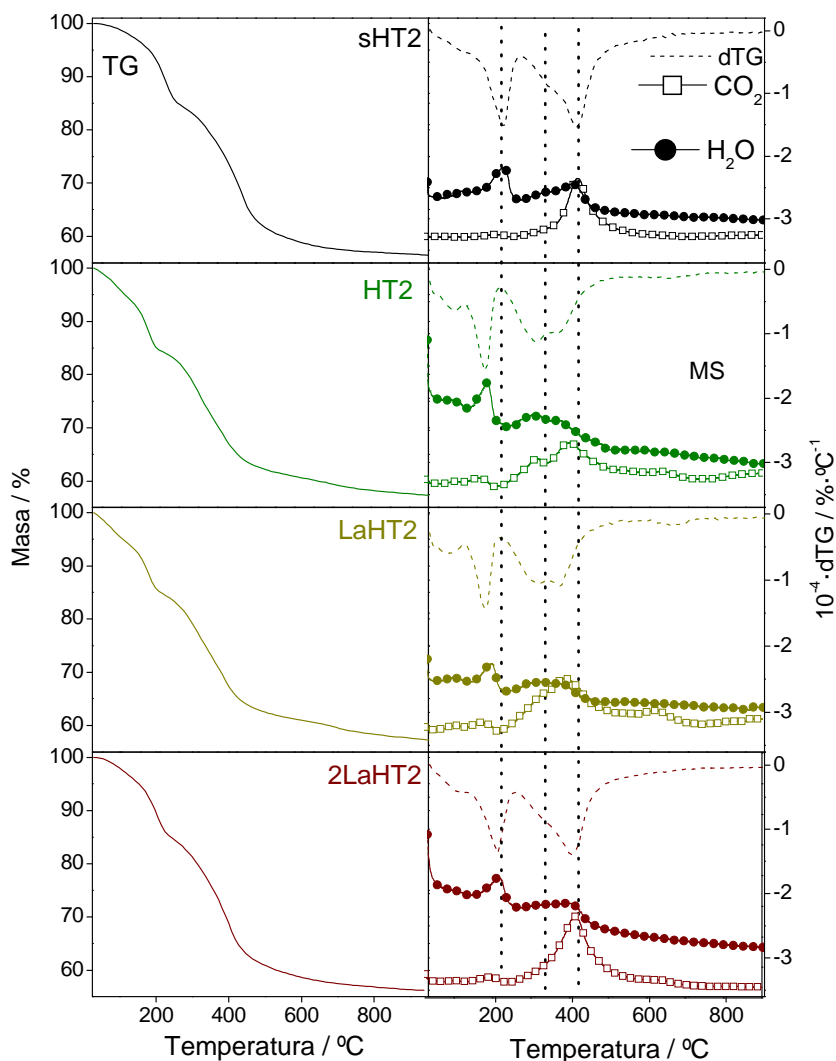


Fig. 3.8. TPO-MS.

Estos procesos son:

- 1) Pérdida de H_2O y CO_2 fisiorbido, y de H_2O interlaminar (25 y 250 °C). Supone una pérdida de masa del 14-16 %. Atendiendo a los resultados de espectrometría de masas ($m/z = 18$), esta primera etapa se corresponde fundamentalmente con eliminación de H_2O . En los precursores HT2 y LaHT2 pueden observarse dos picos, uno a 75 °C y otro a 170 °C. El primer pico es consecuencia de la eliminación del agua extracristalina, es decir fisiorbida o intraparticular, y el segundo pico se debe a agua estructural intercalada en el espaciado interlaminar [33]. Esta suposición viene confirmada por la evolución de la estructura cristalina del precursor, el cual hasta 150-200 °C no modificaba el espaciado intralaminar, lo que indica que el agua eliminada no puede provenir del agua superficial interlaminar. A partir de esta temperatura, los picos cristalográficos se volvían más anchos y la distancia basal disminuía, lo que confirma la pérdida del agua estructural. La mayor temperatura necesaria para esta eliminación indica una mayor estabilidad térmica.

En los precursores sHT2 y 2LaHT2 existe sólo un pico a 210 °C, es decir, no existe prácticamente agua extracristalina.

- 2) Dehidroxilación y pérdida de CO₂ interlaminar entre 250 y 600 °C. Supone un 22-26 % de pérdida de masa total. A aproximadamente 400 °C también se produce la eliminación de los nitratos procedentes de las sales empleadas en la síntesis.

Puede observarse que en los precursores sHT2 y 2LaHT2 esta etapa se produce a temperaturas ligeramente superiores que en HT2 y LaHT2, lo que nuevamente indica una mayor estabilidad térmica en estos precursores, tal como se observó en la evolución de la estructura cristalina con la temperatura de calcinación. Esta mayor estabilidad térmica podría explicarse en el caso del precursor sHT2, por una mayor cristalinidad de la estructura [21,34], como se observó en los difractogramas de rayos X. El aumento de la estabilidad térmica en el precursor 2LaHT2 puede explicarse por el papel estabilizante del lantano. Si se comparan los precursores HT2 y LaHT2, puede observarse que este último descompone a temperaturas ligeramente superiores.

En los precursores sHT2 y 2LaHT2 hay un pico asimétrico a aproximadamente 400 °C, mientras que en los precursores HT2 y LaHT2 este pico se desdobra claramente en dos. Si nos fijamos en la señal del H₂O (m/z = 18), se observa una banda ancha entre 230 y 500 °C, lo que indica la presencia de diferentes grupos hidroxilo: (i) OH terminales que se encuentran en los bordes y, por tanto, son los primeros en eliminarse; (ii) OH internos que necesitan mayores temperaturas para ser eliminados [35]. En los precursores sHT2 y 2LaHT2, sin embargo, el primer pico prácticamente desaparece, lo que indica una estabilización de estos grupos hidroxilo.

Por lo que respecta a la señal del CO₂ (m/z = 44), se observa un único pico a 420 °C en los precursores sHT2 y 2LaHT2, mientras que en los precursores HT2 y LaHT2 se observa una banda más ancha entre 210 y 540 °C aproximadamente, lo que indica la presencia de diferentes tipos de aniones CO₃²⁻: CO₃²⁻ solvatado y CO₃²⁻ enlazados a grupos OH [36]. La estabilización de los aniones carbonato puede explicarse en el caso del precursor sHT2 por una mayor cristalinidad, mientras que en el caso del precursor 2LaHT2 puede deberse al poder estabilizante que le confiere el lantano a la hidrotalcita pura. Cuanto mayor es la temperatura a la que se elimina el CO₂, mayor es la basicidad que se genera tras la calcinación del precursor [37]. Por tanto, los precursores sHT2 y 2LaHT2 son lo que conducirán a los catalizadores más básicos.

- 3) Pérdida de CO₂ quimisorbido en los centros más básicos. Se observa entre 620 y 650 °C. Supone una pérdida de masa entre 3-4 %. Este proceso se atribuye a la desorción de aniones carbonato que estaban formando oxicarbonatos con los grupos hidroxilos de las láminas de brucita [38]. Este proceso se observa en todos los precursores salvo en sHT2, por tanto, se puede concluir que la incorporación de níquel favorece la formación de oxicarbonatos. La eliminación de este CO₂ se produce a temperaturas inferiores (630 °C)

cuando se adiciona lantano, frente al precursor sin lantano (HT2) donde se eliminaron a 640 °C. Esto puede deberse a la formación de otras especies de CO_3^{2-} superficiales que son ligeramente menos estables térmicamente, favorecidas por la adición de lantano.

3.2.4.2 Influencia de la relación molar Mg/Al

La Fig. 3.9 muestra la descomposición de los precursores LaHT2, LaHT3 y LaHT3,5 medida mediante TPO-MS. Todos los precursores presentan los procesos de descomposición característicos de la estructura tipo hidrotalcita [30,31,32].

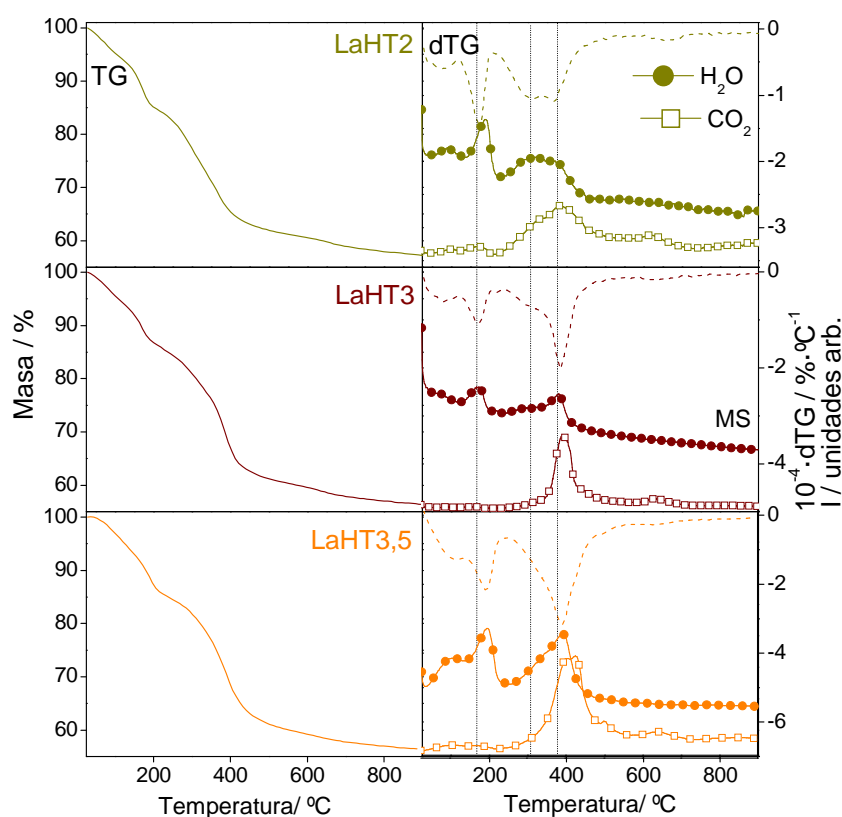


Fig. 3.9. TPO-MS.

La pérdida de H_2O y CO_2 fisisorbido, y de H_2O interlamilar (25-250 °C) se produce a mayores temperaturas en los precursores LaHT2 y LaHT3,5 lo que indica su mayor estabilidad térmica, tal como mostraron resultados de la evolución de la estructura cristalina de los precursores con la temperatura. En el catalizador LaHT3 esta eliminación se produce a menor temperatura y además supone una pérdida de masa menor.

La dehidroxilación y la pérdida de CO_2 interlamilar (250-600 °C) se produce a mayores temperaturas conforme aumenta la relación molar Mg/Al. Puede observarse que, mientras en el precursor LaHT2 esta etapa se produce en dos procesos solapados, al aumentar la relación molar Mg/Al va cobrando mayor importancia el de mayor temperatura, indicando una mayor estabilidad térmica del intermedio deshidratado. Por tanto, un mayor contenido en magnesio

parece estabilizar los grupos hidroxilo y de los aniones carbonato haciendo que se eliminen a mayores temperaturas.

La pérdida de CO₂ quimisorbido en los centros más básicos (620-650 °C) es semejante en todos los precursores, lo que parece indicar que es el lantano el que tiene un papel fundamental en esta interacción y no la basicidad generada por magnesio.

Tras la caracterización de todos los precursores por oxidación a temperatura programada podemos concluir que:

- Los procesos térmicos registrados se corresponden con la descomposición de la estructura hidrotalcita.
- La adición de lantano aumenta la estabilidad térmica de los precursores, estabiliza los grupos hidroxilo y los aniones carbonato, pero disminuye la estabilidad del CO₂ quimisorbido en los centros más básicos del precursor.
- El aumento en la relación molar Mg/Al estabiliza igualmente los grupos hidroxilo y los aniones carbonato, pero, sin embargo, no altera la estabilidad del CO₂ quimisorbido en los centros más básicos del precursor. El precursor LaHT3 es el menos estable térmicamente en comparación con los precursores LaHT2 y LaHT3,5.

3.2.5 Isotermas de adsorción-desorción de N₂

Para determinar las características texturales de los precursores, éstos se caracterizaron a partir de las isotermas de adsorción-desorción de N₂ según el apartado 2.2.4.

3.2.5.1 Influencia del contenido en lantano.

Las isotermas de adsorción de todos los precursores (Fig. 3.10) se clasifican como tipo IV, según la clasificación IUPAC [39], indicando su naturaleza mesoporosa. A bajas presiones relativas la adsorción de N₂ es lenta, comportándose como una isoterma tipo II (se produce la formación de la monocapa). A elevadas presiones relativas ($p/p^0 = 0,8$) empiezan a llenarse los mesoporos y se forma la multicapa, produciéndose un brusco aumento del volumen de N₂ adsorbido debido a la condensación capilar [40]. Esta condensación capilar da lugar a que aparezca bucle de histéresis. En el caso de los precursores HT2 y LaHT2 es de tipo H3 (no muestra adsorción limitada a presión relativa alta), típica de agregados laminares que dan lugar a poros laminares no homogéneos, mientras que en los precursores sHT2 y 2LaHT2 es de tipo H1, típica de aglomerados o compactos de forma regular y distribución de poros estrecha.

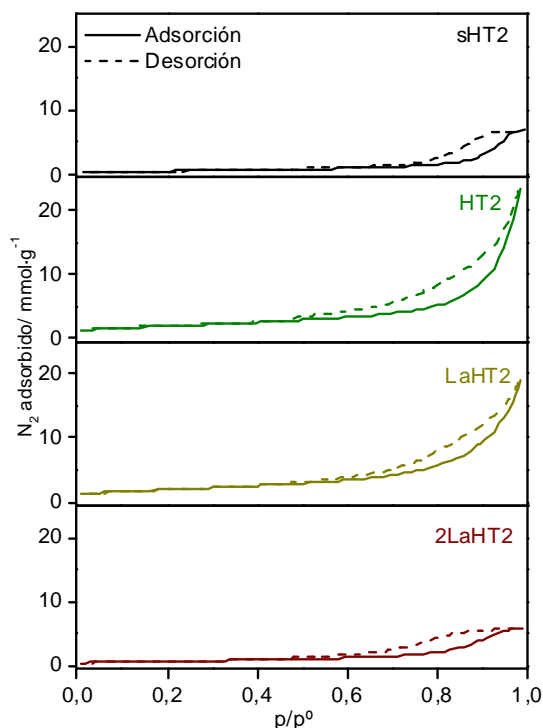


Fig. 3.10. Isothermas de adsorción-desorción de N_2 .

La porosidad de todos los precursores se encuentra en el rango alto de mesoporos (Fig. 3.11). La distribución de tamaños de poro en los precursores HT2 y LaHT2 es más ancha y se sitúa entre 5 y > 100 nm, mientras que en los precursores sHT2 y 2LaHT2 la distribución es más estrecha (tal como indicaba el bucle de histéresis), encontrándose entre 5 y 70 nm.

La porosidad en los precursores hidrotalcita es debida a los huecos resultantes del empaquetamiento de las partículas, por lo que la distribución de poro está influenciada por su tamaño y por dicho empaquetamiento, de forma que cuanto menor es el tamaño de partícula, menor es el tamaño del poro [29]. Tal como se observó en el apartado 3.2.2.1, el tamaño de cristal disminuía al adicionar níquel, y posteriormente al adicionar lantano, permaneciendo constante independientemente de la cantidad de lantano adicionada. Puede observarse un desplazamiento a menores tamaños de poro en los precursores LaHT2 y 2LaHT2, lo que concuerda con los resultados de DRX. En el precursor HT2 no se observan diferencias en el máximo de la distribución de poro respecto a sHT2, lo que puede indicar un peor empaquetamiento. Este peor empaquetamiento puede ser el causante de la elevada distribución de tamaños de poro observada, lo que también puede aplicarse para el precursor LaHT2.

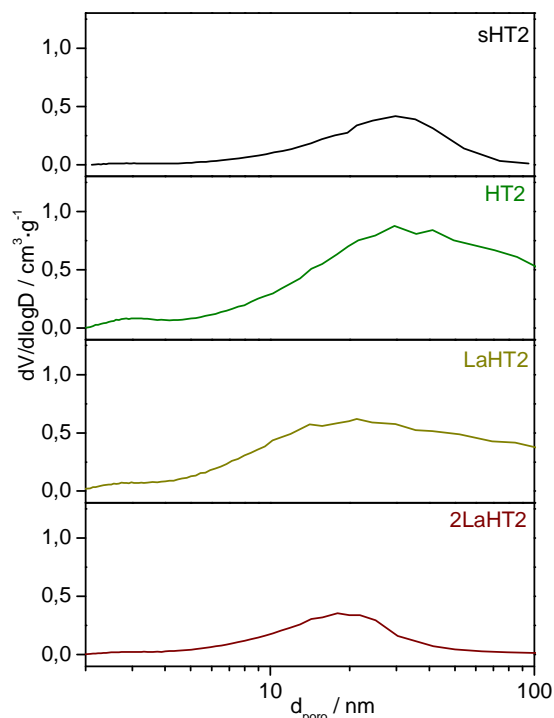


Fig. 3.11. Distribución de tamaño de poro determinada a partir de las isothermas de adsorción-desorción de N_2 .

El área superficial y el volumen de poro de los precursores sHT2 y 2LaHT2 es inferior a las obtenidas para los precursores HT2 y LaHT2 (Tabla 3.6), tal como se preveía por la inexistencia de agua interparticular o extracristalina alojada en las cavidades entre partículas (apartado 3.2.4.1); en el caso del precursor sHT2 se puede asociar a un mayor empaquetamiento, mientras que en 2LaHT2 puede deberse a la presencia de partículas de menor tamaño así como a que el lantano se encuentre depositado en la superficie, recubriendo parcialmente los poros.

Tabla 3.6. Área BET y volumen de poro obtenidos a partir de las isothermas de adsorción-desorción de N_2 .

Precursor	Área BET ($m^2 \cdot g^{-1}$)	$V_{\text{poro total}}$ ($cm^3 \cdot g^{-1}$)
sHT2	47	0,2
HT2	153	0,8
LaHT2	158	0,6
2LaHT2	59	0,2

Yun y col. [33] postularon que, junto con las cavidades existentes entre partículas, existen poros debidos a la discontinuidad de la estructura debido a la introducción de defectos. Este hecho podría explicar la mayor área superficial en los precursores HT2 y LaHT2, tal como han postulado también otros autores [13,41].

3.2.5.2 Influencia de la relación molar Mg/Al

Todos los precursores presentan también isothermas tipo IV (Fig. 3.12), lo que indica su naturaleza mesoporosa. Puede observarse que, a medida que aumenta la relación molar Mg/Al, disminuye el volumen de N₂ fisisorbido y el bucle de histéresis se estrecha, haciéndose prácticamente inapreciable en el precursor LaHT3,5, lo que indica que prácticamente no se da condensación capilar, es decir, los poros están más abiertos. El bucle de histéresis puede clasificarse nuevamente como H3, es decir, presentan poros laminares no homogéneos.

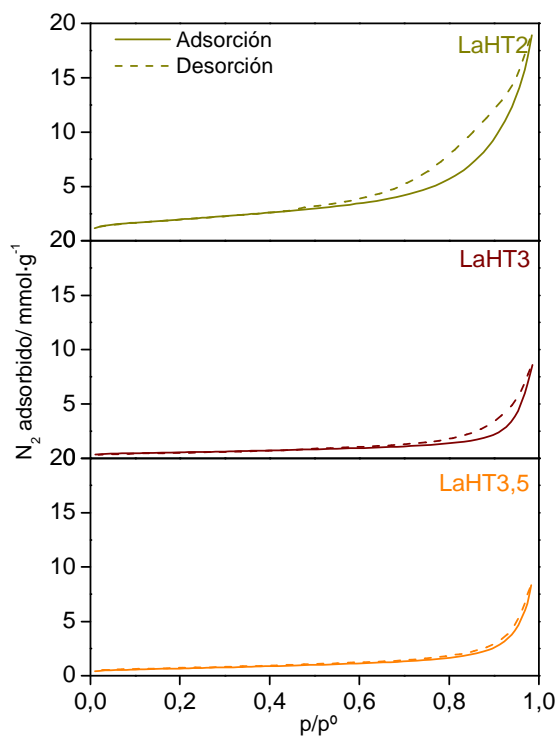


Fig. 3.12. Isothermas de adsorción-desorción de N₂.

Conforme aumenta la relación Mg/Al, aumenta el tamaño de poro, indicando posiblemente un peor empaquetamiento (Fig. 3.13).

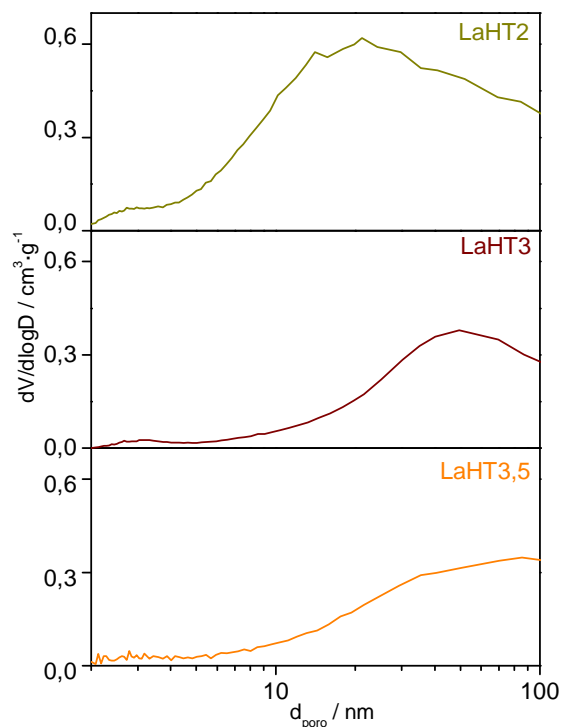


Fig. 3.13. Distribución de tamaños de poro determinada a partir de las isotermas de adsorción-desorción de N_2 .

Al igual que observaron Kawabata y col. [42], el aumento de la relación molar Mg/Al disminuye en gran medida el área superficial y el volumen de poro (Tabla 3.7). Este hecho puede explicarse por la presencia de poros mayores que contribuyen menos al área superficial total y a la mayor estabilidad térmica encontrada.

Tabla 3.7. Área BET y volumen de poro obtenidos a partir de las isotermas de adsorción-desorción de N_2 .

Precursor	Área BET ($m^2 \cdot g^{-1}$)	$V_{\text{poro total}}$ ($cm^3 \cdot g^{-1}$)
LaHT2	158	0,6
LaHT3	43	0,3
LaHT3,5	52	0,3

Tras la caracterización de todos los precursores mediante fisisorción de N_2 puede concluirse que:

- Se han obtenido sólidos mesoporosos.
- La adición de lantano provoca la formación de poros de menor tamaño debido a la formación de partículas más pequeñas. Las distribuciones de tamaño de poro anchas encontradas para los precursores HT2 y LaHT2 indican un mayor número de defectos.
- El aumento de la relación molar Mg/Al provoca un aumento en el tamaño de poro debido, probablemente, a un peor empaquetamiento.

- La mayor área superficial de los precursores HT2 y LaHT2 podría deberse a una mayor cantidad de defectos en la estructura.

3.2.6 Porosimetría de intrusión de Hg

Para estudiar la estructura macroporosa de los precursores, éstos se caracterizaron mediante porosimetría de intrusión de Hg según el apartado 2.2.5.

3.2.6.1 Influencia del contenido en lantano

Las distribuciones de tamaño poro de los precursores sHT2 y 2LaHT2 son monomodales (Fig. 3.14), presentando mesoporos de menor tamaño en 2LaHT2, tal como se observó en la distribución de tamaños de poro medida a partir de las isothermas de adsorción-desorción de N₂, que puede asociarse al menor tamaño de partícula en este precursor. Ambos presentan macroporos de gran tamaño.

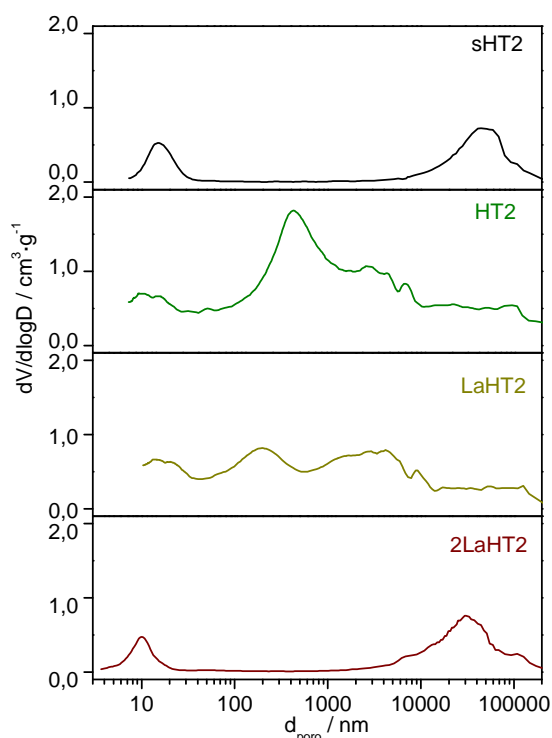


Fig. 3.14. Distribución de tamaños de poro determinada mediante porosimetría de Hg.

Los precursores HT2 y LaHT2 presentan una distribución trimodal compuesta por mesoporos de elevado tamaño, siendo mayores en el precursor LaHT2. Esta diferencia con los resultados obtenidos a partir de las isothermas de adsorción-desorción de N₂ probablemente se deba, por un lado, al distinto rango de medida que abarca cada una de las técnicas; por otro, a la posible

generación de nuevos poros como consecuencia de la presión ejercida al introducir el mercurio. Los otros dos tamaños de poro se encuentran en el rango medio de macroporos.

Las menores áreas y volúmenes de poro se dan en los precursores sHT2 y 2LaHT2 (Tabla 3.8), tal como se observó en el apartado 3.3.5.1.; se podría asociar a un mejor empaquetamiento y un menor número de defectos en el precursor sHT2, y a un menor tamaño de cristal y al recubrimiento parcial de los poros por lantano en el caso del precursor 2LaHT2.

Tabla 3.8. Propiedades texturales obtenidas mediante porosimetría de Hg.

Precursor	Área total de poro ($\text{m}^2 \cdot \text{g}^{-1}$)	V_{poro} total ($\text{cm}^3 \cdot \text{g}^{-1}$)
sHT2	50	0,7
HT2	151	3,4
LaHT2	140	2,3
2LaHT2	71	0,8

Los elevados volúmenes de poro de los precursores HT2 y LaHT2 se deben a la presencia de macroporos, que se encuentran en mayor proporción que en los precursores sHT2 y 2LaHT2.

3.2.6.2 Influencia de la relación molar Mg/Al

Mientras que el precursor LaHT2 presenta una distribución trimodal compuesta por mesoporos y macroporos (Fig. 3.15), el aumento de la relación molar Mg/Al provoca un aumento en el tamaño de poro, haciendo que los precursores prácticamente no presenten mesoporos.

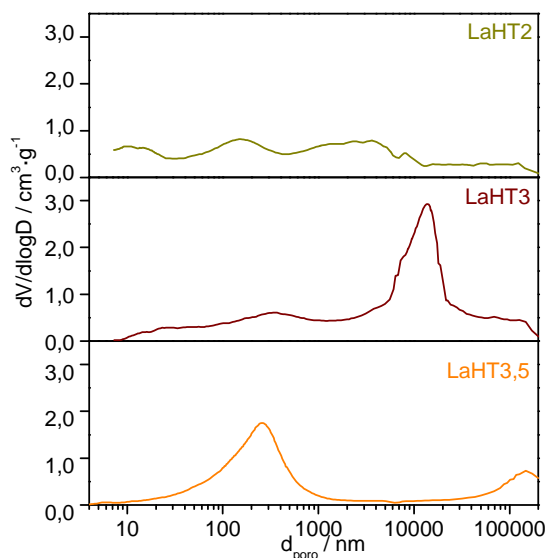


Fig. 3.15. Distribución de tamaños de poro determinada mediante porosimetría de Hg.

Las áreas totales de poro (Tabla 3.9) son similares a las obtenidas a partir de las isothermas de adsorción-desorción de N_2 (Tabla 3.6) observándose que, conforme aumenta la relación Mg/Al,

disminuye el área, lo que puede ser debido a un peor empaquetamiento entre partículas, lo que conduce a la formación de tamaños de poro mayores y, por tanto, a una menor área superficial.

Los volúmenes de poro en todos los casos son mayores, sobre todo en el precursor LaHT3, debido a la presencia de macroporos de elevado tamaño, los cuales son capaces de alojar mayor volumen de Hg.

Tabla 3.9. Propiedades texturales obtenidas mediante porosimetría de Hg.

Precursor	Área total de poro ($\text{m}^2 \cdot \text{g}^{-1}$)	V_{poro} total ($\text{cm}^3 \cdot \text{g}^{-1}$)
LaHT2	140	2,3
LaHT3	45	2,9
LaHT3,5	58	1,8

Tras la caracterización de todos los precursores mediante porosimetría de Hg puede concluirse que se han obtenido sólidos fundamentalmente mesoporosos, salvo en los precursores LaHT3 y LaHT3.5 que son fundamentalmente macroporosos, lo que puede indicar un peor empaquetamiento de las partículas.

3.2.7 Microscopía SEM-EDX

La morfología de los precursores y su composición se estudió mediante microscopía SEM-EDX, de acuerdo con el procedimiento descrito en el apartado 2.2.6.

3.2.7.1 Influencia del contenido en lantano

El análisis morfológico de cada muestra se llevó a cabo examinando imágenes de diferentes zonas sin que se observasen diferencias significativas entre ellas, lo que indica que todos los precursores presentan una morfología uniforme.

Las imágenes SEM de los precursores sHT2 y 2LaHT2 (Fig. 3.16a y Fig. 3.16d) son diferentes a la de los precursores HT2 y LaHT2: muestran una estructura más compacta, tal y como indicaba el bucle de histéresis que presentaban sus isotermas de adsorción-desorción de N_2 (apartado 3.2.5.1). Los precursores HT2 y LaHT2 (Fig. 3.16b y Fig. 3.16c), sin embargo, muestran aglomerados de partículas de formas y tamaños heterogéneos, típicas de los hidróxidos dobles laminares [43], dejando cavidades entre partículas que contribuyen a un aumento del área superficial, tal como ha quedado reflejado en el apartado anterior. Las partículas que forman los aglomerados en el precursor HT2 ($0,5 \mu\text{m}$) son mayores que en LaHT2 ($0,4 \mu\text{m}$). Estos aglomerados están formados a su vez por cristales más pequeños, tal como se determinó por DRX (apartado 3.2.2.1).

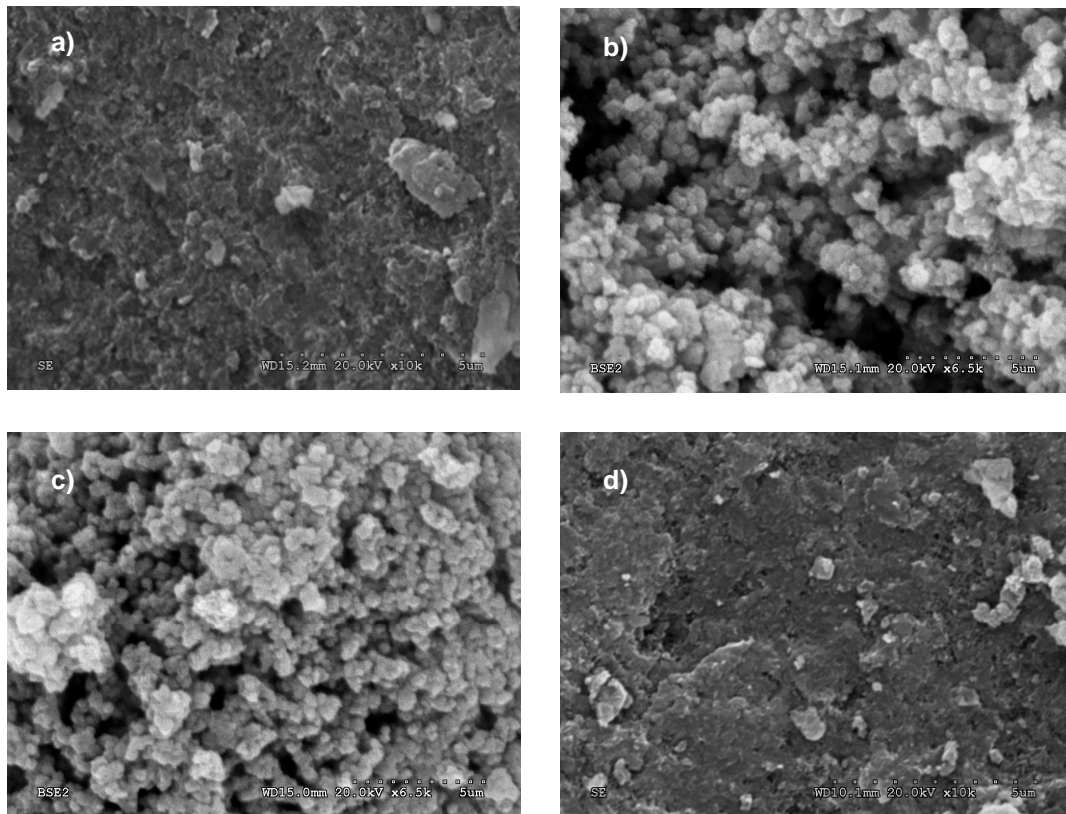
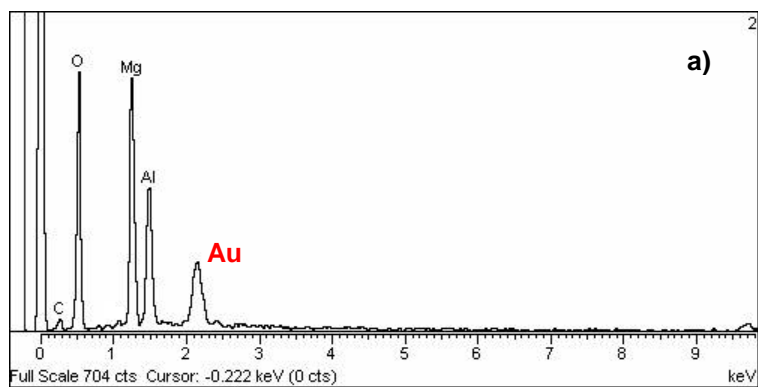


Fig. 3.16. Imágenes SEM de los precursores: a) sHT2, b) HT2, c) LaHT2 y d) 2LaHT2.

Se realizó análisis químico por EDX en diferentes zonas de cada precursor, no observándose diferencias significativas entre ellas. La Fig. 3.17 muestra, a modo de ejemplo, uno de los análisis tomados en la superficie de cada uno de los precursores.

A aproximadamente 2.1 KeV aparece un pico que se corresponde con Au, consecuencia del tratamiento de metalización previo de la muestra para mejorar su conductividad.



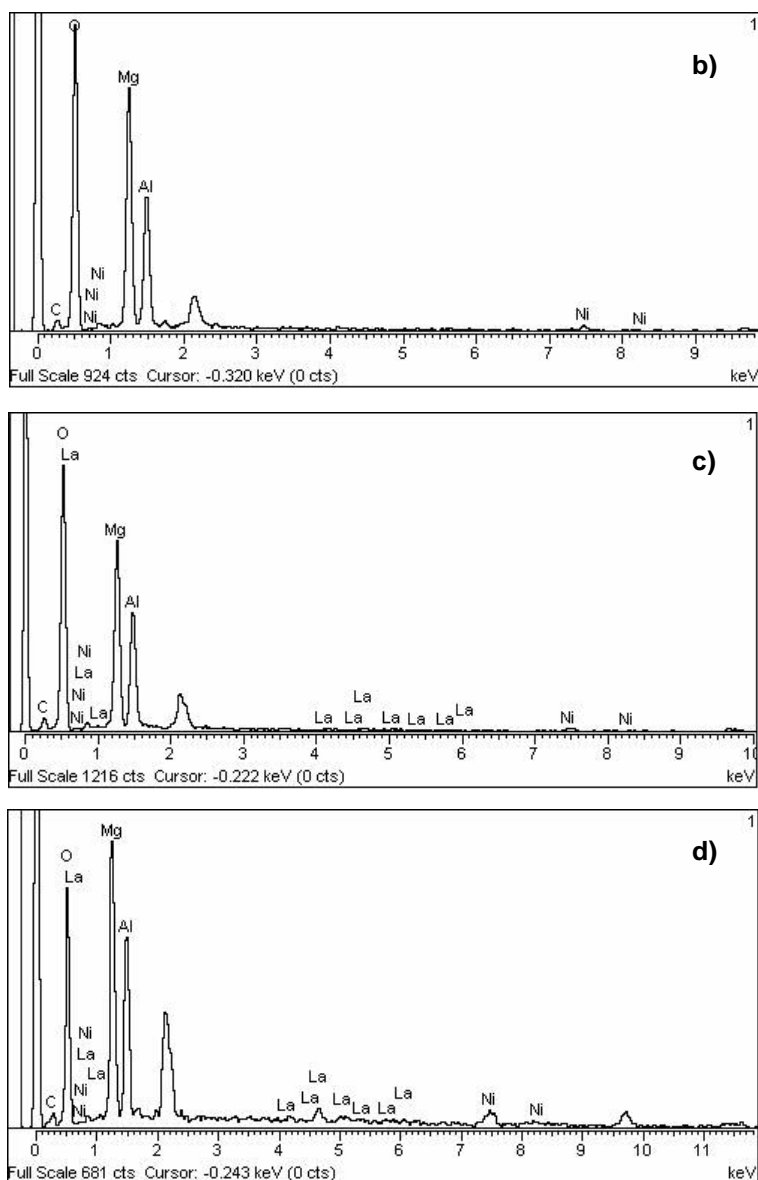


Fig. 3.17. Análisis químico realizado por espectroscopía EDX de los precursores: a) sHT2, b) HT2, c) LaHT2 y d) 2LaHT2.

La Tabla 3.10 resume los resultados obtenidos y su comparación con los resultados de análisis químico por ICP-MS. Aunque el análisis por EDX no es un análisis puramente superficial, sí que puede considerarse como una aproximación, dado que sólo los átomos presentes en las primeras micras (1,5 μm) desde la superficie contribuyen a la señal [44].

Tabla 3.10. Composiciones molares obtenidas mediante EDX e ICP-MS.

Precursores	EDX			ICP-MS		
	Ni	La	Al	Ni	La	Al
sHT2	--	--	0,5	--	--	0,5
HT2	0,03	--	0,6	0,05	--	0,6
LaHT2	0,03	0,01	0,6	0,03	0,01	0,6
2LaHT2	0,07	0,04	0,6	0,04	0,02	0,6

En el precursor HT2 el contenido en níquel por EDX es inferior al de ICP-MS, mientras que en 2LaHT2-750 las composiciones molares de níquel y lantano son superiores, lo que podría indicar un enriquecimiento superficial en estos elementos. Sin embargo, cuando el porcentaje en peso de un elemento es inferior al 10%, el error cometido es elevado, por lo que las diferencias encontradas podrían ser debidas a este mayor error en la medida. El contenido en aluminio es semejante al obtenido por ICP-MS.

3.2.7.2 Influencia de la relación molar Mg/Al

Las imágenes de los tres precursores (Fig. 3.18) muestran aglomerados de partículas de formas y tamaños heterogéneos. Puede observarse que, conforme aumenta la relación molar Mg/Al, disminuye el tamaño medio de las partículas, siendo 0,4 μm para los precursores LaHT2 y LaHT3, y 0,5 μm para el precursor LaHT3,5.

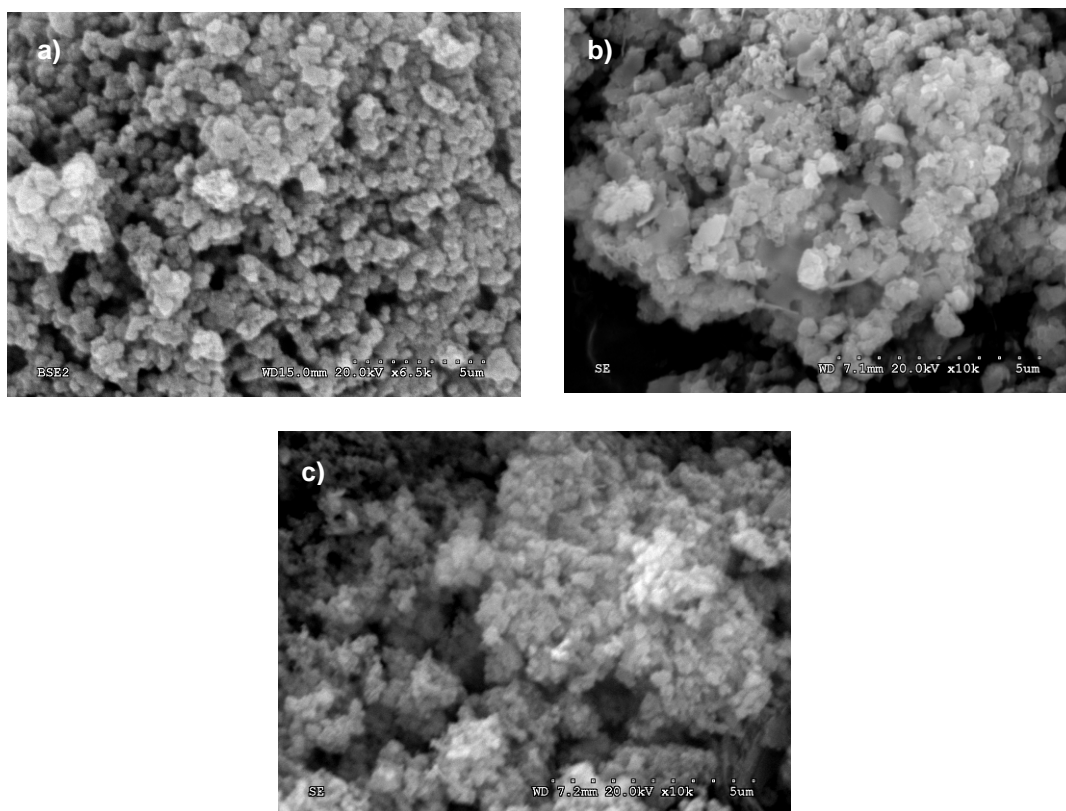


Fig. 3.18. Imágenes SEM de los precursores: a) LaHT2, b) LaHT3 y c) LaHT3,5.

Se realizó análisis químico por EDX en diferentes zonas de cada precursor, no observándose diferencias significativas entre ellas. La Fig. 3.19 muestra, a modo de ejemplo, los resultados obtenidos. En el precursor LaHT3,5 se observaron mayores diferencias, lo que podría indicar una menor homogeneidad de la muestra.

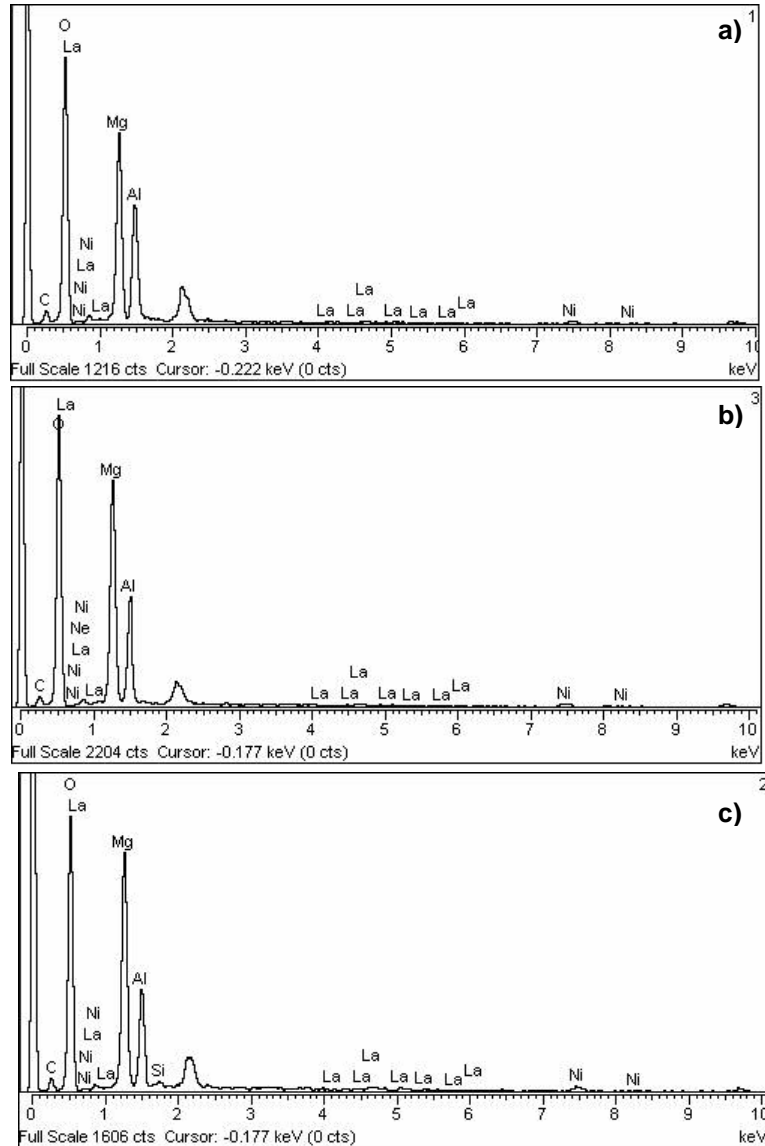


Fig. 3.19. Espectro obtenido mediante EDX de los precursores: a) LaHT2, b) LaHT3 y c) LaHT3,5.

La Tabla 3.11 resume los resultados obtenidos y su comparación con los resultados de análisis por ICP-MS. En el precursor LaHT2 no existen diferencias entre los resultados de ambas técnicas, mientras que al aumentar la relación Mg/Al se detecta mayor concentración de níquel en las capas más superficiales; el precursor LaHT3,5 también se detecta mayor cantidad de lantano. Debe considerarse que para estos dos elementos el error cometido es mayor debido a que presentan una concentración inferior al 10%wt.

Tabla 3.11. Composiciones molares obtenidas mediante EDX e ICP-MS.

Precursores	EDX			ICP-MS		
	Ni	La	Al	Ni	La	Al
LaHT2	0,03	0,01	0,6	0,03	0,01	0,6
LaHT3	0,08	0,01	0,4	0,04	0,01	0,4
LaHT3,5	0,13	0,02	0,3	0,03	0,01	0,4

Tras la caracterización por microscopía SEM-EDX puede concluirse que:

- Se han obtenido precursores con composición homogénea, salvo en el precursor LaHT3,5 que presentó cierta heterogeneidad.
- Los precursores sHT2 y 2LaHT2 presentan estructuras más compactas que el resto de precursores, los cuales mostraron aglomerados de partículas de formas y tamaños heterogéneos.
- El aumento en la relación molar Mg/Al reduce el tamaño de las partículas que forman los aglomerados.
- El precursor LaHT3 presenta enriquecimiento en níquel en sus capas más superficiales mientras que los precursores 2LaHT2 y LaHT3,5 presentan enriquecimiento en níquel y lantano.

3.3 Resumen y conclusiones

Se han sintetizado precursores con estructura hidrotalcita pura, salvo en el caso del precursor LaHT4, con una alta relación Mg/Al.

Con excepción del precursor sHT2, la relación molar Mg/Al real es inferior a la relación molar nominal, siendo mayor la diferencia cuanto mayor es la relación molar Mg/Al.

Todos los sólidos son mesoporosos, presentándose en todos los casos (salvo sHT2 y 2LaHT2) distribuciones anchas, debido probablemente a la presencia de defectos estructurales que provocan discontinuidad en la estructura y malos empaquetamientos. En los precursores sHT2 y 2LaHT2 la distribución de tamaños de poro es más estrecha, debido al mejor empaquetamiento en el precursor sHT2 y al menor tamaño de partícula en 2LaHT2. Al aumentar la relación molar Mg/Al se observa un aumento en el tamaño de poro debido, probablemente, a un peor empaquetamiento, que da lugar a sólidos fundamentalmente macroporosos.

Salvo en los precursores sHT2 y 2LaHT2, que muestran morfologías compactas, el resto de catalizadores está formado por aglomerados de partículas de tamaños y formas heterogéneas. Todos los precursores presentaron composiciones homogéneas a lo largo de toda su superficie, salvo el precursor LaHT3,5 que presentó ligeras diferencias entre las diferentes zonas analizadas.

De los resultados de DRX se deduce que el lantano no está presente en la estructura cristalina, puesto que no se observan modificaciones en los parámetros de red. El níquel podría estar

presente en la estructura hidrotalcita, tal como han postulado otros autores [13,16,19], aunque no puede descartarse que, debido a su bajo contenido, no haya podido ser detectado. La adición de lantano y un aumento en su contenido o el aumento de la relación molar Mg/Al provoca la formación de partículas de menor tamaño, así como la formación de precursores menos cristalinos.

Del estudio de la variación de la estructura cristalina con la temperatura se observa a que a partir de 150-200 °C se pierde la estructura hidrotalcita, dando lugar a un intermedio deshidratado. A partir de 350 °C se empieza a formar el óxido mixto que se va volviendo más cristalino conforme aumenta la temperatura de calcinación. La adición de níquel provoca una menor estabilidad térmica en el precursor, mientras que si se adiciona también lantano, aumenta. Al aumentar la relación molar Mg/Al inicialmente el precursor disminuyó su estabilidad térmica (LaHT3), mientras que en el precursor LaHT3,5 la estabilidad es similar a la de LaHT2.

Los análisis por TPO-MS han puesto de manifiesto que la descomposición de la estructura se produce inicialmente por la pérdida del H₂O y CO₂ fisisorbido y del H₂O interlaminar. Esta pérdida se traduce en la formación de un intermedio deshidratado que da lugar a una fase más cristalina cuando se pierden los aniones carbonato, presentes en el espaciado interlaminar, y los hidroxilos de las láminas de brucita. Los precursores sHT2 y LaHT3 son los que presentan una menor estabilidad térmica, mientras que los intermedios deshidratados provenientes de los precursores HT2 y LaHT2 son los menos estables. La estabilidad de los aniones carbonato más fuertemente quimisorbidos disminuye conforme aumenta la cantidad de lantano adicionada, mientras que permanecen constante al variar la relación molar Mg/Al.

REFERENCIAS BIBLIOGRÁFICAS

- 1 TSYGANOK, A., SAYARI, A., Incorporation of transition metals into Mg–Al layered double hydroxides: Coprecipitation of cations vs. their pre-complexation with an anionic chelator. *J. Solid State Chem.* Vol: 179, 2006, pp: 1830-1841.
- 2 PRINETTO F., GHIOTTI, G., GRAFFIN, P., TICHIT, D., Synthesis and characterization of sol–gel Mg/Al and Ni/Al layered double hydroxides and comparison with co-precipitated samples. *Microp. Mesop. Mater.* Vol. 39, 2000, pp: 229-247.
- 3 JITIANU, M., BALASOIU, M., ZAHARESCU, M., JITIANU, A., IVANOV, A. Comparative Study of Sol-Gel and Coprecipitated Ni-Al Hydrotalcites, *J. Sol-Gel Sc. Tech.* Vol: 19, 2000, pp: 453-457.
- 4 SAT, T., FUJITA, H., ENDO, T., SHIMADA, M., TSUNASHIMA, A. Synthesis of hydrotalcite-like compounds and their physico-chemical properties, *Reactivity of Solids*, Vol. 5, 1988, pp: 219-228.
- 5 MCKENZIE, A.L., FISHEL, C., DAVIS, R. J., Investigation of the Surface Structure and Basic Properties of Calcined Hydrotalcites, *J. Catal.* Vol. 138, 1992, pp: 547–561.
- 6 TRIFIRÓ, F., VACCARI, A., CLAUSE, O., Nature and properties of nickel-containing mixed oxides obtained from hydrotalcite-type anionic clays, *Catal. Today*, Vol. 21, 1994, pp: 185-195.
- 7 BASILE, F., FORNASARI, G., POLUZZI, E., VACCARI, A., Catalytic partial oxidation and CO₂-reforming on Rh- and Ni-based catalysts obtained from hydrotalcite-type precursors, *Appl. Clay Sci.* Vol. 13, 1998, pp: 329-345.
- 8 KAMEDA, T., YOSHIOKA, T., YABUUCHI, F., UCHIDA, M., OKUWAK, A., Effects of pH and concentration on ability of Cl⁻ and NO₃⁻ to intercalate into a hydrotalcite-like compound during its sintesis, *Bull. Mater. Sci.*, Vol. 31, 2008, pp. 625–629.
- 9 DÁVILA, V., LIMA, E., BULBULIAN, S. BOSCH, P., Mixed Mg(Al)O oxides synthesized by the combustion method and their recrystallization to hydrotalcites, *Microp. Mesop. Mat.*, Vol. 107, 2008, pp: 240-246.
- 10 FORNASARI, G., GAZZANO, M., MATTEUZZI, D., TRIFIRÒ, F. VACCARI, A. Structure and reactivity of high-surface-area Ni/Mg/Al mixed oxides, *App. Clay Sci.* Vol. 10, 1995, pp: 69-82.
- 11 CANTRELL, D.G., GILLIE, L.J., LEE, A.F., WILSON, K., Structure-reactivity correlations in MgAl hydrotalcite catalysts for biodiesel synthesis, *Appl. Catal. A*, Vol. 287, 2005, pp: 183-190.
- 12 ANGELESCU, E., PAVEL, O. D., CHE, M., BÎRJEGA, R., CONSTANTIN, G., Cyanoethylation of ethanol on Mg–Al hydrotalcites promoted by Y³⁺ and La³⁺, *Catal. Comm.* Vol. 5, 2004, pp: 647–651.
- 13 CHUAYPLOD, P., TRAKARNPRUK, W., Transesterification of Rice Bran Oil with Methanol Catalyzed by Mg(Al)La Hydrotalcites and Metal/MgAl Oxides, *Ind. Eng. Chem. Res.*, Vol. 48, 2009, pp: 4177–4183.
- 14 TICHIT, D., MEDINA, F., COQ, B., DUTARTRE, R., Activation under oxidizing and reducing atmospheres of Ni-containing layered double hydroxides. *Appl. Catal. A* Vol. 159, 1997, pp: 241-258.
- 15 CAVANI, F., TRIFIRÒ, F., VACCARI, A., Hydrotalcite-type anionic clays: Preparation, properties and applications. *Catal. Today*, Vol. 11, 1991, pp: 173-301.
- 16 CASANAVE, S., MARTINEZ, H., GUIMON, C., AUROUX, A., HULEA, V., CORDONEANU, A., DIMITRIU, E., Acid-base properties of Mg-Ni-Al mixed oxides using LDH precursors, *Thermochimica Acta*, Vol. 379, 2001, pp: 85-93.
- 17 SILVA, C.C.C.M., RIBEIRO, N.F.P., SOUZA, M.M.V.M, ARANDA, D.A.G., Biodiesel production from soybean oil and methanol using hydrotalcites as catalyst, *Fuel Processing Technology*, Vol. 91, 2010, pp: 205-210.

-
- 18 BÎRJEGA, R., PAVEL, O.D., COSTENTIN, G., CHE, M., ANGELESCU, E., Rare-earth modified hydrotalcites and corresponding mesoporous mixed oxides as Basic solid catalysts, *Applied Catalysis A: General*, Vol. 288, 2005, pp:185-193.
- 19 LEBEDEVA, O., TICHIT, D., COQ, B., Influence of the compensation anions of Ni/Al and Ni/Mg/Al layered double hydroxides on their activation under oxidising and reducing atmospheres, *Applied Catalysis A: General* 183, 1999, pp:61-71
- 20 LOPEZ, T., BOSCH, P., RAMOS, E., GOMEZ, R., NOVARO, O., ACOSTA, D., FIGUERAS, F., Synthesis and Characterization of Sol–Gel Hydrotalcites. Structure and Texture, *Langmuir*, Vol. 12, 1996, pp: 189-192
- 21 CLAUSE, O., COELHO, M. G., GAZZANO, M., MATTEUZZI, D., TRIFIRÒ, F., VACCARI, A., Synthesis and thermal reactivity of nickel-containing anionic clays. *Applied Clay Science*, Vol. 8, 1993, pp. 169–186.
- 22 PÉREZ-RAMÍREZ, J., ABELLÓ, S., VAN DER PERS, N.M., Influence of the Divalent Cation on the Thermal Activation and Reconstruction of Hydrotalcite-like Compounds, *J. Phys. Chem. C*, Vol. 111, 2007, pp: 3642-3650.
- 23 BENITO, M., GARCÍA, S., FERREIRA-APARICIO, P., GARCÍA SERRANO, L., DAZA, L., Development of biogas reforming Ni-La-Al catalysts for fuel cells, *J. Power Sources*, Vol. 169, 2007, pp: 177-183.
- 24 HOLGADO, M.J., RIVES, V., SAN ROMÁN, M.S., Characterization of Ni-Mg-Al mixed oxides and their catalytic activity in oxidative dehydrogenation of n-butane and propene, *Appl. Catal. A*, Vol. 214, 2001, pp: 219-228.
- 25 LI, D., WANG, L., KOIKE, M., NAKAGAWA, Y., TOMISHIGE, K., Steam reforming of tar from pirólisis over Ni/Mg/Al catalysts prepared from hydrotalcite-like precursors, *App. Catal. B*, Vol. 102, 2011, pp: 528-538.
- 26 MOKHTAR, M., INAYAT, A., OFILI, J., SCHWIEGER, W., Thermal decomposition, gas phase hydration and liquid phase reconstruction in the system Mg/Al hydrotalcite/mixed oxide: A comparative study, *Appl. Clay Sci.* Vol. 50, 2010, pp: 176–181.
- 27 HIBINO, T., YAMASHITA, Y., KOSUGE, K., TSUNASHIMA, A., Decarbonation behaviour of Mg-Al-CO₃ hydrotalcite-like compounds during heat treatment. *Clays Clay Miner.*, Vol. 43, 1995, pp: 427-432.
- 28 CONSTANTINO, V.R.L., PINNAVAIA, T.J., Basic properties of Mg²⁺_{1-x} Al³⁺_x layered double hydroxides intercalated by carbonate, hydroxide, chloride, and sulfate anions. *Inorg. Chem.* Vol. 34, 1995, pp: 883-892.
- 29 KANNAN, S., DUBEY, A., KNOZINGER, H., Synthesis and characterization of CuMgAl ternary hydrotalcites as catalysts for the hydroxylation of phenol, *J. Catal.* Vol. 231, 2005, pp: 381-392.
- 30 CAVANI, F., TRIFIRÒ, F., VACCARI, A., Hydrotalcite-type anionic clays: Preparation, properties and applications. *Catal. Today*, Vol. 11, 1991, pp: 173-301.
- 31 RIVES, V., Characterisation of layered double hydroxides and their decomposition products, *Mater. Chem. Phys.* Vol. 75, 2002, pp: 19-25.
- 32 RIVES, V., KANNAN, S., Layered double hydroxides with the hydrotalcite-type structure containing Cu²⁺, Ni²⁺ and Al³⁺, *J. Mater. Chem.*, Vol. 10, 2000, pp: 489-495.
- 33 YUN, S.K., PINNAVAIA, T.J., Water Content and Particle Texture of Synthetic Hydrotalcite-like Layered Double Hydroxides. *Chem. Mater.* Vol. 7, 1995, pp: 348-354.

-
- 34 JITIANU, M., BALASOIU, M., ZAHARESCU, M., JITIANU, A., IVANOV, A., Comparative Study of Sol-Gel and Coprecipitated Ni-Al Hydrotalcites. *J. Sol-Gel Sci. Tech.* Vol. 19, 2000, pp: 453-457.
- 35 CHUAYPLOD, P., TRAKARNPRUK, W., Transesterification of Rice Bran Oil with Methanol Catalyzed by Mg(Al)La Hydrotalcites and Metal/MgAl Oxides, *Ind. Eng. Chem. Res.*, Vol. 48, 2009, pp: 4177-4183.
- 36 PALMER, S.J., SOISONARD, A., FROST, R.L., Determination of the mechanism(s) for the inclusion of arsenate, vanadate, or molybdate anions into hydrotalcites with variable cationic ratio. *J. Colloid Interface Sci.* Vol. 329, 2009, pp: 404-409.
- 37 SANCHEZ VALENTE, J., FIGHERAS, F., GRAVELLE, M., KUMBHAR, P., LOPEZ, J., BESSE, J.-P., Basic Properties of the Mixed Oxides Obtained by Thermal Decomposition of Hydrotalcites Containing Different Metallic Compositions, *J. Catal.* Vol. 189, 2000, pp: 370-381.
- 38 ABELLÓ, S., PÉREZ-RAMÍREZ, J., Steam activation of Mg-Al hydrotalcite. Influence on the properties of the derived mixed oxides. *Microp. Mesop. Mat.*, Vol. 96, 2006, pp: 102-108.
- 39 SING, K.S.W., EVERETT, D.H., HAUL, R.A.W., MOSCOU, L., PIEROTTI, R.A., ROUQUEROL, J., SIEMIENIEWSKA, T., Reporting physisorption data for gas/solid systems with special reference to the determination of surface area and porosity, *Pure Appl. Chem.* Vol. 57, 1985, pp: 603-619.
- 40 LEOFANTI, G., PADOVAN, M., TOZZOLA, G., VENTURELLI, B., Surface area and pore texture of catalysts. *Catal. Today.* Vol. 41, 1998, pp: 207-219.
- 41 CHENG, H., LU, X., ZHANG, Y., DING, W., Hydrogen Production by Reforming of Simulated Hot Coke Oven Gas over Nickel Catalysts Promoted with Lanthanum and Cerium in a Membrane Reactor, *Energy Fuels*, Vol. 23, 2009, pp: 3119-3125.
- 42 KAWABATA, T., SHINOZUKA, Y., OHISHI, Y., SHISHIDO, T., TAKAKI, K., TAKEHIRA, K., Nickel containing Mg-Al hydrotalcite-type anionic clay catalyst for the oxidation of alcohols with molecular oxygen, *J. Mol. Catal.* Vol. 236, 2005, pp: 206-215.
- 43 ROMERO, M.D., CALLES, J.A., OCAÑA, M.A., GÓMEZ, J.M., Epoxidation of cyclohexene over basic mixed oxides derived from hydrotalcite materials: Activating agent, solvent and catalyst reutilization. *Microp. Mesop. Mat.* Vol. 111, 2008, pp: 243-253.
- 44 SEHEITHAUER, U., Application of the analytical methods REMJEDX, AES and SNMS to a chlorine induced aluminium corrosion, *Fresenius J Anal Chem.*, Vol: 341, 1991, pp: 445-448.

4 Influencia del contenido de lantano

Como se detalló en la Introducción de esta tesis, los catalizadores derivados de estructura hidrotalcita presentan mejoras en la actividad y estabilidad en la reacción de reformado seco de metano debido a que presentan propiedades básicas, elevada área superficial y pequeño tamaño de partícula [1,2,3,4,5,6]. Sin embargo, las estabilidades alcanzadas distan mucho de ser adecuadas para su empleo a nivel industrial, ya que no consiguen inhibir la formación de carbono a temperaturas a las que está termodinámicamente favorecido. Por ello, se estudió la influencia de la adición de un elemento dopante, lantano sobre las propiedades físico-químicas y catalíticas a la reacción de reformado seco de metano. Se eligió este elemento puesto que genera un mayor grado de dispersión de Ni, minimizando su sinterización [7,8,9] y una mayor adsorción de CO₂ sobre el soporte, lo que dificulta la formación de depósitos carbonosos via desproporción de CO [10]. El contenido en níquel en todos los precursores fue bajo (3% aproximadamente) ya que se ha observado que son los que mayor estabilidad presentan en reacción, reduciendo la formación de carbono [11].

Para este estudio se prepararon tres catalizadores a partir de los precursores HT2, LaHT2 y 2LaHT2 calcinándolos a 750 °C y se caracterizaron y evaluaron en reacción de reformado seco de metano, caracterizándolos una vez transcurrida la misma, para evaluar la formación de carbono. Los catalizadores preparados fueron HT2-750, LaHT2-750 (1,5 %La) y 2LaHT2-750 (1,5 %La), respectivamente. La relación molar Mg/Al es 2 y % Ni es 3%. También se preparó, como referencia, el sólido sHT2-750, compuesto únicamente por Mg y Al con una relación molar de 2, obtenido a partir del precursor sHT2.

En este capítulo se detallará la caracterización de los catalizadores preparados (apartados 4.1-4.12), sus ensayos catalíticos (apartado 4.13) y su caracterización post-reacción (apartado 4.14). Finalmente, se concluirá con un apartado de discusión de resultados (apartado 4.15).

Los catalizadores fueron caracterizados mediante análisis químico, difracción de rayos X, resonancia magnética nuclear de ²⁷Al, isotermas de adsorción-desorción de N₂, porosimetría de Hg, microscopía SEM-EDX, acidez superficial, basicidad superficial, espectroscopía UV-vis-NIR, TPR-MS, espectroscopía fotoelectrónica de rayos X y quimisorción de H₂. Para estudiar la influencia del contenido de lantano sobre la actividad, selectividad y estabilidad en la reacción de reformado seco de metano, éstos se ensayaron conforme a las condiciones detalladas en el apartado 2.3.3.3. Tras los ensayos catalíticos los catalizadores se caracterizaron mediante TPO-MS y microscopía SEM-EDX.

4.1 Análisis químico

La composición química de los catalizadores se modifica con la calcinación de los precursores, debido a la pérdida de moléculas de H_2O y CO_2 , tal como se observó en la caracterización por TPO-MS (apartado 3.2.4.1). Esto provoca un aumento en el contenido relativo de Ni y La en los catalizadores (Tabla 4.1).

Tabla 4.1. Composición de los catalizadores.

Catalizador	Mg/Al	% Ni	% La
HT2-750	1,8	2,6	--
LaHT2-750	1,7	2,9	1,6
2LaHT2-750	1,8	2,6	3,1

4.2 Difracción de rayos X

Las sales empleadas en la síntesis (apartado 2.1) se calcinaron a $750\text{ }^\circ\text{C}$. Las muestras resultantes (s-MgO, s-NiO, s- Al_2O_3 , s- $\text{La}_2\text{O}_3/\text{La}(\text{OH})_3$) fueron analizadas por DRX con objeto de utilizarlas como referencia. En todos los casos, la calcinación de las sales condujo a la formación de sus correspondientes óxidos, salvo en el caso de la sal de lantano, donde se detectaron las fases relativas al óxido y al hidróxido de lantano (Fig. 4.1).

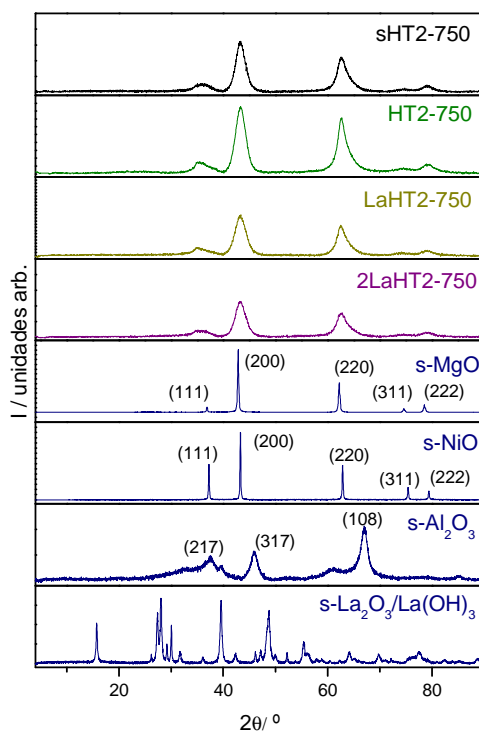


Fig. 4.1. Difractogramas de rayos X.

Los óxidos de magnesio y níquel presentan estructura cúbica con picos de difracción a 36°, 43°, 62°, 75° y 79° correspondientes con los planos cristalográficos (111), (200), (220), (311) y (222), respectivamente. El óxido de aluminio posee estructura tetragonal con picos de difracción a 32°, 37°, 39°, 46°, 61° y 67°, correspondientes a los planos cristalográficos (108), (217), (305), (2 1 10), (2 2 13) y (442), respectivamente.

La estructura cristalina de los catalizadores y la muestra de referencia sHT2-750 se corresponde con la de MgO, no detectándose ninguna reflexión debida a NiO, Al₂O₃, La₂O₃ o La(OH)₃. El aumento del contenido en lantano conduce a picos cristalográficos menos intensos y estrechos, lo que podría indicar una menor cristalinidad.

Al comparar los parámetros de red (Tabla 4.2), calculados de acuerdo al procedimiento detallado en el apartado 2.2.2, se observa que en todos los casos, es inferior al de MgO puro (4,21 Å). Esta disminución indicaría la presencia de Al³⁺ en la red cúbica de MgO, provocando una disminución en la distancia metal-oxígeno, debido a su menor radio iónico.

Tabla 4.2. Parámetro de celda y tamaño de cristal.

Catalizador	a (Å)	Tamaño de cristal (Å)
sHT2-750	4,19	46
HT2-750	4,19	51
LaHT2-750	4,18	41
2LaHT2-750	4,19	38

Por tanto, la fase cristalina formada es un óxido mixto Mg(Al)O, es decir, una estructura cúbica distorsionada donde algunos cationes de Mg²⁺ de la red se sustituyen por Al³⁺. Esta sustitución crearía un exceso de carga que puede compensarse o bien por la creación de vacantes catiónicas [12,13], o por presencia de O²⁻ intersticiales [14].

El La³⁺ no puede encontrarse incorporado a la estructura, ya que al poseer un mayor radio iónico se observaría una disminución del parámetro de red mucho mayor. El hecho de no detectar ninguna fase cristalina de este elemento podría deberse a la formación de una fase amorfa, a su elevada dispersión o a su baja concentración.

El Ni²⁺ tiene un radio iónico similar al de Mg²⁺ por lo que es probable que se encuentre incorporado en la estructura formando el óxido mixto Mg(Ni,Al)O, tal como han descrito diversos autores [15,16,17], sin que se produzcan modificaciones significativas en el parámetro de red. Sin embargo, no puede descartarse que se encuentre como NiO libre ya que podría no detectarse por la semejanza de su patrón de difracción con el de MgO [18], por su elevada dispersión o por su baja concentración.

Al aumentar el contenido de lantano disminuye el tamaño de cristal, probablemente debido a las propiedades dispersantes del lantano [19].

Tras la caracterización por difracción de rayos X, se puede concluir que:

- La fase cristalina presente es Mg(Al)O.
- El Ni²⁺ podría estar integrado en la red estructural formando un óxido mixto, del tipo Mg(Ni,Al)O.
- No puede establecerse la forma química en la que se encuentra el La³⁺ debido a su baja concentración o bien a que se encuentra muy disperso y por tanto, es difícil de detectar por DRX. Sin embargo, puede descartarse que esté dentro de la estructura cúbica del óxido mixto puesto que no se observan modificaciones en el parámetro de red.
- La adición de lantano provoca que los catalizadores sean menos cristalinos y que los cristales formados sean de menor tamaño.

4.3 RMN de ²⁷Al

El espectro RMN de ²⁷Al de los catalizadores (Fig. 4.2) presenta las señales típicas de Al en coordinación octaédrica (0-10 ppm) y tetraédrica (40-80 ppm) [20], similares a las obtenidas en otros óxidos mixtos derivados de la estructura hidrotalcita [21,22].

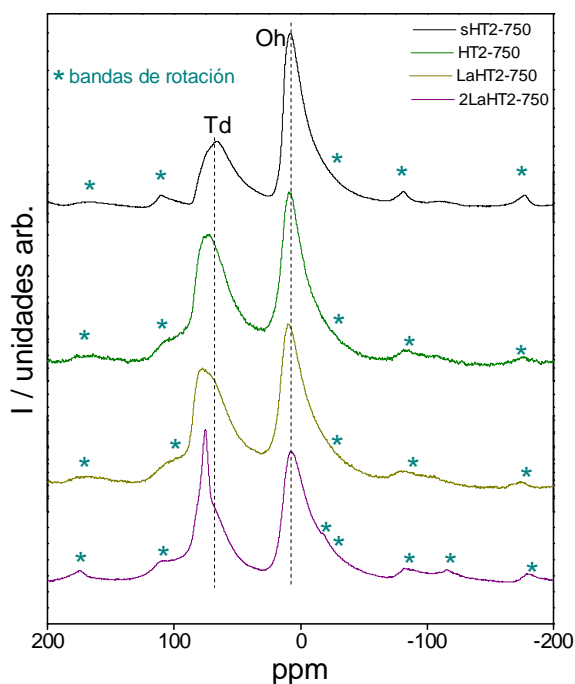


Fig. 4.2. Espectro RMN de ²⁷Al.

En todos los casos aparecen bandas más pequeñas denominadas bandas de rotación que se producen porque la velocidad de giro es menor que la interacción anisótropa. Estos picos aparecen a números enteros de la velocidad de rotación con respecto a la señal isotrópica. En este caso, las bandas de rotación aparecen en antifases, lo que es debido a una orientación preferente de los cristales en la muestra [23]. La banda antifase de primer orden de Al en coordinación tetraédrica (Td) se solapa con el pico de Al en coordinación octaédrica (Oh). Este solapamiento es el causante de la mayor cola presente en este pico. En el catalizador 2LaHT2-750 se producen dos bandas de rotación antifase que solapan con Al_{Oh} , debido a la presencia de una segunda contribución tetraédrica (~68 ppm). Algunos autores han asociado esta contribución a la fase $MgAl_2O_4$ [24,25]. En nuestro caso, no se detectó esta fase por DRX lo que puede ser debido a su elevada dispersión. La Tabla 4.3 resume los desplazamientos químicos de cada especie así como la relación entre Al_{Td}/Al_{Oh} .

Tabla 4.3. Desplazamientos químicos de ^{27}Al y relación Al_{Td}/Al_{Oh} .

Catalizador	ppm Oh	ppm Td		Al_{Td}/Al_{Oh}
sHT2-750	7,9	66,7		0,6
HT2-750	8,5	74,0		1
LaHT2-750	9,7	75,8		0,9
2LaHT2-750	7,3	75,5	68	0,7

La adición de níquel y lantano provoca un mayor desplazamiento químico de la banda Al_{Td} . El desplazamiento de estas bandas viene influenciado por el entorno del aluminio, siendo sensible incluso al segundo vecino en cercanía [26], es decir, níquel y lantano influyen en gran medida el entorno químico del aluminio.

Aunque la relación Al_{Td}/Al_{Oh} no puede determinarse con precisión debido a la asimetría y ensanchamiento de los picos y al solapamiento de la banda de rotación de primer orden del Al_{Td} con la banda Al_{Oh} , sí puede emplearse para estudiar su tendencia. Puede observarse que al incorporar Ni en la estructura aumenta la relación Al_{Td}/Al_{Oh} , mientras que la introducción de lantano y el aumento en su contenido hacen que esta relación disminuya, es decir, mientras que Ni favorece la coordinación tetraédrica, lantano favorece la coordinación octaédrica. Los valores obtenidos son similares a los encontrados por Derouane y col. [27].

En la caracterización por DRX se observó la formación de un óxido mixto basado en la red cúbica de MgO donde Al^{3+} se sustituye isomórficamente. Debido a la diferencia de carga entre ambos metales, esta sustitución isomórfica podría compensarse mediante la formación de dos tipos de defectos: vacantes catiónicas o introducción de O^{2-} intersticial en la estructura [28]. Sin embargo, ninguna de las dos hipótesis explica la presencia de Al_{Td} . Algunos autores han atribuido la presencia de Al_{Td} a la formación de $\gamma-Al_2O_3$, sin embargo, las relaciones Al_{Td}/Al_{Oh} son en todos los casos superiores a las de la alúmina pura (0,4) [29]. Además, la presencia de esta fase haría que la regeneración de la estructura hidrotalcita fuese improbable y sin embargo, esta propiedad quedó comprobada en el apartado 3.1. Corma y col. [28] postularon

que parte del Al_{Td} está presente en la red de MgO, dando lugar a clusters de Mg-Al tipo espinela inversa. El Al^{3+} situado en centros tetraédricos u octaédricos provoca una vacante de Al^{3+} o Mg^{2+} para compensar el exceso de carga generado (defecto Schottky). Los aniones O^{2-} adyacentes a estas vacantes estarían insaturados lo que proporciona centros básicos fuertes. La elevada reactividad de estos cluster le confiere al óxido mixto el carácter metaestable capaz de regenerar la estructura hidrotalcita.

Derouane y col. [27] postularon la migración de Al_{Td} a posiciones intersticiales creando un defecto tipo Frenkel. Rohrer y col. [30] a partir de simulaciones Monte Carlo una migración del aluminio y las vacantes creadas hacia la superficie.

Tras la caracterización por RMN de ^{27}Al , se puede concluir que:

- En todos los catalizadores existen dos tipos de coordinación de Al^{3+} : Octaédrica y tetraédrica.
- La incorporación de Ni provoca que aumente la proporción de Al^{3+} en coordinación tetraédrica, mientras que la adición de La favorece la coordinación octaédrica.
- La aparición de Al^{3+} tetraédrico parece indicar la presencia de cluster de Mg-Al tipo espinela inversa, donde Al^{3+} ocuparía parcialmente posiciones tetraédricas.

4.4 Isotermas de adsorción-desorción de N_2

Las isotermas de adsorción-desorción de N_2 (Fig. 4.3) de todos los sólidos pueden clasificarse, al igual que sus hidrotalcitas precursoras, como tipo IV; con bucle de histéresis H3 en el caso de los catalizadores HT2-750 y LaHT2-750 (típica de agregados laminares que dan lugar a poros laminares no homogéneos), y H1 para sHT2-750 y 2LaHT2-750 (típica de aglomerados o compactos de forma regular y distribución de poros estrecha), según la clasificación IUPAC [31].

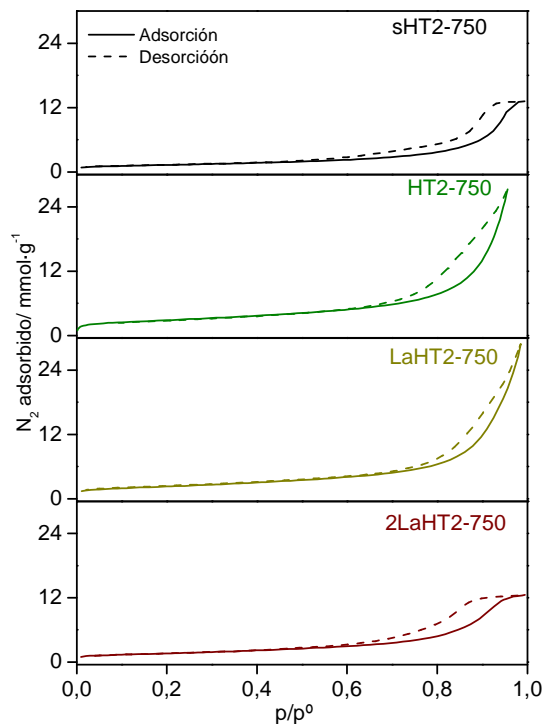


Fig. 4.3. Isothermas de adsorción-desorción de N_2 .

Todas las muestras son mesoporosas (Fig. 4.4), mostrando una disminución en el diámetro de poro conforme aumenta el contenido en lantano. Esta disminución podría deberse a que el compuesto de lantano se depositó superficialmente cubriendo parcialmente los poros. Los catalizadores HT2-750 y LaHT2-750 muestran distribuciones anchas que alcanzan el rango alto de mesoporos indicando un posible mal empaquetamiento, mientras que sHT2-750 y 2LaHT2-750 presentan distribuciones más estrechas que finalizan en el rango alto de mesoporos, debido a un buen empaquetamiento. La presencia de mesoporos es una ventaja favorable en catálisis ya que restringen las limitaciones difusionales [32].

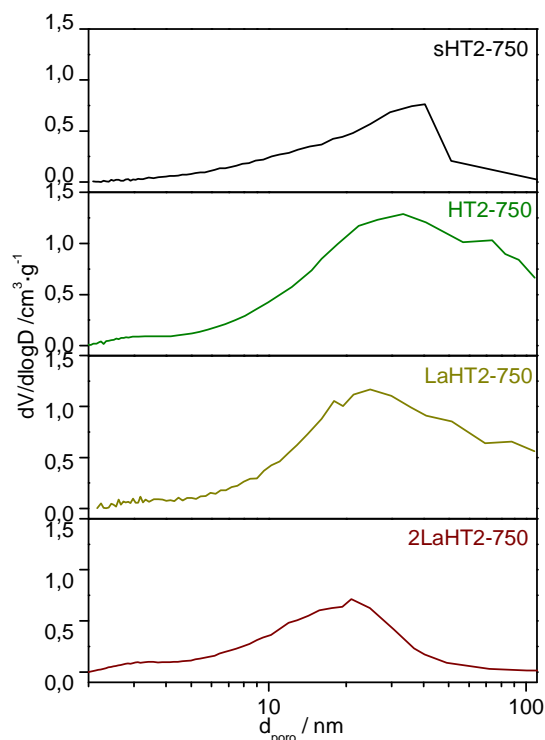


Fig. 4.4. Distribución de tamaños de poro determinada mediante isothermas de adsorción-desorción de N_2 .

Estas distribuciones de poro son similares a las observadas en sus precursores (apartado 3.3.5.1). Sin embargo, estudios preliminares han mostrado que la calcinación del precursor hidrotalcita provoca la aparición de poros en el rango de 2 a 4 nm, como consecuencia de la eliminación de H_2O y CO_2 interlaminares [33], lo que indica que los “cráteres” generados son de un tamaño similar a los mesoporos presentes en el precursor original.

Puede apreciarse un aumento significativo del área superficial y del volumen de poro en los catalizadores (Tabla 4.4) respecto a sus precursores originales (apartado 3.2.5.1), debido a la eliminación de CO_2 y H_2O que escapan formando “cráteres” [33]. Puede descartarse que el mecanismo de descomposición térmica sea de delaminación, ya que el aumento del área superficial en ese supuesto debería ser de 5 a 10 veces mayor [33], hecho que no ocurre.

Tabla 4.4. Propiedades texturales.

Catalizador	Área BET ($m^2 \cdot g^{-1}$)	V_{poro} total ($cm^3 \cdot g^{-1}$)
sHT2-750	103	0,5
HT2-750	224	0,9
LaHT2-750	181	1,0
2LaHT2-750	129	0,4

Tal como se observó en los precursores originales (apartado 3.3.5.1), la introducción de níquel en la estructura (HT2-750) provoca un aumento en el área superficial y el volumen total de

poro, lo que puede ser debido a una mayor generación de defectos al incorporar el ión metálico.

En el catalizador LaHT2-750, el área superficial disminuye, pero, sin embargo, el volumen de poro se mantiene constante. El área superficial del catalizador 2LaHT2-750 disminuye, pero sobre todo lo hace el volumen de poro, probablemente debido a la presencia del compuesto de lantano sobre la superficie, recubriendo parcialmente los poros.

Tras la caracterización mediante isotermas de adsorción-desorción de N₂ puede concluirse que:

- Se han obtenido sólidos mesoporosos de elevada área superficial (103-224 m²·g⁻¹).
- La calcinación de los precursores conlleva un aumento en el área superficial y el volumen de poro.
- La incorporación de níquel en la estructura provoca una mayor área superficial y volumen de poro, mientras que el aumento en el contenido de lantano hace que disminuyan.

4.5 Porosimetría de Hg

Todos los catalizadores, excepto HT2-750, muestran una distribución bimodal (Fig. 4.5) consistente en mesoporos y macroporos. El catalizador HT2-750 muestra mesoporos de tamaño similar a los otros sólidos; sin embargo, presenta dos tipos de macroporos: unos entre 70 y 1,6·10³ nm y otra pequeña contribución en el rango 2·10³-11·10³ nm.

La distribución de poro en sHT2-750, HT2-750 y 2LaHT2-750 es muy similar a la de sus precursores (apartado 3.2.6.1). En lo que respecta al catalizador LaHT2-750 no se observan poros entre 50 y 10³ nm, tal como aparecían en el precursor, y sin embargo, aparecen poros de diámetro superior a 5·10³ nm.

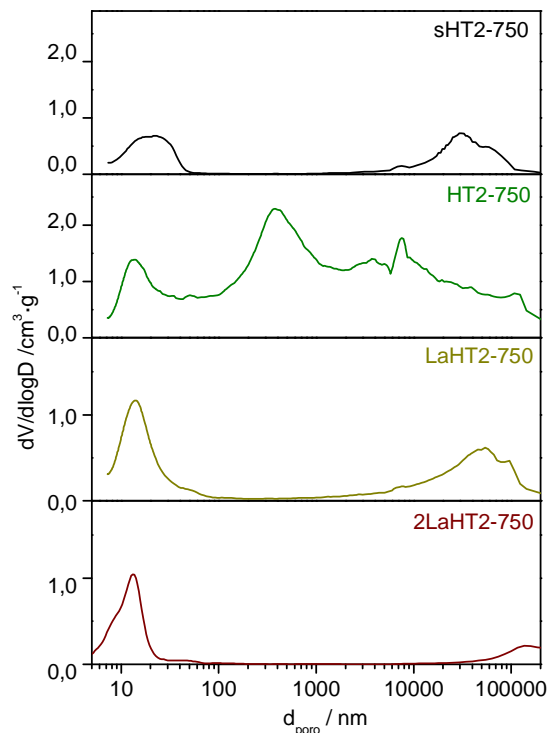


Fig. 4.5. Distribución de tamaños de poro determinada mediante porosimetría de Hg.

En todas las muestras se observa un incremento en el área total de poro y en el volumen total (Tabla 4.5) con respecto a sus precursores (apartado 3.2.6.1).

Tabla 4.5. Propiedades texturales.

Catalizador	Área total de poro ($\text{m}^2 \cdot \text{g}^{-1}$)	V_{poro} total ($\text{cm}^3 \cdot \text{g}^{-1}$)
sHT2-750	91	0,9
HT2-750	219	5,0
LaHT2-750	135	1,1
2LaHT2-750	133	0,5

Puede observarse buena concordancia entre las áreas totales de poro y las áreas superficiales medidas mediante las isotermas de adsorción-desorción de N_2 (apartado 3.5.3.1). El volumen de poro de HT2-750 es muy superior al determinado mediante las isotermas de adsorción-desorción de N_2 debido a la contribución de poros de mayor tamaño y por tanto, mayor volumen. Sin embargo, disminuye al aumentar el contenido de lantano, lo que parece confirmar la deposición de lantano sobre la superficie, recubriendo parcialmente los poros formados.

Tras la caracterización de todos los catalizadores mediante porosimetría de Hg se puede concluir que se han obtenido sólidos fundamentalmente mesoporosos con cierta participación de macroporos.

4.6 Microscopía SEM-EDX

El análisis morfológico de cada muestra se llevó a cabo mediante microscopía SEM-EDX, tomando imágenes de diferentes zonas sin que se observasen diferencias significativas entre ellas.

sHT2-750 (Fig. 4.6a) y 2LaHT2-750 (Fig. 4.6d) poseen estructuras más compactas, al igual que sus precursores. En los catalizadores HT2-750 (Fig. 4.6b) y LaHT2-750 (Fig. 4.6c) se observan aglomerados de formas y tamaños heterogéneos con cavidades entre las partículas, muy similares a los observados en sus precursores (Fig. 3.16), lo que está en concordancia con otros autores [34,35]. El catalizador HT2-750 muestra aglomerados de partículas entre 0,6 y 1 μm , mientras que en el catalizador LaHT2-750, las partículas son ligeramente inferiores.

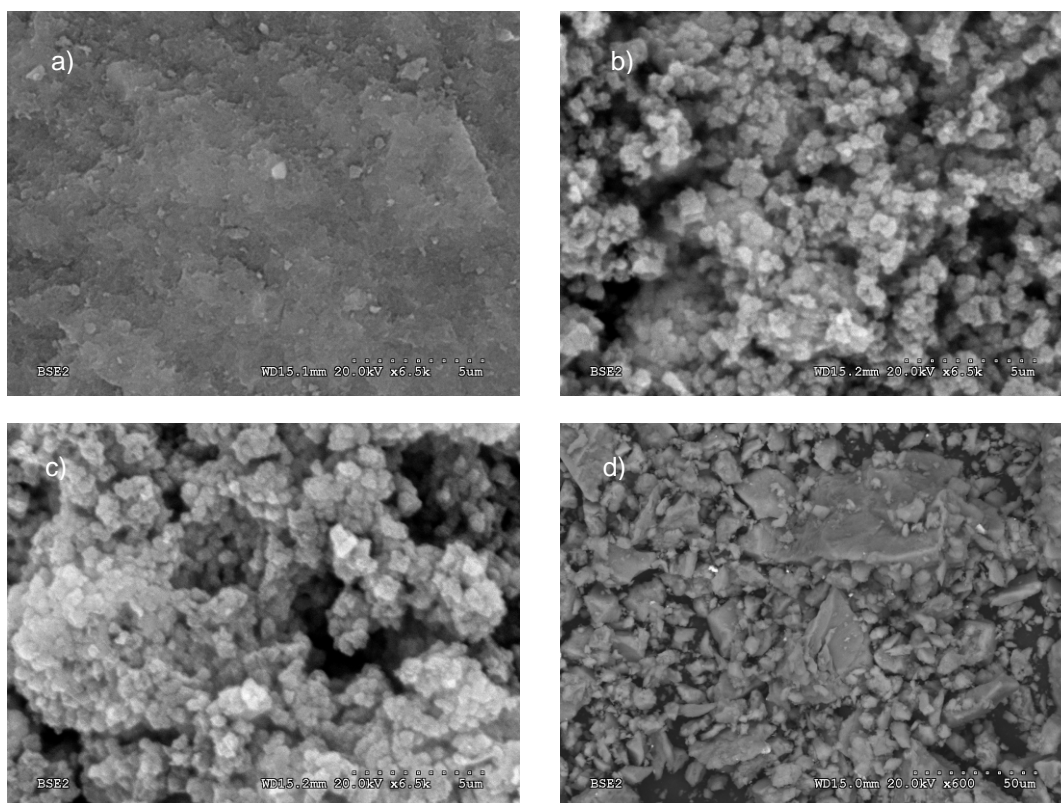


Fig. 4.6. Imágenes SEM de: a) sHT2-750, b) HT2-750, c) LaHT2-750 y d) 2LaHT2-750.

Sobre cada muestra se realizaron tres análisis por EDX, mostrando en todos los casos una distribución homogénea de los diferentes elementos analizados. En la Fig. 4.7 se presenta, a modo de ejemplo, un espectro EDX de cada uno de los catalizadores.

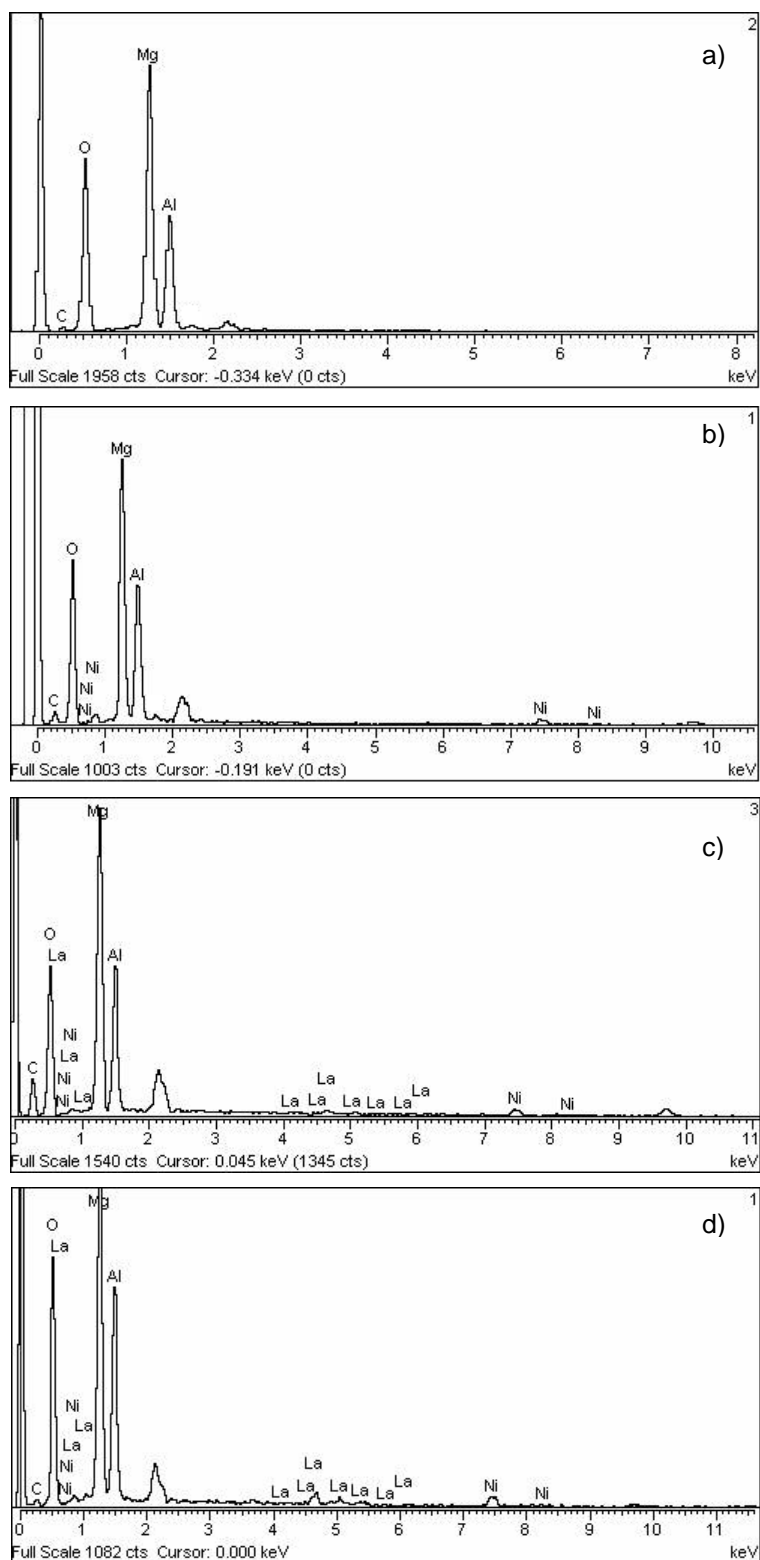


Fig. 4.7. Análisis químico realizado por espectroscopía EDX de los catalizadores: a) sHT2-750, b) HT2-750, c) LaHT2-750 y d) 2LaHT2-750.

La Tabla 4.6 resume los resultados obtenidos y su comparación con los resultados de análisis por ICP-MS. Todas las composiciones son el promedio de las tres medidas realizadas; se referencian a la composición de Mg para así poder comparar ambas técnicas cometiendo un menor error.

Los contenidos de Ni y La son semejantes a los observados por ICP-MS, lo que parece indicar que no existen diferencias significativas entre la composición superficial y la del bulk. Sin embargo, tal como se ha discutido anteriormente, el lantano debe encontrarse superficialmente dado que no puede estar formando parte del óxido mixto, tal como mostraban los resultados de DRX (apartado 4.2). Que no se observe un enriquecimiento de lantano en superficie puede deberse al bajo contenido de este elemento, que hace que el error cometido en el análisis sea mayor y a que esta técnica tiene un grado de penetración de 1,5 μm lo que hace que no sea exclusivamente superficial. El contenido en Al es ligeramente inferior al determinado por ICP-MS.

Tabla 4.6. Composiciones molares obtenidas mediante EDX e ICP-MS.

Catalizadores	EDX			ICP-MS		
	Ni	La	Al	Ni	La	Al
sHT2-750	--	--	0,5	--	--	0,5
HT2-750	0,04	--	0,5	0,04	--	0,6
LaHT2-750	0,03	0,01	0,5	0,05	0,01	0,6
2LaHT2-750	0,04	0,02	0,5	0,04	0,02	0,6

Tras la caracterización por microscopía SEM-EDX puede concluirse que:

- Se han obtenido catalizadores con morfología homogénea. HT2-750 y LaHT2-750 muestran aglomerados de partículas de tamaños y formas heterogéneas, mientras que en 2LaHT2-750, se observó una estructura más compacta parecida a la observada en la muestra de referencia sHT2-750.
- La composición de los catalizadores fue homogénea a lo largo de toda la superficie, no observándose diferencias significativas salvo un ligero menor contenido en aluminio.

4.7 Acidez superficial

Los centros ácidos presentes en este tipo de muestras pueden ser: (a) tipo Lewis, (b) tipo Brønsted (más débiles que los centros Lewis) [36,37] o (c) centros ácidos generados por defectos estructurales, que pueden tener distinta fortaleza [38]. Los primeros se asignan a especies Al-O-Mg inmersas en la red MgO [39]. Estas especies son capaces de aceptar un par de electrones de la molécula básica tipo Lewis. Los centros Brønsted se atribuyen a especies capaces de ceder protones, como, por ejemplo grupos hidroxilo unidos a Al^{3+} . La diferente fortaleza de los centros depende generalmente del estado de coordinación de Al^{3+} o de la presencia de elementos básicos, como, por ejemplo, metales alcalinos o alcalinotérreos y tierras raras que envenenan los centros ácidos [36].

La acidez superficial de las muestras se determinó mediante isotermas de adsorción de NH_3 (Fig. 4.8). La figura muestra la cantidad de NH_3 resultante de la quimisorción más fisisorción de NH_3 y la resultante de su fisisorción. La cantidad de NH_3 quimisorbido se obtiene, por tanto, restando ambas curvas.

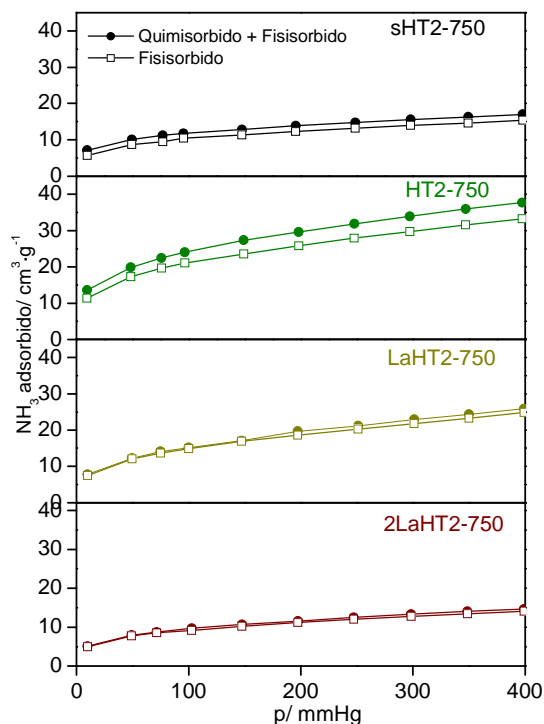


Fig. 4.8. Isotermas de adsorción de NH_3 .

En todas las muestras la cantidad de NH_3 quimisorbido es pequeño, lo que indica que los sólidos son poco ácidos.

La Fig. 4.9 muestra la cantidad de centros ácidos por gramo, calculados de acuerdo a la ecuación detallada en el apartado 2.2.7, y la cantidad de NH_3 desorbido a cada temperatura. La cantidad de NH_3 quimisorbido desorbido a cada temperatura indica la fuerza ácida de las muestras.

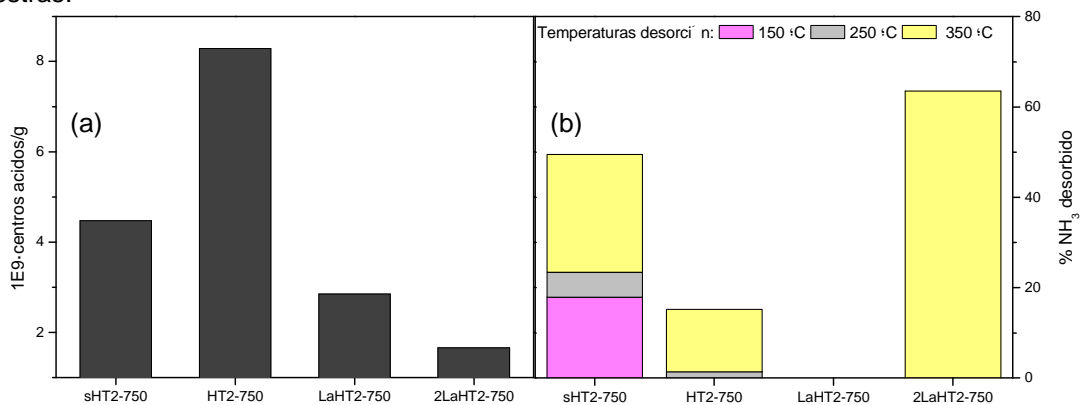
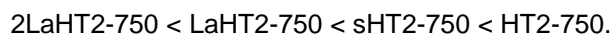


Fig. 4.9. (a) Acidez y (b) % NH_3 desorbido a cada temperatura.

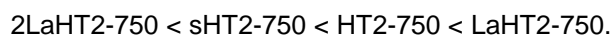
Puede observarse, que al incorporar níquel en la estructura, la acidez (medida como centros ácidos por gramo de catalizador) se duplica, lo que puede atribuirse a una mayor presencia de Al_{Td} [40] (Fig. 4.9a). Además, la adsorción de NH_3 viene favorecida por la mayor área superficial, que hace que el NH_3 pueda acceder a los centros ácidos con mayor facilidad. La adición de lantano disminuye de forma sustancial la acidez superficial debido a las propiedades básicas del lantano, que envenenan los centros ácidos, tal como se comentó anteriormente.

El orden de acidez, por tanto, es:



Si se evalúa la fuerza ácida (Fig. 4.9b), determinando la cantidad de NH_3 desorbido al aumentar la temperatura, puede observarse que en ningún caso se desorbe completamente todo el NH_3 . En sHT2-750 se produce una desorción paulatina, lo que denota la presencia de centros ácidos de diferente fortaleza, mientras que en el catalizador HT2-750 sólo se desorbe un 20% del NH_3 quimisorbido, lo que indica una mayor fuerza ácida. En el catalizador con menor contenido en La (LaHT2-750) todo el NH_3 se queda adsorbido indicando únicamente la presencia de centros ácidos fuertes. En 2LaHT2-750 se desorbe algo más del 62%, lo que indica la presencia de centros ácidos de menor fortaleza, probablemente debido a su envenenamiento.

El orden de fortaleza ácida, por tanto, es:



Tras las medidas de acidez superficial se puede concluir que:

- Todos los catalizadores son poco ácidos, siendo el catalizador HT2-750 el más ácido.
- La adición de lantano disminuye la acidez. Sin embargo, el catalizador LaHT2-750 es el que mayor fortaleza ácida presenta, mientras que el catalizador 2LaHT2-750 es el de menor fortaleza.

4.8 **Basicidad superficial**

Los óxidos mixtos derivados de la estructura hidrotalcita presentan diferentes tipos de centros básicos: (a) centros débiles correspondientes a los grupos OH^- superficiales, (b) pares $Mg^{2+}-O^{2-}$ y $Al^{3+}-O^{2-}$ que tiene una basicidad media [41] y (c) grupos O^{2-} próximos a defectos estructurales o con baja coordinación, que son fuertemente básicos y que favorece que CO_2 se adsorba más fuertemente [42]. La adición de lantano crea nuevos centros básicos de fortaleza media-fuerte [16].

La reactividad de cada catalizador, medida en las reacciones de condensación de Knoevenagel, es un indicador de la basicidad de los mismos, debido a que es necesario que el catalizador extraiga un protón del grupo metileno para que se produzca la reacción. Cuanto mayor sea el pK_a del compuesto que posee el grupo metileno, mayor será la fortaleza del catalizador si es capaz de activarlo.

Inicialmente, se llevó a cabo la reacción de Knoevenagel entre benzaldehído y cianoacetato de etilo ($pK_a = 9$) (Fig. 4.10), observándose rendimientos elevados en todos los casos, lo que confirma la naturaleza básica de todas las muestras. Teniendo en cuenta estos rendimientos, el orden de basicidad es: $2LaHT2-750 \sim sHT2-750 > LaHT2-750 > HT2-750$. Es decir, la presencia de níquel disminuye la basicidad de la muestra, debido a la mayor electronegatividad de este elemento frente a magnesio, lo que disminuye la nucleofilidad de los O^{2-} vecinos. La adición de lantano aumenta progresivamente la basicidad de los sólidos, alcanzándose resultados similares a los observados para la muestra de referencia $sHT2-750$, cuando la cantidad de lantano adicionada es 3%. La selectividad al producto de condensación fue en todos los casos del 100%.

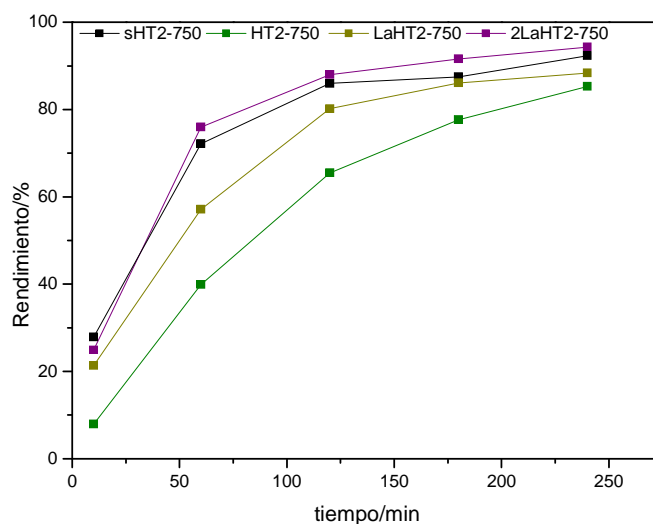


Fig. 4.10. Rendimiento de la reacción entre benzaldehído (14 mmol) y cianoacetato de etilo (14 mmol) a 120 °C usando 1% catalizador (100% de selectividad al producto de condensación de Knoevenagel).

Posteriormente, se llevó a cabo la reacción de Knoevenagel con el reactivo de $pK_a = 10,7$: acetoacetato de etilo. En la Tabla 4.7 se muestran las conversiones alcanzadas y las selectividades al producto de Knoevenagel (valor entre paréntesis).

Tabla 4.7. Condensación de Knoevenagel entre benzaldehído (9mmol) y acetoacetato de etilo (9 mmol) y 2% de catalizador a 120 °C.

t (min)	Conversiones / Selectividades (%)							
	sHT2-750		HT2-750		LaHT2-750		2LaHT2-750	
	C	S	C	S	C	S	C	S
60	11,2	10,7	9,6	18,7	8,8	14,8	6,4	28,1
120	21,1	29,8	13,2	23,2	19,7	23,8	19,2	54,2
180	38,9	47,8	14,8	31,8	25,6	37,5	20,0	52,0
240	55,5	61,4	35,8	38,0	38,0	54,5	40,8	61,8

La actividad la presenta sHT2-750 seguido por 2LaHT2-750, LaHT2-750 y por último HT2-750, tendencia similar a la observada en la reacción con el reactivo de $pK_a = 9$. Sin embargo, el hecho más destacable es la baja selectividad alcanzada en todos los casos, que fue debida a la participación de otras reacciones secundarias. Los productos detectados son los resultantes de las reacciones de condensación aldólica entre los reactivos, de la condensación de Claisen y posterior ciclación de dos moléculas de acetoacetato de etilo, de la adición de Michael entre el producto de condensación de Knoevenagel y una molécula de acetoacetato de etilo, de la descarboxilación del producto de condensación de Knoevenagel y de la reacción de oxidación del benzaldehído (Fig. 4.11). Salvo la reacción de oxidación de benzaldehído (que además fue la más minoritaria de todas ya que se trabajó en atmósfera inerte), todas las reacciones secundarias se producen por la existencia de centros básicos de mayor fortaleza [43].

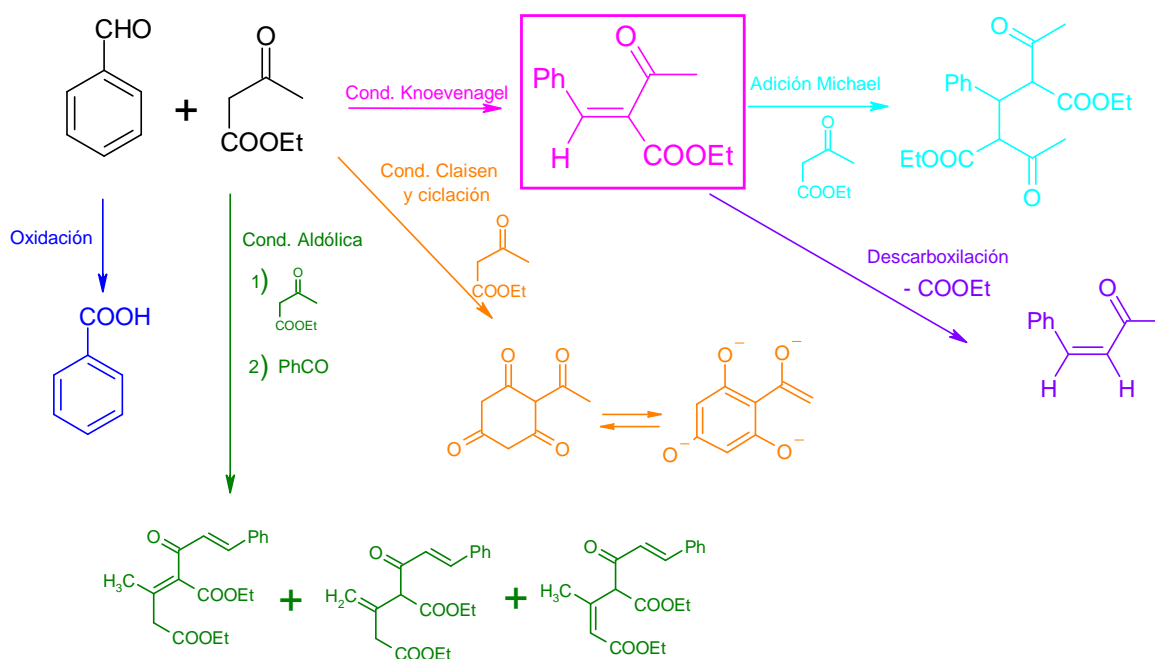


Fig. 4.11. Reacción de condensación de Knoevenagel y reacciones secundarias.

Posteriormente, todas las muestras se evaluaron en la condensación de Knoevenagel entre benzaldehído y malonato de etilo ($pK_a = 13,3$) (Fig. 4.12). La selectividad al producto de condensación de Knoevenagel en todos los ensayos fue del 100%.

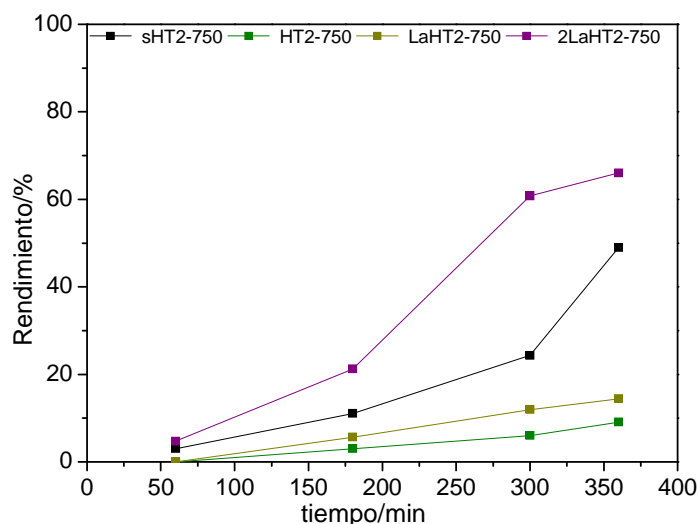


Fig. 4.12. Rendimiento de la reacción entre benzaldehído (7 mmol) y malonato de etilo (7 mmol) a 150 °C usando 10% catalizador (100% de selectividad al producto de condensación de Knoevenagel).

Los catalizadores HT2-750 y LaHT2-750 presentan bajos rendimientos de reacción, por lo que se puede concluir que estos catalizadores poseen únicamente centros básicos capaces de extraer un protón de compuestos en el rango de pK_a entre 10,7 y 13,3.

Las muestras sHT2-750 y 2LaHT2-750, sin embargo, muestran rendimientos superiores al 45%, lo que indica que poseen centros básicos de $pK_a \geq 13,3$.

Finalmente, sHT2-750 y 2LaHT2-750 se evaluaron empleando benzaldehído y bromoacetato de etilo ($pK_a = 16,5$), observándose rendimientos inferiores al 10% tras 7h en reacción, por lo que puede descartarse la presencia de centros básicos de $pK_a \geq 16,5$. Por tanto, sHT2-750 y 2LaHT2-750 presentan centros básicos capaces de extraer un protón de grupos metílenos en el rango $10,7 \leq pK_a \leq 13,3$ y una menor proporción en el rango de $13,3 < pK_a < 16,5$.

Tras las medidas de basicidad superficial se puede concluir:

- El Ni^{2+} disminuye la basicidad de los óxidos mixtos.
- La adición de lantano aumenta la basicidad de los óxidos mixtos, lo que indica que se favorece la adsorción de CO_2 .
- HT2-750 y LaHT2-750 presentan centros básicos capaces de extraer un protón en el rango de pK_a entre 10,7 y 13,3. sHT2-750 y 2LaHT2-750 presentan centros básicos capaces de extraer un protón fundamentalmente en el rango $10,7 \leq pK_a \leq 13,3$ y en menor proporción en el rango de $13,3 < pK_a < 16,5$.

4.9 Espectroscopía UV-vis-NIR

En el espectro UV-vis-NIR (Fig. 4.13), se observa una caída inicial de la señal que se corresponde con las bandas de transferencia de carga ligando-metal entre $O^{2-} \rightarrow M^{x+}$ [44]. Esta banda es más intensa en los catalizadores que contienen níquel por lo que puede concluirse que la transferencia de carga es fundamentalmente debida a $O^{2-} \rightarrow Ni^{2+}$.

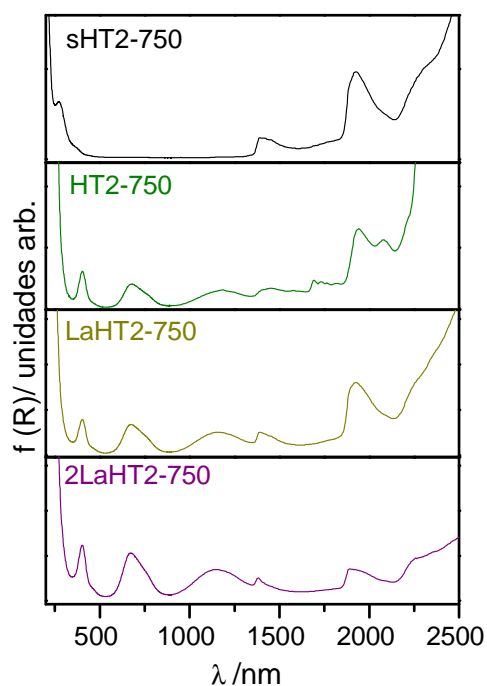
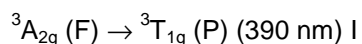
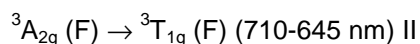
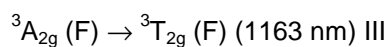


Fig. 4.13. Espectro UV-vis-NIR.

En todos los sólidos, salvo en sHT2-750 (no tiene Ni), se observan tres bandas a 400, 675 y 1200 nm, que se pueden asignar a las tres transiciones $d \rightarrow d$ permitidas según el diagrama de energías de Tanabe-Sugano para el catión Ni^{2+} en geometría octaédrica [45]:



Las bandas I y II, además, se encuentran solapadas con dos bandas de transición prohibida según la regla de Laporte. Estas transiciones ocurren debido al fuerte acoplamiento espín-orbital y a las interacciones antiferromagnéticas entre iones Ni^{2+} , que hace que haya un cambio de paridad [46]. Por tanto, la banda a 390 nm es la resultante del acoplamiento de las bandas asociadas a las transiciones ${}^3A_{2g}(F) \rightarrow {}^3T_{1g}(P)$ (I) y ${}^3A_{2g}(F) \rightarrow {}^1T_{2g}(D)$, mientras que la banda a 710-645 nm es la resultante del solapamiento entre las bandas asociadas a las transiciones ${}^3A_{2g}(F) \rightarrow {}^3T_{1g}(F)$ (II) y ${}^3A_{2g}(F) \rightarrow {}^1E_g(D)$.

Conforme a la bibliografía, la banda I debería ser el doble de intensa que la banda II; sin embargo, la relación entre ambas es menor. Tejedor-Tejedor y col. [47] lo atribuyeron a la presencia de Ni^{2+} en coordinación tetraédrica, cuyas transiciones electrónicas son más intensas debido a que se producen entre orbitales d y p. Sin embargo, no se observa desplazamiento de la banda II a menores longitudes de onda (las transiciones de Ni^{2+} en entorno tetraédrico producen bandas entre 610 y 640 nm). Otro hecho que justificaría el aumento de intensidad de esta banda sería la distorsión del octaedro, hecho probable debido a la presencia de Al^{3+} . Se puede descartar, por tanto, que Ni^{2+} se encuentre asociado a aluminio formando la espinela NiAl_2O_4 donde se encontraría en coordinación tetraédrica [48]. La adición de lantano hace que la banda II sea más intensa, hecho que podría indicar una mayor distorsión en el octaedro.

La banda a 1163 nm es la resultante del solapamiento de la transición ${}^3\text{A}_{2g}(\text{F}) \rightarrow {}^3\text{T}_{2g}(\text{F})$ (III) y el segundo sobretono de vibración del enlace O-H [49].

A 1400 nm se observa una banda que está relacionada con el primer sobretono de la vibración del enlace OH. Esta banda es ancha debido a la combinación de múltiples sobretonos procedentes de vibraciones OH activas en el IR, en Raman y a una combinación de ambas [49]. Puede observarse que este pico es asimétrico, es debido a la presencia de diversos tipos de OH (Mg-OH, Al-OH y Ni-OH) [50].

Existe otra banda a aproximadamente 1900 nm, que se corresponde con sobretonos del enlace O-H del agua y con la combinación de modos de vibración simétrica de CO_3^{2-} [49]. A longitudes de onda superiores existen combinaciones de bandas de la región de infrarrojo medio que incluyen vibraciones de los enlaces OH del agua y de elongación simétrica y antisimétrica de los enlaces de los aniones CO_2^{3-} .

No hay bandas asociadas a Mg^{2+} y Al^{3+} porque tienen configuración d^0 y tampoco a las de La^{3+} , dado que las transiciones que se producen dan lugar a bandas débiles.

Tras la caracterización por espectroscopía UV-vis-NIR se puede concluir que:

- La geometría en la que está dispuesto el Ni^{2+} es octaédrica.
- La adición de lantano provoca una mayor distorsión de la red.

4.10 Reducción a temperatura programada

Para seleccionar la temperatura de reducción adecuada para cada precursor, los catalizadores se caracterizaron mediante TPR-MS junto con la muestra de referencia (sHT2-750) y un patrón de NiO puro (Fig. 4.14). En todas las muestras, salvo en el patrón NiO se observa un primer pico asociado con la pérdida de agua fisisorbida.

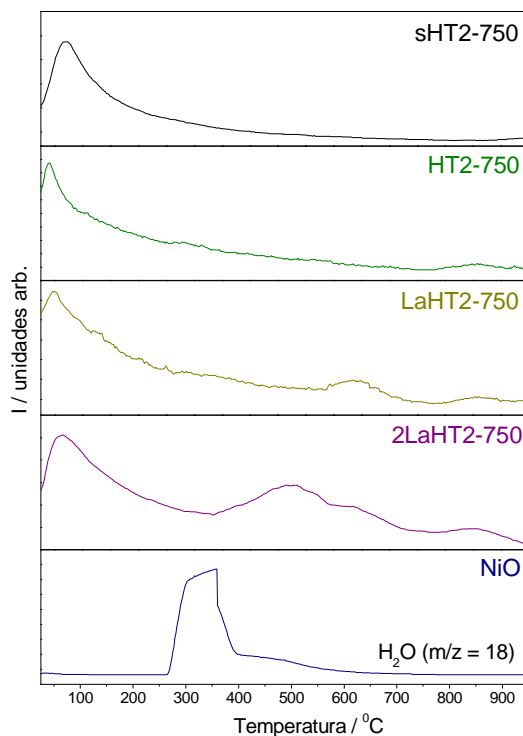


Fig. 4.14. TPR-MS.

La reducción del patrón de NiO se produce a aproximadamente 350 °C. En sHT2-750 no se observa ningún pico de reducción.

En el catalizador HT2-750 se observó un único pico de reducción a aproximadamente 800 °C, lo que confirma la incorporación de níquel al óxido mixto (fase $\text{Mg}(\text{Ni},\text{Al})\text{O}$) [51,52,53,54]. Esta elevada temperatura de reducción es consecuencia de la fuerte interacción dentro de la fase debida a la transferencia de electrones por parte del Ni^{2+} hacia Mg^{2+} y Al^{3+} , lo que disminuye su reducibilidad [55,56].

En los catalizadores LaHT2-750 y 2LaHT2-750 además del pico de reducción a 800 °C, se observa otro pico a menor temperatura (600 °C), lo que sugiere un papel promotor del lantano sobre la reducción del Ni^{2+} , tal como han mostrado otros elementos lantánidos (como el cerio) [57]. Este Ni^{2+} podría estar en forma de partículas pequeñas debido al papel dispersante del lantano [58], u ocupando sitios superficiales de la red más accesibles al H_2 , tal como han sugerido otros autores [59,60].

En el catalizador 2LaHT2-750 aparece otro pico a temperaturas inferiores (480 °C) que puede corresponderse con Ni^{2+} segregado [51,59], inducido posiblemente por un mayor contenido en lantano [61]. Daza y col. [53] también observaron una mayor cantidad de níquel no incorporado en el óxido mixto al aumentar el contenido en cerio.

De acuerdo a los resultados obtenidos, la temperatura de reducción elegida para los ensayos catalíticos de los catalizadores LaHT2-750 y 2LaHT2-750 fue 650 °C, reduciendo únicamente el NiO superficial o segregado. Así se evita la reducción de la fase Mg(Ni,Al)O, lo que confiere mayor estabilidad al catalizador durante la reacción [62].

Dado que el níquel presente en el catalizador HT2-750 se reduce a temperaturas superiores a 750 °C (temperatura a la que se calcinó), la temperatura de reducción elegida fue 700 °C para no modificar sus propiedades físico-químicas, más allá de las producidas por el tratamiento de reducción.

Tras la caracterización por TPR-MS se puede concluir que:

- El Ni²⁺ está presente en el óxido mixto, lo que provoca una menor reducibilidad.
- La adición de lantano favorece la reducción de Ni²⁺, bien por un aumento en la dispersión, porque promueve que este metal esté ocupando sitios superficiales de la red del óxido mixto o porque favorece que migre a la superficie.
- La temperatura de reducción elegida fue 650 °C para todos los catalizadores salvo para HT2-750 (700 °C). Estas temperaturas se eligieron para reducir únicamente el Ni²⁺ segregado o superficial.

4.11 Espectroscopía fotoelectrónica de rayos X

La composición superficial de los catalizadores HT2-750, LaHT2-750 y 2LaHT2-750 reducidos se caracterizó mediante espectroscopía XPS. Las señales analizadas fueron C1s, La3d_{5/2}, La3d_{3/2}, Ni2p_{3/2}, Ni2p_{1/2}, Mg2p, Al2s y O1s.

La intensidad de los picos en los espectros XPS y su forma depende del número cuántico principal n , del número cuántico angular l y del número cuántico de espín s . La fotoionización de un orbital con $l=0$ (orbital s) produce un solo pico. Cuando $l > 0$ (orbitales p , d y f), los momentos angulares del orbital y del espín puede acoplarse provocando la aparición de un doblete, donde $j = (l \pm s)$, siendo j el momento angular total. Por tanto, la línea espectral del Ni ($2p$) se desdobra en las líneas $2p_{3/2}$ y $2p_{1/2}$ y la línea espectral del La ($3d$) se desdobra en $3d_{5/2}$ y $3d_{3/2}$.

C1s. Debido a la naturaleza aislante de las muestras, éstas se cargan positivamente al emitir fotoelectrones durante la medida. Para corregir este efecto, los espectros fueron ajustados a la energía de ligadura de C1s ($E_B = 284,6$ eV).

En el espectro ya corregido (Fig. 4.15) puede observarse, además del pico principal a 284,6 eV correspondiente a carbono grafitico proveniente de contaminación, dos picos a energías de

ligadura superiores que se relacionan con los aniones carbonato [63,64]. Puede observarse que conforme aumenta el contenido de lantano aumenta la señal de estos picos, consecuencia de la mayor basicidad superficial, tal como se observó en el apartado 4.8.

También se detecta un cuarto pico a aproximadamente 282 eV, debido a carbono insaturado (C sp^2), que podría haberse formado por la deshidrogenación del carbono gráfico por efecto de Al_2O_3 [65]. Se descarta que este carbono se produzca durante el tratamiento de reducción, ya que también se observó en muestras sin reducir.

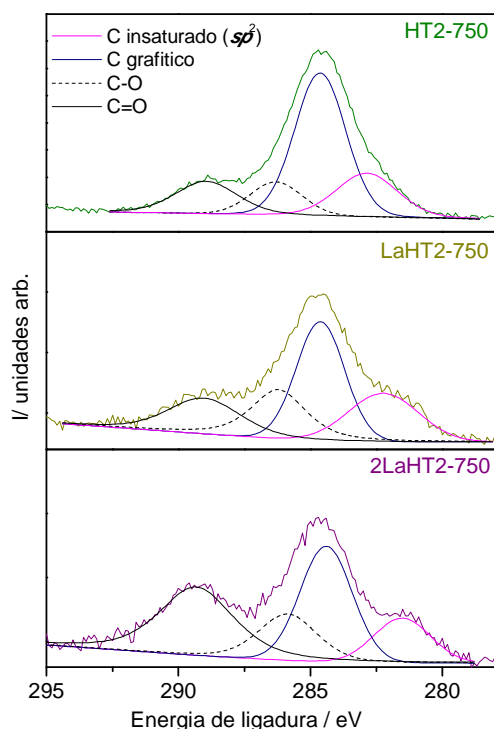


Fig. 4.15. Espectros XPS de C 1s.

El espectro de $Ni2p$ y $La3d$ (Fig. 4.16) es complejo puesto que los picos se desdoblán, solapando las señales $Ni2p_{3/2}$ y $La3d_{3/2}$ y se producen otros fenómenos que provocan la aparición de múltiples picos. Para su estudio se tuvo en cuenta que la distancia entre el doblete $Ni2p_{3/2}$ y $Ni2p_{1/2}$ es 17,4 eV y la relación de área $Ni2p_{3/2}:Ni2p_{1/2}$ es 2:1 [66,67]. En el caso de La, la distancia entre el doblete $La3d_{5/2}$ y $La3d_{3/2}$ es 16,8 y la relación de área $La3d_{5/2}:La3d_{3/2}$ es 3:2 [67,68].

Debido al fuerte solapamiento entre las bandas de $La3d_{3/2}$ y $Ni2p_{3/2}$, las bandas evaluadas para calcular la composición superficial de la muestra fueron $Ni2p_{1/2}$ y $La3d_{5/2}$, aunque el espectro se analizó en su conjunto.

En LaHT2-750 y 2LaHT2-750, se han marcado los picos entre 860 y 870 eV en rojo y es debido a que no se puede determinar la contribución del *shake-up* de $Ni^{2+}2p_{3/2}$ y el plasmón de lantano al pico final. Los satélites *shake-up* se producen cuando no todos los iones formados se encuentran en su estado basal, quedando algunos en estados excitados. Esto provoca que

la energía cinética emitida por el fotoelectrón sea menor, apareciendo una banda a mayores energías de ligadura. Los plasmones se producen cuando los fotoelectrones emitidos interactúan con otros electrones superficiales lo que provoca que su energía cinética disminuya y por tanto, la energía de ligadura calculada aumente [67].

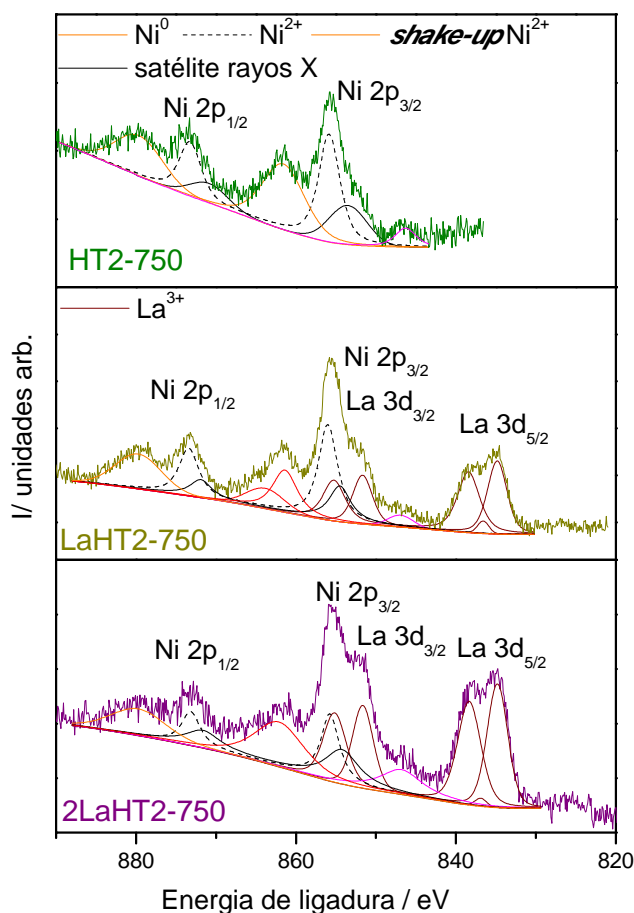


Fig. 4.16. Espectros XPS de La $3d_{5/2}$, La $3d_{3/2}$, Ni $2p_{3/2}$, Ni $2p_{1/2}$.

La 3d. Atendiendo a la señal La $3d_{5/2}$ se observa un desdoblamiento de la banda debido a la existencia de dos configuraciones $3d^9 4f^1 L$ y $3d^9 4f^1 \underline{L}$, donde L denota el ligando O mientras que \underline{L} denota una vacante [69]. Estos estados se corresponden con el estado electrónico habitual para La $3d$ y el resultante de la promoción de un electrón del ligando (en este caso O) al orbital f de lantano. El estado $3d^9 4f^1 \underline{L}$ es posible debido a que tiene una menor energía basal que el estado $3d^9 4f^1 L$ [70]. Además de estas dos bandas, se observa una tercera contribución a aproximadamente 836 eV, consecuencia de la transición La $3d^9 4f^2 \rightarrow$ La $3d^9 4f^1$ [71]. En los catalizadores LaHT2-750 y 2LaHT2-750 también se observa un plasmón de lantano a aproximadamente 847 eV, que solapa con el satélite de rayos X de la fuente (Mg).

Las energías de ligadura observadas en los tres catalizadores (Tabla 4.8) se corresponden con la forma química La₂O₃ (primer pico del doblete: 834,9 eV) [67]. No se observan diferencias significativas entre los catalizadores que contienen lantano.

Tabla 4.8. Energías de ligadura de La3d.

Energías de ligadura/ eV	HT2-750	LaHT2-750	2LaHT2-750
La 3d _{5/2}	---	834,8 838,4	834,8 838,3
shake-up La 3d _{5/2}	---	836,6	836,9
La 3d _{3/2}	---	851,6 855,2	851,6 855,1

Ni 2p. Además de los picos principales Ni 2p_{3/2} y Ni 2p_{1/2}, aparecen dos satélites *shake-up* a 6 eV del pico principal [72], característicos de Ni²⁺.

Las bandas de Ni²⁺ aparecen a energías de ligadura superiores a las de Ni⁰ (Ni2p_{3/2} = 854,5 eV) (Tabla 4.9), debido a la ya mencionada cesión de electrones por parte del Ni²⁺ hacia el Mg²⁺ y Al³⁺, propia de la fase Mg(Ni,Al)O [53]. La banda asociada a níquel metálico (Ni⁰2p_{3/2} = 852,5eV) se desplaza también a energías de ligadura superiores cuando se adiciona lantano [68], lo que parece indicar una fuerte interacción entre Ni⁰ y La₂O₃, tal como observaron también Baek y col. [73] en sus catalizadores de níquel dopados con cerio. Daza y col. [53], sin embargo, no observaron cambios significativos en las energías de ligadura de Ni2p.

Tabla 4.9. Energías de ligadura de Ni2p y %Ni⁰.

Energías de ligadura (eV)	HT2-750	LaHT2-750	2LaHT2-750
Ni ⁰ 2p _{3/2}	853	854,5	854,2
Ni ²⁺ 2p _{3/2}	855,3	856,0	855,7
shake-up Ni ²⁺ 2p _{3/2}	861,1	---	---
Ni ⁰ 2p _{1/2}	870,4	871,9	871,6
Ni ²⁺ 2p _{1/2}	872,7	873,4	873,1
shake-up Ni ²⁺ 2p _{1/2}	879,2	879,7	879,7
% Ni ⁰	18	17	26

La energía de ligadura de Ni⁰ son máximas en el catalizador LaHT2-750 lo que indica una mayor interacción dentro del óxido mixto o bien una interacción Ni-La donde Ni²⁺ también cede electrones hacia La³⁺.

Tal como se observó en la caracterización por TPR-MS (apartado 4.10), el catalizador 2LaHT2-750 presenta una mayor reducibilidad que el resto de los catalizadores. Sin embargo, la reducibilidad de HT2-750 y LaHT2-750 es similar, lo que indica una transformación del HT2-750 durante el periodo de reducción, ya que, según los resultados de TPR, éste no se reducía hasta los 800 °C y el porcentaje de Ni⁰ superficial es elevado. Este resultado también podría explicarse por un mayor enriquecimiento de Ni⁰ en la superficie frente al resto de catalizadores.

Mg2p y Al2s. Las señales de Mg y Al estudiadas son Mg2p y Al2s (Fig. 4.17), ya que como la fuente utilizada es de Mg, las bandas de Al 2p y Al 2s solapan con las señales Auger del Mg. Este solapamiento es menor en la señal de Al 2s por ello, será éste el componente que se analice.

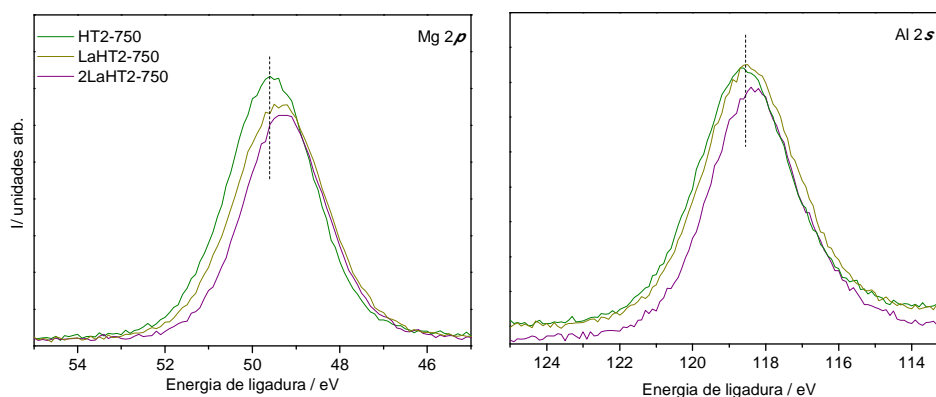


Fig. 4.17. Espectros XPS de Mg 2p y Al 2s.

Las energías de ligadura tanto de Mg²⁺ como Al³⁺ son inferiores a las de MgO puro (50,1 eV) [74] y a la de Al₂O₃ puro (119,4 eV) [68] (Tabla 4.10), debido a la fuerte interacción existente en la fase Mg(Ni,Al)O, como se comentó anteriormente. Puede observarse que ambas señales se desplazan a energías de ligadura inferiores, conforme aumenta el contenido en lantano, lo que parece indicar que esta interacción se fortalece.

Tabla 4.10. Energías de ligadura de Mg 2p y Al 2s.

Energías de ligadura/ eV	HT2-750	LaHT2-750	2LaHT2-750
Mg 2p	49,6	49,4	49,2
Al 2s	118,6	118,4	118,3

Lucrecio y col. [55] observaron la presencia de dos picos de magnesio debido a dos tipos de interacciones Mg-Al y Mg-Ni. Debido al bajo contenido de níquel en nuestros catalizadores no se observan dos picos diferenciados.

O 1s. Los espectros XPS de O1s (Fig. 4.18) presentan dos picos, uno relativo a O²⁻ (~530 eV) y otro correspondiente a O presente en los grupo hidroxilos y en los aniones carbonato (~531 eV) [75]. Ambos picos son anchos, probablemente debido a la suma de las contribuciones de todas las especies O²⁻ y OH⁻ presentes, que serán diferentes dependiendo del átomo al que estén enlazadas.

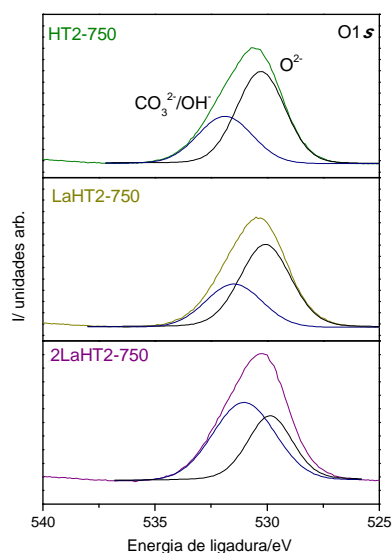


Fig. 4.18. Espectros XPS de O1s.

Hay un ligero desplazamiento de las bandas a menores energías de ligadura conforme aumenta el contenido en lantano (Tabla 4.11). El pico correspondiente a O^{2-} está ligado a la basicidad superficial, dado que un desplazamiento a energías de ligadura inferiores indica una mayor capacidad de aceptación de electrones y por tanto, una mayor basicidad [76]. El orden de basicidad superficial es $2LaHT2-750 > LaHT2-750 > HT2-750$, lo que concuerda con los resultados de las medidas de basicidad superficial determinada mediante la reacción de condensación de Knoevenagel (apartado 4.8).

Tabla 4.11. Energías de ligadura de O1s.

Energías de ligadura/ eV	HT2-750	LaHT2-750	2LaHT2-750
O^{2-}	530,3	530,1	529,9
CO_3^{2-}/HO^-	531,9	531,5	531,0

El desplazamiento de la banda relacionada con las especies CO_3^{2-}/HO^- podría deberse al aumento del contenido de lantano, lo que hace que la interacción con los aniones carbonato sea más fuerte.

La Tabla 4.12 muestra los resultados de la composición molar superficial calculada de acuerdo al procedimiento detallado en el apartado 2.2.9. Estos resultados se compararon con la composición química del bulk, determinada mediante ICP-MS. En ambos casos se presenta la composición molar referida al contenido en magnesio.

Tabla 4.12. Composición molar superficial y bulk.

Catalizadores	XPS			ICP-MS		
	Ni	La	Al	Ni	La	Al
HT2-750	0,04	---	0,8	0,04	---	0,6
LaHT2-750	0,05	0,01	0,8	0,05	0,01	0,6
2LaHT2-750	0,05	0,02	0,8	0,04	0,02	0,6

En todos los catalizadores la superficie del catalizador está enriquecida en aluminio, tal como observaron otros autores [68,77]. Este enriquecimiento superficial favorece la deshidrogenación del carbono grafitico, según se observó en el espectro XPS de C1s. Dado que la energía de ligadura de Al^{3+} es superior a la de Al_2O_3 , el Al^{3+} no puede estar en forma de alúmina segregada, tal como se postuló tras los resultados de RMN de ^{27}Al (apartado 4.3), sino que debe estar ocupando sitios superficiales de la red $Mg(Ni,Al)O$. Este aluminio superficial puede corresponderse con Al_{Td} [29], tal como sugirieron otros autores y lo que concuerda con una mayor concentración de defectos en superficie postulados para minimizar la energía de la red.

La composición superficial de níquel y lantano es similar a la observada en el bulk. El error cometido en estos elementos es mayor debido a su menor concentración, por lo que podría ser éste el motivo por el que no se observa enriquecimiento en lantano. Además, el error cometido con el factor de sensibilidad de Wagner de lantano es mayor.

Tras la caracterización por espectroscopía XPS se puede concluir que:

- El La^{3+} está en forma de La_2O_3 .
- Existe una fuerte interacción en la fase $Mg(Ni,Al)O$, causante de la menor reducibilidad de Ni^{2+} .
- La superficie se encuentra enriquecida en Al^{3+} .

4.12 Quimisorción de H_2

A partir de las medidas de quimisorción de H_2 se ha determinado el número de átomos activos por gramo de catalizador y la superficie metálica, de acuerdo al apartado 2.2.11. No ha podido determinarse el grado de dispersión ni el área metálica activa en reacción ya que no se ha podido cuantificar el contenido total de Ni^0 .

El catalizador HT2-750 es el que menos cantidad de H_2 quimisorbió, por lo que es el que presenta una menor cantidad de centros activos superficiales. LaHT2-750 y 2LaHT2-750 fueron los que mostraron un número de centros superficiales similar. La mayor cantidad de H_2 quimisorbido en estos catalizadores indica, o bien que la presencia de Ni en la superficie está

favorecida por la adición de lantano o bien que se forman partículas más pequeñas y por tanto, hay más centros en los que quimisorber.

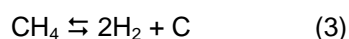
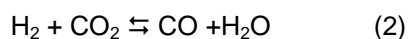
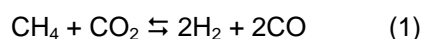
Tabla 4.13. Resultados de quimisorción de H₂.

Catalizadores	H ₂ quimisorbido (mL·g _{cat} ⁻¹)	Centros activos superficiales (10 ⁸ ·at Ni·g _{cat} ⁻¹)	Superficie catalítica (m ² ·g _{cat} ⁻¹)
HT2-750	0,04728	2,54	0,08
LaHT2-750	0,15514	8,34	0,54
2LaHT2-750	0,15014	8,07	0,52

4.13 Ensayos catalíticos

Con el fin de comparar la actividad y estabilidad de los catalizadores, se realizaron ensayos catalíticos de reformado seco de metano de 50 h de duración según las condiciones descritas en el apartado 2.3.2.1. Como ya se detalló anteriormente, los catalizadores LaHT2-750 y 2LaHT2-750 se redujeron a 650 °C, mientras que el catalizador HT2-750 se redujo a 700 °C. Debe recordarse que en todos los casos la reducción de níquel fue parcial, reduciéndose únicamente el níquel superficial o segregado.

La reacción principal objeto de este estudio es la de reacción de reformado seco de metano (1). Sin embargo, existen otras reacciones que pueden participar como son la de *water-gas-shift* inversa (2) o las de formación de carbono (3) y (4).



Las conversiones de CO₂ (XCO₂) son superiores en todos los casos a las de CH₄ (XCH₄) (Fig. 4.19), lo que indica la participación de la reacción de *water-gas-shift* (2) [78]. En el catalizador LaHT2-750 se observa un aumento de las conversiones en la primeras horas de reacción. Esto puede ser debido a la reducción de níquel bajo las condiciones de operación [79] o bien una migración de Ni⁰ hacia la superficie.

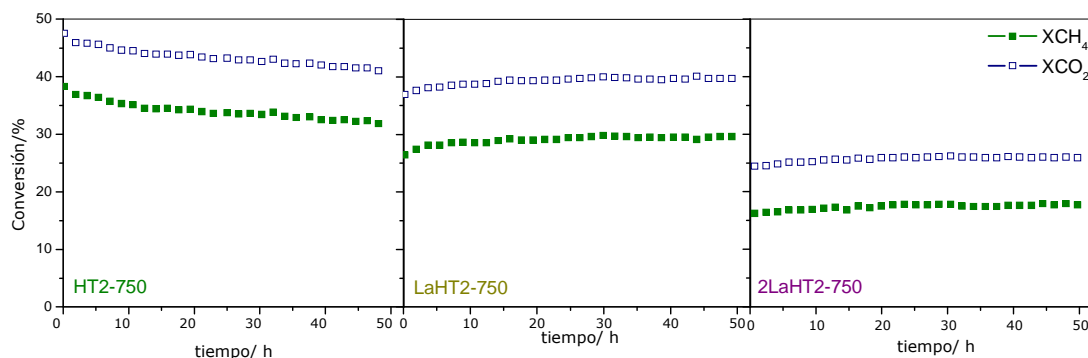


Fig. 4.19. Conversiones de CH₄ y CO₂ en los ensayos catalíticos de reformado seco de metano. Condiciones de reacción: W/F = 0,8 mg·min·cm⁻³, CH₄:CO₂ 1:1 y temperatura de reacción = 700 °C.

La actividad catalítica, medida como la tasa de metano convertida por gramo de catalizador, disminuye al aumentar el contenido en lantano (Tabla 4.14), probablemente debido a un posible recubrimiento de níquel por parte del lantano, disminuyendo así el número de centros activos accesibles a la reacción [80,81].

Tabla 4.14. Actividades catalíticas y coeficientes de desactivación.

Catalizadores	Actividad (10 ⁻⁴ ·mol CH ₄ ·g _{cat} ⁻¹ ·s ⁻¹)	TOF (s ⁻¹)
HT2-750	3,53	84
LaHT2-750	2,79	20
2LaHT2-750	1,66	12

Las mayores actividades intrínsecas que se han encontrado en bibliografía son 80,5; 28,1 y 26,1 s⁻¹ para los catalizadores 0,5Rh/TiO₂, 0,5Rh/La₂O₃ y 0,5Rh/CeO₂, respectivamente, trabajando a 700 °C y una relación molar CH₄:CO₂:Ar=25:25:50 [82]. Qian y col. [83] reportaron un TOF de 4,58 s⁻¹ para el catalizador 0,5Rh/H-Beta trabajando a 850 °C y una relación molar CH₄:CO₂:N₂=1:1:3. Catalizadores Ni/MgO han mostrado actividades intrínsecas de 4,7 s⁻¹ [60]. Iwasa y col. [84] obtuvieron un catalizador (Ni smectite) que presentó una TOF de 3,4 s⁻¹, operando a 500 °C y una relación molar CH₄:CO₂=1:1. Puede observarse, por tanto, que las actividades intrínsecas de nuestros catalizadores son superiores a las de otros catalizadores de Ni y similares o incluso superiores a las de algunos catalizadores basados en Rh. Como se comentó anteriormente, en el catalizador LaHT2-750 se detectó un inicial periodo de activación que podría deberse o bien a la migración de Ni⁰ hacia la superficie o a la reducción de Ni²⁺, en todo caso, esto indicaría que el número de centros activos superficiales no permanece constante y por tanto, el TOF podría estar sobreestimado. En el catalizador HT2-750 también podría existir esta creación de centros activos y que haría que el coeficiente de desactivación no fuese tan elevado. Esto explicaría la obtención de un TOF tan elevado.

Respecto a la estabilidad, puede observarse que mientras los catalizadores LaHT2-750 y 2LaHT2-750 no muestran signos de desactivación, el catalizador HT2-750 presenta una desactivación continua desde el comienzo de la reacción, siendo su k_d (tasa de desactivación calculada de acuerdo al apartado 2.3.4.5) de $2,9 \cdot 10^{-3} \text{ h}^{-1}$.

Tal como se observó en las medidas de acidez superficial (apartado 4.7), HT2-750 es más ácido que LaHT2-750 y 2LaHT2-750, lo que favorecería que se produjesen reacciones de formación de carbono, ya que están favorecidas por la existencia de centros ácidos [85].

En general, son pocas las publicaciones encontradas analizando la estabilidad de los catalizadores durante la reacción de reformado seco de metano. Daza y col. [61] recientemente sintetizaron catalizadores derivados del precursor hidrotalcita dopados con pequeñas cantidades de cerio que no mostraron signos de desactivación durante 50h en reacción aunque comentaron la probable formación de carbono producida por la descomposición de metano. Además, el ensayo lo realizaron en condiciones de equilibrio, pudiendo estar enmascarado el fenómeno de desactivación por un exceso de centros activos, por lo que aunque se produjese una reducción de los mismos, no se observaría, debido a que seguirían existiendo centros libres que podría reemplazarlos. Wang y col. [60] observaron también buenas estabilidades durante 50h con catalizadores Ni/MgO. Sin embargo, la temperatura de reacción empleada fue superior (750 °C) y no detallaron si se detectó carbono tras la reacción. Meshkani y col. [86] han publicado recientemente que su catalizador 5%Ni/MgO ensayado a 700 °C no presenta signos de desactivación, alteración en su estructura o formación de carbono, sin embargo, el ensayo lo realizó en condiciones de equilibrio, por lo que el fenómeno de desactivación puede estar nuevamente enmascarado por un exceso de centros activos. Ranjbar y col. [87] prepararon un catalizador (7%Ni/CaA2) que se mantuvo estable durante 50h en reacción, aunque se observó formación de carbono. Por tanto, la gran estabilidad observada en los catalizadores dopados con lantano es reseñable.

La distribución de productos obtenida con los catalizadores en estudio muestra la aparición de H₂O (Fig. 4.20), lo que confirma la participación de la reacción de RWGS.

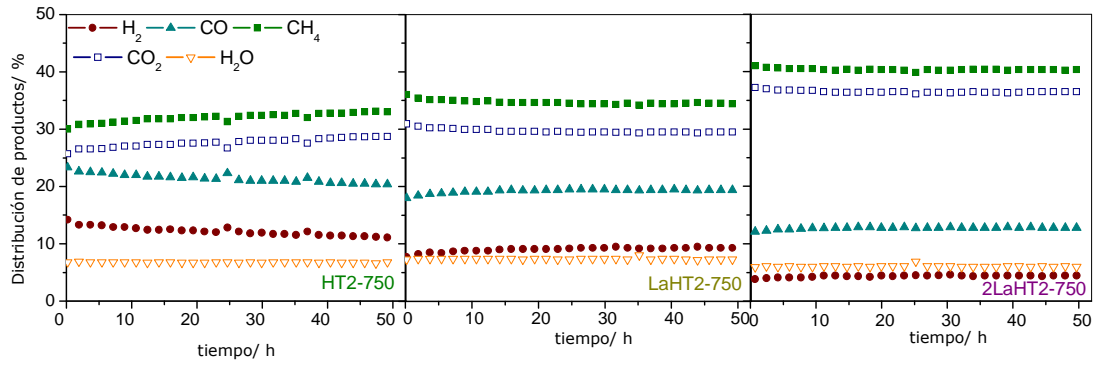


Fig. 4.20. Distribuciones de productos obtenidos en los ensayos catalíticos de reformado seco de metano. Condiciones de reacción: $W/F = 0,8 \text{ mg}\cdot\text{min}\cdot\text{cm}^{-3}$, $\text{CH}_4:\text{CO}_2$ 1:1 y temperatura de reacción = $700 \text{ }^\circ\text{C}$.

En el ensayo con el catalizador HT2-750, la proporción de productos de reacción (H_2 , CO y H_2O) fue disminuyendo frente a la de reactivos (CH_4 y CO_2), consecuencia de la disminución de la conversión. En los ensayos con LaHT2-750 y 2LaHT2-750 la distribución de productos fue constante durante las 50 h que duró el experimento. No se pueden establecer comparaciones entre los catalizadores, dado que la distribución de productos está influida por las conversiones alcanzadas y por el grado de participación de la reacción de RWGS (2), y en cada caso fue diferente.

Las relaciones $X\text{CH}_4/X\text{CO}_2$ e H_2/CO (Fig. 4.21) son inferiores a uno, debido a la participación de la reacción de RWGS (2), en la que parte del H_2 generado en la reacción de reformado, reacciona con CO_2 para dar H_2O y CO .

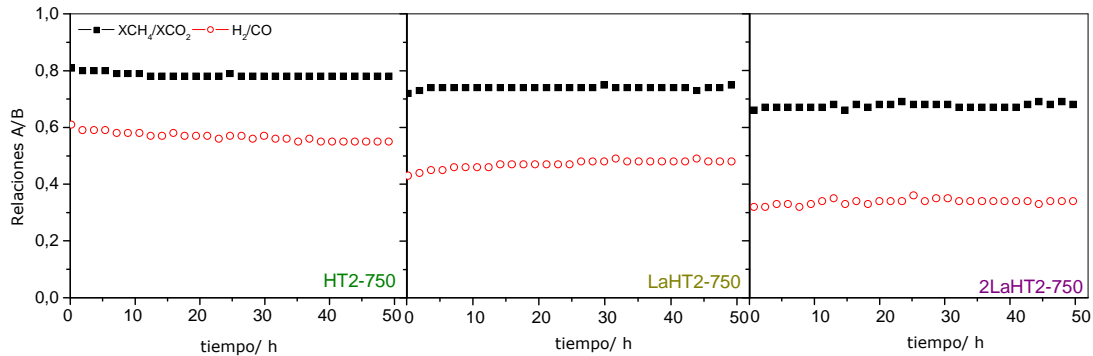


Fig. 4.21. Relaciones $X\text{CH}_4/X\text{CO}_2$ e H_2/CO obtenidas en los ensayos catalíticos de reformado seco de metano. Condiciones de reacción: $W/F = 0,8 \text{ mg}\cdot\text{min}\cdot\text{cm}^{-3}$, $\text{CH}_4:\text{CO}_2$ 1:1 y temperatura de reacción = $700 \text{ }^\circ\text{C}$.

Puede observarse que cuanto menor es la conversión, menores son estas relaciones y esto es debido a que la concentración de CO_2 es mayor y por tanto, la reacción de RWGS (2) está más favorecida.

Tras los ensayos catalíticos puede concluirse que:

- La adición de lantano mejora notablemente la estabilidad de los catalizadores, aunque disminuye la actividad catalítica y tanto más cuanto mayor es el contenido en La.
- En todos los catalizadores se produce como reacción secundaria la de RWGS (2) y probablemente también las de formación de carbono (3) y (4), aunque sólo es evidente en el catalizador que no contiene lantano (HT2-750).

4.14 Caracterización post-reacción

La estabilidad de los catalizadores en los ensayos catalíticos de reformado de metano suele venir determinada por la formación de carbono que es frecuentemente la responsable de la desactivación de los mismos. Por ese motivo, se caracterizaron tras su ensayo en reacción mediante TPO-MS y microscopía SEM-EDX.

Los tipos de carbono depositado pueden clasificarse en: (a) saturado, que incluiría el carbono amorfo y el parafínico y que se forman a partir de la descomposición térmica de CH_4 y (b) insaturado, que incluiría el carbono olefínico, filamentosos y grafitico que son los menos reactivos y necesitan de la fase activa para formarse [88,89]. Erdohelyi y col. [90] y Koerts y col. [91] denotan los tipos de carbono como C_α o carbídico, C_β o amorfo y C_γ o grafitico. El C_α es la especie más reactiva y se elimina mediante reacción con especies oxigenadas a temperaturas entre 300-400 °C. Si la cantidad de especies oxigenadas no es muy alta, los átomos de carbono pueden disolverse en la superficie de níquel y difundir hacia la interfase metal-soporte donde se forman filamentos. Inicialmente, estos filamentos no modifican la actividad del níquel porque se acumulan entre él y el soporte, dejando libre la partícula metálica para que siga catalizando [75]. Sin embargo, estas fibras pueden seguir creciendo hasta que llega un momento que se fragmentan pudiendo encapsular los centros activos. Cuanto menor es el tamaño de partícula de Ni^0 más se dificulta la formación de carbono [92]. La temperatura de gasificación aumenta con el grado de cristalización del carbono. El carbono amorfo se gasifica a temperaturas inferiores a 300 °C y el carbono cristalino a temperaturas superiores a 700 °C [93].

La Fig. 4.22 muestra los resultados del TPO-MS de los catalizadores tras la reacción (los resultados del espectrómetro de MS sólo se muestran para el catalizador HT2-750 dado que en los otros dos catalizadores no se detectó CO_2).

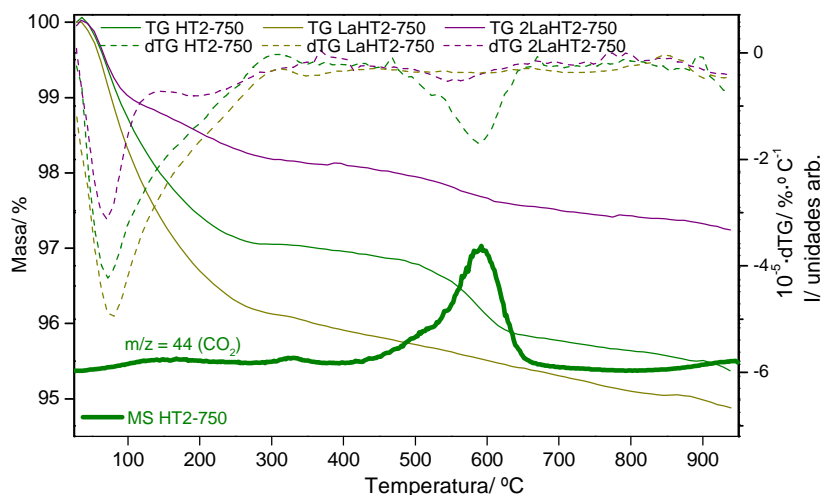


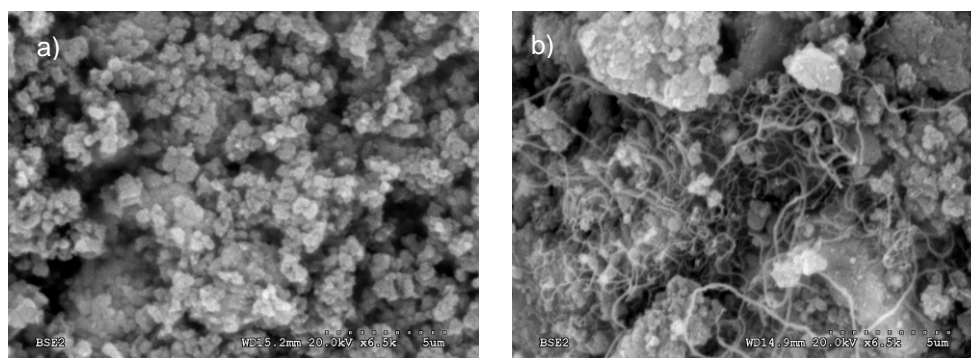
Fig. 4.22. TPO-MS tras los ensayos catalíticos.

En los tres catalizadores puede observarse una primera pérdida de masa entre 25-150 °C correspondiente a la desorción de H₂O fisorbida.

En el catalizador HT2-750 se detectó también una pérdida de masa del 11%, correspondiente a la liberación de CO₂ resultante de la oxidación del carbono depositado durante la reacción. La tasa de formación de carbono, calculada según el apartado 2.3.4.6, es 0,02mg_C·mg_{cat}⁻¹·h⁻¹. La oxidación de este CO₂ se produce a aproximadamente 600 °C, por lo que el carbono depositado es de tipo insaturado (C_β o C_γ), siendo necesaria la participación del catalizador para su formación. Tal como se observó en los ensayos catalíticos condujo a la desactivación del catalizador por lo que parece que parte del níquel fue encapsulado por el carbono.

En los catalizadores LaHT2-750 y 2LaHT2-750, no se detectó CO₂ por lo que puede descartarse la deposición de C durante la reacción.

Para estudiar la morfología del carbono formado en reacción, los catalizadores usados se caracterizaron por microscopía SEM-EDX (Fig. 4.23). Se han incluido también las imágenes SEM de los catalizadores frescos para poder compararlos con los post-reacción.



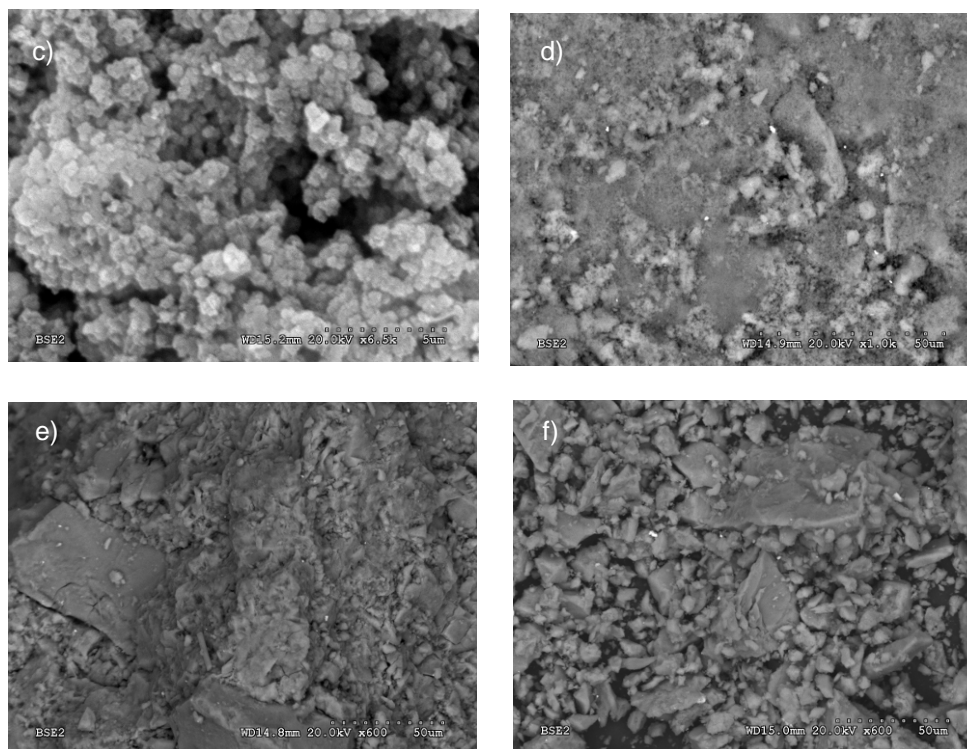


Fig. 4.23. Caracterización SEM: a) HT2-750, b) HT2-750 post-reacción, c) LaHT2-750, d) LaHT2-750 post-reacción, e) 2LaHT2-750, f) 2LaHT2-750 post-reacción.

Las imágenes recogidas en las Fig. 4.23d, Fig. 4.6e y Fig. 4.6f no pudieron tomarse a 6500 aumentos por ser de muy mala calidad. Sin embargo, se observó que la morfología del catalizador no había cambiado durante la reacción y no se detectó carbono, lo que concuerda con el resultado obtenido por TPO-MS.

Sobre el catalizador HT2-750 se observaron filamentos de carbono de gran longitud (Fig. 4.23b). El carbono filamentoso es típico de las reacciones de reformado de metano [84,94,95] e indica que el C_{α} inicialmente se disolvió en la superficie de níquel y difundió hacia la interfase metal-soporte formando filamentos. Estos filamentos siguieron creciendo y algunos se fragmentaron encapsulando algunos centros activos y, por tanto, disminuyendo su actividad catalítica.

Se realizaron análisis químicos por EDX sobre distintas zonas de cada catalizador, sin observarse diferencias significativas entre ellos. En la Fig. 4.24 se muestra a modo de ejemplo un análisis de cada uno de los catalizadores.

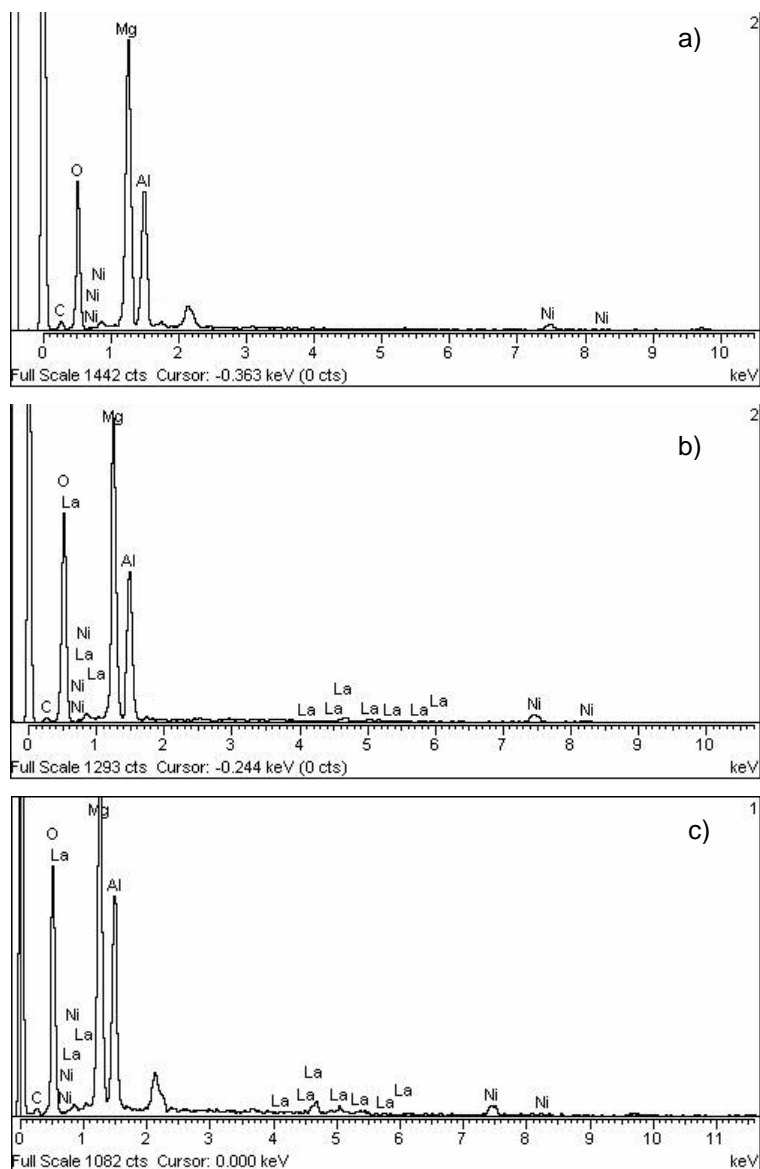


Fig. 4.24. Análisis químico realizado por espectroscopía EDX de los catalizadores: a) HT2-750, b) LaHT2-750 y c) 2LaHT2-750.

La Tabla 4.15 recoge los valores promedio de todos los análisis. No se observaron diferencias significativas entre la composición de los catalizadores frescos y post-reacción, ni siquiera en HT2-750 donde se había depositado carbono. Este hecho podría explicarse por el CO_2 adsorbido sobre el catalizador fresco, que se desorbió durante el calentamiento previo a la reacción, y que debe ser de la misma magnitud que el carbono depositado durante la reacción.

Tabla 4.15. Composiciones molares obtenidas mediante EDX e ICP-MS antes y después del ensayo catalítico.

Catalizadores	Fresco					Post-reacción				
	Ni	La	Mg	Al	C	Ni	La	Mg	Al	C
HT2-750	0,01	--	0,3	0,1	0,4	0,01	--	0,3	0,1	0,4
LaHT2-750	0,01	0,003	0,3	0,2	0,4	0,01	0,003	0,3	0,2	0,3
2LaHT2-750	0,01	0,007	0,3	0,2	0,2	0,02	0,006	0,3	0,2	0,2

En los catalizadores LaHT2-750 y 2LaHT2-750 se observaron partículas brillantes sobre la superficie que fueron identificadas como La_2O_3 , es decir, el La_2O_3 se encuentra decorando la superficie del catalizador, interaccionando con el níquel, y por tanto, aumentando la resistencia de éste a la formación de carbono. Estas partículas no se observaron en los catalizadores LaHT2-750 y 2LaHT2-750 frescos, lo que podría indicar su sinterización, dando lugar a partículas más grandes y, por tanto, más visibles.

Como ya se mencionó anteriormente, el reformado seco implica la adsorción y disociación del gas ácido CO_2 ; por tanto, el carácter básico de los catalizadores favorece la reacción. Tal como se detalló en el apartado 4.8, la adición de lantano aumenta la basicidad de las muestras lo que podría explicar la mayor actividad catalítica encontrada. En 2LaHT2-750, la basicidad es mayor pero parte de los centros activos parecen estar cubiertos por lantano lo que disminuye su actividad.

Tras la caracterización post-reacción puede concluirse que:

- La adición de lantano mejora notablemente la estabilidad de los catalizadores, haciéndolos más resistentes a la deposición de carbono.
- Sobre el catalizador sin lantano (HT2-750) se deposita carbono insaturado o catalítico de morfología filamentosa que provoca la desactivación del catalizador.

4.15 Resumen y conclusiones

La calcinación de los precursores conduce a la formación del óxido mixto $\text{Mg}(\text{Ni},\text{Al})\text{O}$, presentado una estructura cúbica, existiendo clusters Mg-Al tipo espinela inversa donde Al adopta coordinaciones octaédricas y tetraédricas. Existe un enriquecimiento superficial de aluminio probablemente en coordinación tetraédrica. El exceso de carga positiva se compensa por la creación de vacantes catiónicas.

Ya que La^{3+} no puede incorporarse a la estructura y el análisis por XPS estableció que se encuentra en forma de La_2O_3 , debe estar depositado superficialmente, a pesar de que no existen evidencias experimentales que lo corroboren.

Todos los sólidos son mesoporosos presentando una elevada área superficial que favorece el proceso catalítico. Presentan alta basicidad, sobre todo los catalizadores que contienen lantano, lo que favorece la quimisorción de CO_2 sobre el soporte, mejorando así la gasificación del carbono depositado.

El tratamiento de reducción es de gran importancia, tal como han demostrado diversos autores [96], ya que la estabilidad del catalizador depende de que no se reduzca el Ni^{2+} presente en el

óxido mixto. En la memoria presentada para obtener el Diploma de Estudios Avanzados [62] se puso de manifiesto este hecho, ya que si el catalizador LaHT2-750 se reducía a 700 °C en vez de 650 °C, sufría una importante desactivación desde las primeras horas en reacción.

Por otra parte, el óxido mixto no es capaz de estabilizar de forma suficiente al Ni⁰, tal como se observó con el catalizador HT2-750, siendo necesaria la adición de lantano para favorecer una migración de níquel hacia la superficie. Al reducir este níquel, se forma una fase estable con alta resistencia a la deposición de carbono y que por tanto, mejora significativamente la estabilidad. La mayor estabilidad encontrada en catalizadores que contienen lantano fue descrita por Verykios [97], quien sugiere la adsorción de CO₂ sobre lantano formando grupos La₂O₂CO₃ que gasifican los depósitos de carbono formados sobre las partículas de Ni⁰. Esta especie permite gasificar el carbono formado, más rápido de lo que se produce, lo que no permite que se deposite. Además, la mayor basicidad de los catalizadores favorece la quimisorción de CO₂ [88] y hace que se favorezca la gasificación de los depósitos carbonos mediante la reacción inversa a la de Boudouard (4) [89,98,99]. También las fuertes interacciones entre Ni⁰ y el óxido mixto y Ni⁰ y lantano pueden disminuir la habilidad donadora de electrones de Ni⁰. El enlace de CO sobre Ni conlleva la donación de un electrón de carbono a los orbitales d de Ni⁰ y la retrodonación de un electrón del orbital d a una vacante del orbital antienlazante π* de la molécula de CO. Por tanto, una fuerte interacción de Ni⁰ con lantano o el soporte debilita este enlace favoreciendo la inhibición de la reacción de desproporción [100].

La actividad catalítica disminuye con el aumento del contenido en lantano debido a un envenenamiento de los centros activos. Por ello a igualdad de estabilidad entre los catalizadores LaHT2-750 y 2LaHT2-750, se optó por seguir evaluando los catalizadores derivados del precursor LaHT2, puesto que su catalizador presentó una mayor actividad catalítica.

REFERENCIAS BIBLIOGRÁFICAS

- 1 CAVANI, F., TRIFIRÒ, F., VACCARI, A., Hydrotalcite-type anionic clays: Preparation, properties and applications. *Catal. Today*, Vol. 11, 1991, pp: 173-301.
- 2 BHATTACHARYYA, A., CHANG, V.W., SCHUMACHER, D.J., CO₂ reforming of methane to syngas: I: evaluation of hydrotalcite clay-derived catalysts, *Appl. Clay Sci.* Vol. 13, 1998, pp: 317-328.
- 3 SHISHIDO, T., SUKENOBU, M., MORIOKA, H., FURUKAWA, R., SHIRAHASE, H., TAKEHIRA, K. CO₂ reforming of CH₄ over Ni/Mg–Al oxide catalysts prepared by solid phase crystallization method from Mg–Al hydrotalcite-like precursors. *Catal. Lett.* Vol. 73, 2001, pp: 21- 26.
- 4 HOU, Z., YASHIMA, T., Meso-porous Ni/Mg/Al catalysts for methane reforming with CO₂, *Appl. Catal. A*, Vol. 261, 2004, pp: 205-209.
- 5 LUCREDIO, A.F., FILHO, G.T., ASSAF, E.M., Co/Mg/Al hydrotalcite-type precursor, promoted with La and Ce, studied by XPS and applied to methane steam reforming reactions. *Appl. Surf. Sci.* Vol. 255, 2009, pp: 5851-5856.
- 6 OLAFSEN, A., DANIEL, C., SCHUURMAN, Y., RABERG, L.B., OLSBYEC, U., MIRODATOS, C. Light alkanes CO₂ reforming to synthesis gas over Ni based catalysts, *Catal. Today*, Vol. 115, 2006, pp: 179-185.
- 7 LUO, J. Z., YU, Z. L., NG, C. F., AU, C.T., CO₂/CH₄ Reforming over Ni-La₂O₃/5A: An investigation on Carbon Deposition and Reaction Steps, *J. Catal.* Vol. 194, 2000, pp: 198-210.
- 8 LU, G.Q., WANG, S., Synthesis Gas Production Using Carbon Dioxide as a Source of Carbon – Current Research and Perspectives, *Dev. Chem. Eng. Mineral Process.*, Vol. 7, 1999, pp.443-462.
- 9 LUCRÉDIO, A. F., JERKIEWICKZ, G., ASSAF, E.M., Nickel catalysts promoted with cerium and lanthanum to reduce carbon formation in partial oxidation of methane reactions, *Appl. Catal. A*, Vol. 333, 2007, pp: 90-95.
- 10 BENITO, M., GARCÍA, S., FERREIRA-APARICIO, P., GARCÍA SERRANO, L., DAZA, L., Development of biogas reforming Ni-La-Al catalysts for fuel cells, *J. Power Sources*, Vol. 169, 2007, pp: 177-183.
- 11 BASILE, F., BENITO, P., FORNASARI, G., VACCARI, A., Hydrotalcite type-precursors of active catalysts for hydrogen production, *Appl. Clay Science*. Vol. 48, 3010, pp: 250-259.
- 12 SATO, T., WAKAHAYASHI, T., SHIMADA, M., Adsorption of various anions by magnesium aluminium oxide (Mg_{0.7}Al_{0.3}O_{1.15}). *Ind. Eng. Chem. Prod. Res. Dev.* Vol. 25, 1986, pp: 89-92.
- 13 CARROL, J.C.G., CORISH, J., HENDERSON, B., MACKRODT, W.C., Theoretical study of the defect distribution of trivalent cation impurities. *J. Mater. Sci.* Vol. 23, 1988, pp: 2824-2836.
- 14 CORMA, A., FORNÉS, V., REY, F., Hydrotalcites as Base Catalysts: Influence of the Chemical Composition and Synthesis Conditions on the Dehydrogenation of Isopropanol, *J. Catal.* Vol. 148, 1994, pp: 205-212.
- 15 CAVANI, F., TRIFIRÒ, F., VACCARI, A., Hydrotalcite-type anionic clays: Preparation, properties and applications. *Catal. Today*, Vol. 11, 1991, pp: 173-301.
- 16 BÎRJEAGA, R., PAVEL, O.D., COSTENTIN, G., CHE, M., ANGELESCU, E., Rare-earth modified hydrotalcites and corresponding mesoporous mixed oxides as Basic solid catalysts, *Applied Catalysis A: General*, Vol. 288, 2005, pp:185-193.
- 17 TSYGANOK, A.I., INABA, M., TSUNODA, T., UCHIDA, K., SUZUKI, K., TAKEHIRA, K., HAYAKAWA, T., Rational design of Mg–Al mixed oxide-supported bimetallic catalysts for dry reforming of methane, *App. Catal. A* 292 (2005) 328-343.

-
- 18 HOLGADO, M.J., RIVES, V., SAN ROMÁN, M.S., Characterization of Ni-Mg-Al mixed oxides and their catalytic activity in oxidative dehydrogenation of n-butane and propene, *Appl. Catal. A*, Vol. 214, 2001, pp: 219-228.
- 19 LU, G.Q., WANG, S., Synthesis Gas Production Using Carbon Dioxide as a Source of Carbon—Current Research and Perspectives, *Dev. Chem. Eng. Mineral Process.*, Vol. 7, 1999, pp.443-462.
- 20 BRINKER, C.J., SCHERER, G.W., Sol-gel Science; Academic Press: 1989.
- 21 REICHLER, W.T., KANG, S.Y., EVERHARDT, D.S., The nature of the Thermal Decomposition of a Catalytically Active Anionic Clay Mineral, *J. Catal.* Vol 101, 1986, pp: 352-359.
- 22 REY, F., FORNÉS, V., ROJO, J.M., Thermal decomposition of Hydrotalcites. An Infrared and Nuclear Magnetic Resonance Spectroscopic Study, *J. Chem. Soc. Faraday Trans.* Vol. 88, 1992, pp: 2233-2238.
- 23 BLASCO, T. , Resonancia magnética nuclear de sólidos. Instituto de Tecnología Química (UPV-CSIC): <http://www.uam.es/otros/germn/images/17RMNdesolidos.pdf>
- 24 SHEN, J., TU, M., HU, C., Structural and Surface Acid/Base Properties of Hydrotalcite-Derived MgAlO Oxides Calcined at Varying Temperatures, *J. Solid. State Chem.* Vol. 137, 1998, pp: 95-301.
- 25 MACKENZIE, K.J.D., MEINHOLD, R.H., SHERIFF, B.L., SU, Z., ²⁷Al and ²⁵Mg Solid-state Magic-angle Spinning Nuclear Magnetic Resonance Study of Hydrotalcite and its Thermal Decomposition Sequence, *J. Mater. Chem.* Vol. 3, 1993, pp: 1263-1269.
- 26 AKIIT, J. W., Multinuclear Studies of Aluminium Compounds, *Prog. Nucl. Magn. Reson. Spectrosc.* Vol. 21, 1989, pp: 1-149.
- 27 DEROUANE, E.G., JULLIEN-LARDOT, V., DAVIS, R.J., BOLM, N., HOJLUND-NINELSEN, P.E., Aromatización of n-hexane by aluminium-stabilized magnesium oxide-supported noble metal catalysts. *New Frontiers in Catalysis*, Proceedings of the 10th International Congress on Catalysis, 19-24 July, 1992, Budapest, Hungary, pp: 1031-1039.
- 28 CORMA, A., FORNÉS, V., REY, F., Hydrotalcites as Base Catalysts: Influence of the Chemical Composition and Synthesis Conditions on the Dehydrogenation of Isopropanol, *J. Catal.* Vol. 148, 1994, pp: 205-212.
- 29 MACKENZIE, A.L., FISHEL, C.T., DAVIS, R.J., Investigation of the Surface Structure and Basic Properties of Calcined Hydrotalcites, *J. Catal.* Vol. 138, 1992, pp: 547-561.
- 30 ROHRER, C.L., ROHRER, G.S., Monte Carlo Simulations of Mg(Al)O Solid Solutions Based on Crystal Chemical Rules, *Chem. Mater.* Vol. 6, 1994, pp: 501-507.
- 31 SING, K.S.W., EVERETT, D.H., HAUL, R.A.W., MOSCOU, L., PIEROTTI, R.A., ROUQUEROL, J., SIEMIENIEWSKA, T., Reporting physisorption data for gas/solid systems with special reference to the determination of surface area and porosity, *Pure Appl. Chem.* Vol. 57, 1985, pp: 603-619.
- 32 SANCHEZ-VALENTE, J., FIGUERAS, F., GRAVELLE, M., KUMBHAR, P., LOPEA, J., BESSE, J.-P., Basic Properties of the Mixed Oxides Obtained by Thermal Decomposition of Hydrotalcites Containing Different Metallic Compositions, *J. Catal.* Vol. 189, 2000, pp: 370-381.
- 33 REICHLER, W.T., KANG, S.Y., EVERHARDT, D.S., The nature of the Thermal Decomposition of a Catalytically Active Anionic Clay Mineral, *J. Catal.* Vol 101, 1986, pp: 352-359.
- 34 PÉREZ-RAMÍREZ, J., ABELLÓ, S., VAN DER PERS, N.M., Influence of the Divalent Cation on the Thermal Activation and Reconstruction of Hydrotalcite-like Compounds, *J. Phys. Chem. C*, Vol. 111, 2007, pp: 3642-3650.

-
- 35 ABELLÓ, S., MITCHELL, S., SANTIAGO, M., STOICA, G., PÉREZ-RAMÍREZ, J., Perturbing the properties of layered double hydroxides by continuous coprecipitation with short residence time. *J. Mater. Chem.* Vol. 20, 2010, pp: 5878-5887.
- 36 GAC, W., Acid–base properties of Ni–MgO–Al₂O₃ materials, *Appl. Surf. Sci.*, Vol. 257, 2011, pp: 2875-2880
- 37 SHEN, J., TU, M., HU C., Structural and Surface Acid/Base Properties of Hydrotalcite-Derived MgAlO Oxides Calcined at Varying Temperatures, *J. Solid State Chem.* Vol. 137, 1998, pp:295-301.
- 38 MELONI, D., MONACI, R., SOLINAS, V., AUROUX A., DUMITRIU, E., Characterization of the active sites in mixed oxides derived from LDH precursors by physico-chemical and catalytic techniques. *Appl. Catal. A* Vol. 350, 2008, pp: 86-95.
- 39 KUŚTROWSKI, P., CHMIERLAEZ, L., BOŹEK, E., SAWALHA, M., ROESSNER, F., Acidity and basicity of hydrotalcite derived mixed Mg-Al oxides studied by test reaction of MBOH conversion and temperature programmed desorption of NH₃ and CO₂. *Mat. Research Bull.* Vol. 29, 2004, pp: 263-281.
- 40 BOLOGNINI, M., CAVANI, F., SCAGLIARINI, D., FLEGO, C., PEREGO, C., SABA, M., Heterogeneous basic catalysts as alternatives to homogeneous catalysts: reactivity of Mg/Al mixed oxides in the alkylation of m-cresol with methanol. *Catal. Today* Vol. 75, 2002, pp: 103-111.
- 41 GENNEQUIN, C., SAFARIAMIN, M., SIFFERT, S., ABOUKAÏS, A., ABI-AAD, E., CO₂ reforming of CH₄ over Co–Mg–Al mixed oxides prepared via hydrotalcite like precursors, *Catal. Today* Vol. 176, 2011, pp: 139– 143.
- 42 BAILLY, M-L., CHIZALLET, C., COSTENTIN, G., KRAFFT, J-M., LAURON-PERNOT, H., CHE, M., A spectroscopy and catalysis of the nature of active sites of MgO catalysts: Thermodynamic Brønsted basicity versus reactivity of basic sites. *J. Catal.* 235, 2005, pp: 413-422.
- 43 CORMA, A., FORNÉS, V., MARTÍN-ARANDA, R.M., REY, F., Determination of base properties of hydrotalcites: Condensation of benzaldehyde with ethyl acetoacetate. *J. Catal.* Vol. 134, 1992, pp: 58-65.
- 44 KUSTROWSKI, P., CHMIELARZ, L., DUDEK, B., PIWOWARSKA, Z., MICHALIK, M., Tuning of textural properties of mixed oxides by changes in anionic composition of hydrotalcite-like precursors. *Mat. Chem. Phys.* Vol. 111, 2009, pp: 775-782.
- 45 LEVER, A. B. P., Inorganic Electronic spectroscopy, 2nd Edition, Elsevier, Amsterdam, 1984, pp: 507.
- 46 DAVIDSON, A., TEMPERE, J.F., CHE., M., Spectroscopic Studies of nickel (II) and Nickel(III) Species Generated upon Thermal Treatments of Nickel/Ceria-Supported Materials. *J. Phys. Chem.* Vol. 100, 1996, pp: 4919-4929.
- 47 TEJEDOR-TEJEDOR, M.I., ANDERSON, M.A., HERBILLON, A.J., An Investigation of the Coordination Number of Ni²⁺ in Nickel Bearing Phyllosilicates Using Diffuse Reflectance Spectroscopy. *J. Solid State Chem.* Vol. 50, 1983, pp: 153-162.
- 48 BECERRA, A.M., CASTRO-LUNA, A. E., An investigation on the presence of NiAl₂O₄ in a stable Ni on alumina catalyst for dry reforming, *J. Chil. Chem. Soc.*, Vo. 50, 2005, pp: 465-469.
- 49 FROST, R.L., SPRATT, H.J., PALMER, S.J., Infrared and near-infrared spectroscopic study of synthetic hydrotalcites with variable divalent/trivalent cationic ratios, *Spectrochim. Acta Part A*, Vol. 72, 2009, pp: 984-988.
- 50 MORA, M. LÓPEZ, M.I., JIMÉNEZ-SANCHIDRIÁN C., RUIZ, J.R., Study of organo-hybrid layered double hydroxides by medium and near infrared spectroscopy, *Spectrochim. Acta Part A*, Vol. 78, 2011, pp: 989-995.

-
- 51 PEREZ-LOPEZ, O.W., SENGER, A., MARCILIO, N.R., LANSARIN, M. A., Effect of composition and thermal pretreatment on properties of Ni-Mg-Al catalysts for CO₂ reforming of methane, *Appl. Catal. A*. Vol. 303, 2006, pp: 234-244
- 52 CAVANI, F., TRIFIRÒ, F., VACCARI, A., Hydrotalcite-type anionic clays: Preparation, properties and applications. *Catal. Today*, Vol. 11, 1991, pp: 173-301.
- 53 DAZA, C. E., GALLEGO, J., MORENO, J. A., MONDRAGÓN, F., MORENO, S., MOLINA, R., CO₂ reforming of methane over Ni/Mg/Al/Ce mixed oxides. *Catal. Today*. Vol. 133-135, 2008, pp: 357-366.
- 54 TAKEHIRA, K., SHISHIDO, T., WANG, P., KOSAKA, T. Kosaka, TKAKI, K., Autothermal reforming of CH₄ over supported Ni catalysts prepared from Mg-Al hydrotalcite-like anionic clay. *J. Catal.* Vol. 221, 2004, pp: 43-54.
- 55 LUCREDIO, A. F., JERKIEWICKZ, G., ASSAF, E.M., Nickel catalysts promoted with cerium and lanthanum to reduce carbon formation in partial oxidation of methane reactions, *Appl. Catal. A*, Vol. 333, 2007, pp: 90-95.
- 56 CLAUSE, O., COELHO, M. G., GAZZANO, M., MATTEUZZI, D., TRIFIRÒ, F., VACCARI, A., Synthesis and thermal reactivity of nickel-containing anionic clays. *Applied Clay Science*, Vol. 8, 1993, pp. 169-186.
- 57 DAZA, C. E., GALLEGO, J., MONDRAGÓN, F., MORENO, S., MOLINA, R., High stability if Ce-promoted Ni/Mg-Al catalysts derived from hydrotalcites in dry reforming of methane. *Fuel*, Vol. 89, 2010, pp: 592-603.
- 58 DJAIDJA A., LIBS, S., KIENNEMANN, A., BARAMA, A., Characterization and activity in dry reforming of methane on NiMg/Al and Ni/MgO catalysts. *Catal. Today*. Vol. 113, 2006, pp: 194-200.
- 59 ASCHENBRENNER, O., MCGUIRE, P., ALSAMAQ, S., WANG, J., SUPASITMONGKOL, S., AL-DURI, B., STYRING, P., WOOD, J., Adsorption of carbon dioxide on hydrotalcite-like compounds of different compositions. *Chem. Eng Research and Design*, Vol. 89, 2011, pp: 1711-1721
- 60 WANG, Y-H., LIU, H.M., XUM B-Q., Durable Ni/MgO catalysts for CO₂ reforming of methane: Activity and metal-support interaction., *J. Mol. Catal. A*. Vol. 299, 2009, pp: 44-52.
- 61 DAZA, C.E., MORENO, S., MOLINA, R., Co-precipitated Ni-Mg-Al catalysts containing Ce for CO₂ reforming of methane. *Int. J. Hyd. Energy* Vol. 36, 2011, pp: 3886-3894.
- 62 SERRANO-LOTINA, A., Memoria del trabajo experimental realizado para obtener el Diploma de Estudios Avanzados (Catalizadores derivados de hidrotalcita para la producción de hidrógeno a partir de biogás), Junio, 2010.
- 63 CASANAVE, S., MARTINEZ, H., GUIMON, C., AUROUX, A., HULEA, V., CORDONEANU, A., DIMITRIU, E., Acid-base properties of Mg-Ni-Al mixed oxides using LDH precursors, *Thermochimica Acta*, Vol. 379, 2001, pp: 85-93.
- 64 GARCÍA-DIÉGUEZ, M., PIETA, I.S., HERRERA, M.C., LARRUBIA, M.A., ALEMANY, L.J., Nanostructured Pt- and Ni-based catalysts for CO₂-reforming of methane. *J. Catal.* Vol. 270, 2010, pp: 136-145.
- 65 WALKER, G.S., PYKE, D.R., WERRETT, C.R., WILLIAMS, E., BHATTACHARYA, A.K., Surface reactivity of aluminas prepared by different techniques. *Appl. Surf. Sci.* Vol. 147, 1999, pp: 228-234.
- 66 NATESAKHAWAT, S., WATSON, R.B., WANG, X., OZKAN, U.S., Deactivation characteristics of lanthanide-promoted sol-gel Ni/Al₂O₃ catalysts in propane steam reforming, *J. Catal.* Vol. 234, 2005, pp:496-508.
- 67 WAGNER, C.D., RIGGS, W.M., DAVIS, L.E., MOULDER, J.F., MUILENBERG, G.E., Handbook of X-ray photoelectron spectroscopy, Perkin Elmer Corporation, 1979, pp:80-81.

- 68 LUCRÉDIO, A.F., BELLIDO, J.D.A., ASSAF, E.M., Effects of adding La and Ce to hydrotalcite-type Ni/Mg/Al catalyst precursor on steam reforming reactions, *Appl. Catal. A*, Vol. 388, 2010, pp: 77-85.
- 69 NOVOSSELOV, A., TALIK, PAJACZKOWSKA, A., An X-ray photoelectron spectroscopy study on electron structure of some Ln-containing (Ln = La, Pr, Nd, Gd) oxide crystals, *J. Alloys Compounds*. Vol. 351, 2003, p: 50-53.
- 70 KANSKI, J., WENDIN, G., Dynamic effects in electron-energy-loss processes in barium, lanthanum, and cerium, *Phys. Rev. B*, Vol. 24, 1984, pp: 4977-4982.
- 71 MULLICA, D.F., PERKINS, H.O., LOK, C.K.C., YOUNG, V., The X-ray photoemission spectra of La(OH)₃, *J. Electron Spectrosc. Related Phenom.*, Vol. 61, 1993, pp: 337-355.
- 72 BONDARENKA, V., GREBINSKIJ, S., LISAIUSKAS, V., MICKEVIČIUS, S., ŠLIUŽIENĖ, K., TVARDAUSKAS, H., VENGALIS, B., XPS study of epitaxial LaNiO_{3-x} films, *Lithuanian Journal of Physics*, Vol. 46, 2006, pp: 95-99.
- 73 BAEK, S.-C., BAE, J.-W., CHEON, J.Y., JUN, K.-W., LEE, K.-Y., Combined Steam and Carbon Dioxide Reforming of Methane on Ni/MgAl₂O₄: Effect of CeO₂ Promoter to Catalytic Performance. *Catal. Lett.* Vol. 141, 2011, pp: 224-234.
- 74 ARDIZZONE, S., BIANCHI, C.L., FADONI, M., VERCELLI, B., Magnesium salts and oxide: an XPS overview, *Appl. Surf. Sci.*, Vol. 119, 1997, pp: 253-259.
- 75 LIMA, S.M., PEÑA, M.A., FIERRO, J.L.G., ASSAF, J.M., La_{1-x}Ca_xNiO₃ Perovskite Oxides: Characterization and Catalytic Reactivity in Dry Reforming of Methane, *Catal. Lett.*, Vol. 124, 2008, pp: 195-203.
- 76 TANG, S.B., QIU, F.L., LU, S.J., Effect on the carbon deposition of nickel catalysts for methane reforming with CO₂, *Catal. Today*, Vol. 24, 1995, pp: 253-255.
- 77 DI COSIMO, J.I., DÍEZ, V.K., XU, M., IGLESIA, E., APESTEGUÍA, C.R., Structure and surface and catalytic properties of Mg-Al Basic oxides, *J. Catal.* Vol. 178, 1998, pp: 499-510.
- 78 BENITO, M., GARCÍA, S., FERREIRA-APARICIO, P., GARCÍA SERRANO, L., DAZA, L., Development of biogas reforming Ni-La-Al catalysts for fuel cells, *J. Power Sources*, Vol. 169, 2007, pp: 177-183.
- 79 SLAGTERN, Å., OLSBYE, U., BLOM, R., DAHL, I.M., FJELLVÅG, H., Characterization of Ni on La modified Al₂O₃ catalysts during CO₂ reforming of methane, *Appl. Catal. A* Vol. 165, 1997, pp: 379-390.
- 80 HOU, Y., WANG, Y., HE, F., MI, W., LI, Z., MI, Z., WU, W., Min, E., Effects of lanthanum addition on Ni-B/γ-Al₂O₃ amorphous alloy catalysts used in anthraquinone hydrogenation, *Appl. Catal. A*, Vol. 259, 2004, pp: 35-40.
- 81 HOU, Y., WANG, Y., HE, F., MI, W., LI, Z., MI, W., LI, Z., MI, Z., WU, W., MIN, E., Effects of lanthanum addition on Ni-B/γ-Al₂O₃ amorphous alloy catalysts used in anthraquinone hydrogenation. *Appl. Catal. A* Vol. 259, 2004, pp: 35-40.
- 82 YOKOTA, S., OKUMURA, K., NIWA, M., Support effect of metal oxide on Rh catalysts in the CH₄-CO₂ reforming reaction, *Catal. Lett.* Vol. 24, 2002, pp: 131-134.
- 83 QIAN, L., YUE, B., PEI, S., ZHANG, L., YE, L., CHENG, J., TSANG, S.C., HE, H., Reforming of CH₄ with CO₂ over Rh/H-Beta: Effect of Rhodium Dispersion on the Catalytic Activity and Coke Resistance, *Chin. J. Chem.* Vol. 28, 2010, pp: 1864—1870.

-
- 84 IWASA, N., TAKIZAWA, M., ARAI, M., Preparation and application of nickel-containing smectite-type clay materials for methane reforming with carbon dioxide, *App. Catal. A*. Vol. 314, 2006, pp: 32-39.
- 85 MARTÍNEZ, R., ROMERO, E., GUIMON, C., BILBAO, R., CO₂ reforming of methane over coprecipitated Ni-Al catalysts modified with lanthanum. *Appl. Catal. A*. Vol. 274, 2004, pp: 139-149.
- 86 MESHKANI, F., REZAEI, M., Nickel catalyst supported on magnesium oxide with high surface area and plate-like shape: A highly stable and active catalyst in methane reforming with carbon dioxide. *Catal. Comm.* Vol. 12, 2011, pp: 1046-1050.
- 87 RANJBAR, A., REZAI, M., Preparation of nickel catalysts supported on CaO.2Al₂O₃ for methane reforming with carbon dioxide. *Int.J. Hyd. Energy*, Vol. 37, pp: 6356-6362.
- 88 TRIMM, D.L., Catalysts for the control of coking during steam reforming, *Catal. Today*, Vol. 49, 1999, pp: 3-10.
- 89 GUO, J., LOU, H., ZHENG, X., The deposition of coke from methane on a Ni/MgAl₂O₄ catalyst, *Carbon*, Vol. 45, 2007, pp: 1314-1321.
- 90 ERDOHELYI, A. CSERENYI, J., SOLYMOSI, *J. Catal.* Vol. 141, 1993, pp: 287.
- 91 KOERTS T., SANTEN, R.A.V., A low temperature reaction sequence for methane conversion. *J. Chem. Soc., Chem. Communications*. Vol. 18, 1991, pp: 1281-1283.
- 92 HELVEG, S., LÓPEZ-CORTÉS, C., SEHESTED, J., HANSEN, P.L., CLAUSEN, B.S., ROSTRUP-NIELSEN, J.R., Atomic-scale imaging of carbon nano fiber growth. *Nature* Vol. 427, 2004, pp: 426-429.
- 93 CHEN, L., LU, Y., HONG, Q., LIN, J., DAUTZENBERG, F.M., Catalytic partial oxidation of methane to syngas over Ca-decorated-Al₂O₃-supported Ni and NiB catalysts. *Appl. Catal. A* Vol. 292, 2005, pp: 295-304.
- 94 CHEN, J., WANG, R., ZHANG, J., HE, F., HAN, S., Effects of preparation methods on properties of Ni/CeO₂-Al₂O₃ catalysts for methane reforming with carbon dioxide, *J. Mol. Catal. A*, Vol. 235, 2005, pp: 302-310.
- 95 BRADFORD, M.C.J., M. A. VANNICE, M.A., Catalytic reforming of methane with carbon dioxide over nickel catalysts I. Catalyst characterization and activity, *Appl. Catal. A*, Vol. 142, 1996, pp: 73-96.
- 96 BOROWIECKI, T., Nickel catalysts for steam reforming of hydrocarbons: phase composition and resistance to coking. *Appl. Catal.* Vol. 10, 1984, pp: 273-289.
- 97 VERYKIOS, X. E., Catalytic Dry Reforming of Natural Gas for the Production of Chemicals and Hydrogen. *Int. J. Hyd. Energy* Vol. 28, 2003, pp: 1045-1063.
- 98 HORIUCHI, T., SAKUMA, K., FUKUI, T., KUBO, Y., OSAKI, T., MORI, T., Suppression of carbon deposition in the CO₂-reforming of CH₄ by adding basic metal oxides to a Ni/Al₂O₃ catalyst. *Appl. Catal. A* Vol. 144, 1996, pp: 111-120.
- 99 ÖZDEMİR, H., ÖKSÜZÖMER, M.A., ALI-GÜRKAYNAK, M., Preparation and characterization of Ni based catalyst for the catalytic partial oxidation of methane: Effect of support basicity on H₂/CO ratio and carbon deposition. *Int. J. Hyd. Energy* Vol. 35, 2010, pp: 12147-12160.
- 100 GELSTHORPE, M.R., BUN MOK, K., ROSS, J.R.H., The effect of lanthanum of the catalytic activities of Ni-Al₂O₃ coprecipitated catalysts for the methanation of carbon monoxide. *J. Mol. Catal.* Vol. 25, 1984, pp: 253-262.

5 Influencia de la temperatura de calcinación

Tras confirmar que la introducción de lantano introduce mejoras notables en las propiedades catalíticas de los óxidos generados tras la calcinación del precursor hidrotalcita, se procedió al estudio de la influencia de la temperatura de calcinación del precursor. En la bibliografía se han reportado diversas temperaturas de calcinación empleadas para la obtención de catalizadores activos y selectivos a la reacción de reformado. Lucredio y col. [1] y Daza y col. [2] calcinaron sus hidrotalcitas a 500 °C, mientras que Olafsen y col. [3] calcinaron a 750 °C. Otros autores como Perez-Lopez [4] sugieren que la temperatura de calcinación tiene poca influencia sobre la actividad catalítica. Por otra parte es bien sabido que el aumento de la temperatura de calcinación fortalece la interacción NiO-MgO, lo que provoca que una considerable cantidad de níquel difunda de la superficie al bulk donde se vuelve irreducible y por tanto, no efectivo catalíticamente [5]. Para poder clarificar la influencia de la temperatura de calcinación sobre la actividad y estabilidad catalítica así como cuál sería la temperatura más adecuada, el precursor que mejores resultados presentó en el estudio de la adición de lantano (LaHT2), se calcinó a temperaturas comprendidas entre 250 y 750 °C.

En este capítulo se detallará la caracterización de los catalizadores preparados (apartados 5.1-5.12), sus ensayos catalíticos (apartado 5.13) y su caracterización post-reacción (apartado 5.14). Finalmente, se concluirá con un apartado de discusión de resultados (apartado 5.15).

Para este estudio, se prepararon seis catalizadores a partir del precursor LaHT2 con un relación molar Mg/Al nominal de 2 y un contenido nominal de níquel y lantano variable dependiendo del grado de dehidroxilación y descarbonatación alcanzado.

Los catalizadores fueron caracterizados mediante análisis químico, difracción de rayos X, resonancia magnética nuclear de ^{27}Al , isoterma de adsorción-desorción de N_2 , porosimetría de Hg, microscopía SEM-EDX, acidez superficial, basicidad superficial, espectroscopía UV-vis-NIR, TPR-MS, espectroscopía XPS y quimisorción de H_2 .

Para estudiar la influencia de la temperatura de calcinación sobre la actividad, selectividad y estabilidad de los catalizadores en la reacción de reformado seco de metano, éstos se ensayaron conforme a las condiciones detalladas en el apartado 2.3.3.3. Tras los ensayos catalíticos los catalizadores se caracterizaron mediante TPO-MS, microscopía SEM-EDX, espectroscopía Raman, espectroscopía XPS.

5.1 Análisis químico

Según puede apreciarse en la Tabla 5.1, conforme aumenta la temperatura de calcinación, aumenta el contenido relativo de níquel y lantano, hasta 450-550 °C donde se mantiene constante. Esto es debido a la eliminación de los grupos hidroxilo y carbonato presentes en la estructura original, tal como se observó en la caracterización por TPO-MS del precursor LaHT2 (apartado 3.2.4.1).

Tabla 5.1. Composición química determinada por ICP-MS.

Catalizador	Mg/Al	% Ni	% La
LaHT2-250	1,7	2,3	1,3
LaHT2-350		2,7	1,5
LaHT2-450		2,8	1,6
LaHT2-550		3,1	
LaHT2-650		3,0	
LaHT2-750			

5.2 Difracción de rayos X

La Fig. 5.1 muestra los difractogramas de cada uno de los catalizadores obtenidos tras la calcinación del precursor LaHT2 así como el difractograma de dicho precursor.

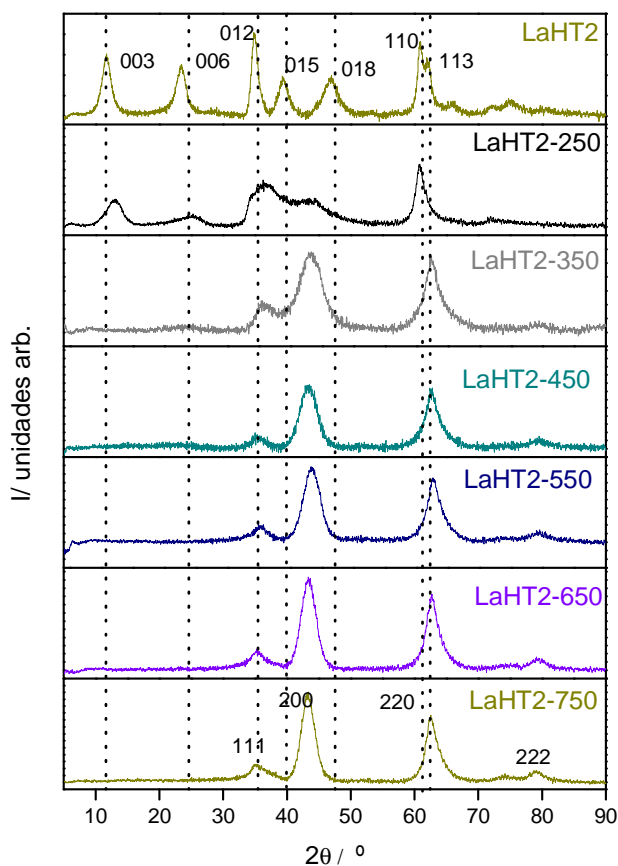


Fig. 5.1. Difractogramas de rayos X.

Como ya se comentó en el apartado 3.2.4.1, a partir de 250 °C se observa un cambio en la estructura hidrotalcita que se detecta por la desaparición de las reflexiones (006) y (012) y el desplazamiento de la reflexión (003) a ángulos 2θ superiores. Este desplazamiento, junto con la disminución de las intensidades de algunos picos, está relacionado con la deshidratación del material debido a la pérdida del H_2O interlaminar.

A partir de 350 °C empieza a observarse la formación de una fase más cristalina, consecuencia de la progresiva dehidroxilación y decarbonatación del intermedio deshidratado. Esta fase puede asignarse a la estructura cúbica del MgO y viene representada por reflexiones a 2θ de 36°, 43°, 62°, 75° y 79° correspondientes a los planos cristalográficos (111), (200), (220), (311) y (222), respectivamente. Conforme aumenta la temperatura de calcinación se obtienen picos más intensos y estrechos, lo que indica la obtención de fases más cristalinas. En ninguno de los catalizadores se detectaron picos relacionados con NiO, Al_2O_3 , La_2O_3 , $La(OH)_3$ o alguna otra forma química de estos elementos.

La Tabla 5.2 muestra los parámetros cristalográficos y el tamaño de cristal de todos los catalizadores salvo LaHT2-250, en el que no se pudo calcular debido a que presenta una fase intermedia poco cristalina (intermedio deshidratado).

Tabla 5.2. Parámetros cristalográficos y tamaño de cristal de los catalizadores.

Catalizador	a (Å)	Tamaño de cristal (Å)
LaHT2-350	4,14	22
LaHT2-450	4,13	27
LaHT2-550	4,17	27
LaHT2-650	4,19	32
LaHT2-750	4,18	41

En todos los catalizadores, el parámetro de celda es inferior al de MgO puro (4,21 Å). Como ya se observó en los catalizadores previamente estudiados, esta disminución puede atribuirse a la presencia de Al³⁺ en la red cúbica de Mg-O, teniendo Al³⁺ un menor radio iónico lo que provoca que la distancia metal-oxígeno disminuya. Por tanto, la fase cristalina formada es un óxido mixto Mg(Al)O; es decir, una estructura cúbica distorsionada donde algunos cationes de Mg²⁺ de la red se sustituyen por Al³⁺. Esta sustitución crea un exceso de carga que puede compensarse o bien por la creación de vacantes catiónicas [6,7] o por presencia de O²⁻ intersticiales [8]. El Ni²⁺ tiene un radio iónico similar al de Mg²⁺, por lo que es probable que se encuentre incorporado en la estructura formando el óxido mixto Mg(Ni,Al)O, tal como han descrito diversos autores [9,10,11] y tal como se observó en el capítulo anterior. Sin embargo, no puede descartarse que se encuentre como NiO libre, ya que podría no detectarse por la semejanza de su patrón de difracción con el de MgO [12], por su elevada dispersión o por su baja concentración.

El La³⁺ no puede encontrarse incorporado a la estructura, ya que al poseer un mayor radio iónico provocaría una disminución del parámetro de red mucho mayor. El que no se detecte ninguna fase cristalina de este elemento podría deberse a la formación de una fase amorfa, a su elevada dispersión o a su baja concentración.

El incremento en la temperatura de calcinación aumenta el parámetro de celda, lo que puede ser resultado de la salida de los cationes Al³⁺ de la red, tal como observaron otros autores [13,14] o de una mayor distorsión de la red. Sin embargo, no se detectó ninguna fase cristalina de Al₂O₃.

Al igual que registraron otros autores [15,16], al aumentar la temperatura de calcinación, aumenta ligeramente el tamaño de cristal, probablemente debido a la salida de Al³⁺ de la red, por lo que la distancia de enlace promedio aumentaría, formándose cristales de mayor tamaño.

Tras la caracterización por difracción de rayos X, se puede concluir que:

- La fase cristalina presente es Mg(Al)O, salvo en el catalizador LaHT2-250, que presenta una estructura de intermedio deshidratado resultante de la calcinación parcial del precursor.
- El Ni²⁺ podría estar formando parte del óxido mixto, formándose entonces la fase cristalina Mg(Ni,Al)O.

- No puede establecerse la forma química en la que se encuentra el La^{3+} debido a su baja concentración o bien a que se encuentra muy disperso y por tanto, es indetectable por DRX. Sin embargo, puede descartarse que esté dentro de la estructura cúbica del óxido mixto dado que no se observan modificaciones relevantes en el parámetro de red.
- El aumento de la temperatura de calcinación provoca un aumento en el parámetro de celda y en el tamaño de cristal, además de la formación de fases más cristalinas.

5.3 RMN ^{27}Al

El espectro RMN de ^{27}Al del precursor LaHT2 (Fig. 5.2) muestra un pico estrecho a 11 ppm indicando que Al está en coordinación octaédrica con los grupos hidroxilo [17]. Cuando se calcina el precursor a 250 °C el pico se ensancha, apareciendo además un pico a 71,8 ppm que indica la presencia de Al en coordinación tetraédrica [17]. La presencia de Al en coordinación tetraédrica parece indicar que a esta temperatura, además de perderse agua interlamilar, se han eliminado grupos hidroxilos unidos a Al, que pierden coordinación [18].

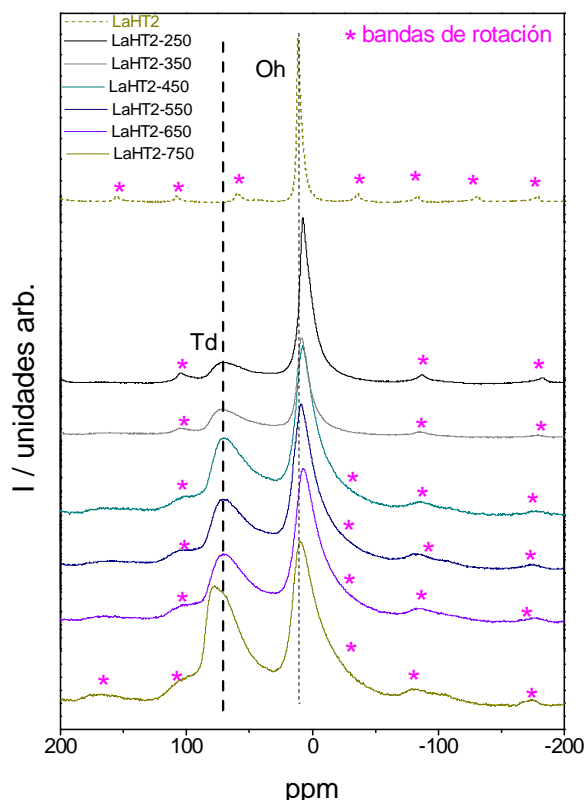


Fig. 5.2. Espectro RMN de ^{27}Al .

En todos los casos aparecen bandas más pequeñas denominadas bandas de rotación, que se producen porque la velocidad de giro es menor que la interacción anisótropa. Estos picos aparecen a números enteros de la velocidad de rotación con respecto a la señal isotrópica. En este caso, las bandas de rotación aparecen en antifase y esto es debido a que existe una orientación preferente de los cristales en la muestra [19]. La banda antifase de primer orden de Al en coordinación tetraédrica (Td) se solapa con el pico de Al en coordinación octaédrica (Oh). Este solapamiento provoca una mayor cola en este pico.

Conforme aumenta la temperatura de calcinación aumenta la proporción de Al_{Td} , hasta 450 °C donde disminuye ligeramente y luego aumenta hasta una relación Al_{Td}/Al_{Oh} de 0,9 en LaHT2-750 (Tabla 5.3).

Tabla 5.3. Desplazamientos químicos de ^{27}Al y relación entre Al_{Td}/Al_{Oh} .

Muestra	ppm Oh	ppm Td	Al_{Td}/Al_{Oh}
LaHT2	11,2	--	0
LaHT2-250	7,3	71,8	0,3
LaHT2-350	7,9	71,8	0,7
LaHT2-450	7,3	71,8	0,7
LaHT2-550	8,8	71,8	0,6
LaHT2-650	7,3	71,8	0,5
LaHT2-750	9,7	75,8	0,9

La dehidroxilación provoca, por tanto, un cambio en el entorno de Al donde se favorece la ocupación de posiciones tetraédricas y una deformación de la esfera de coordinación del Al_{Oh} tal como muestran los cambios en el desplazamiento químico [20].

Si comparamos la relación Al_{Td}/Al_{Oh} con el parámetro de celda, observamos un orden inverso (Fig. 5.3). Conforme aumenta a (aproximándonos al valor teórico de MgO puro), disminuye la relación Al_{Td}/Al_{Oh} y al aumentar disminuye la proporción tetraédrica.

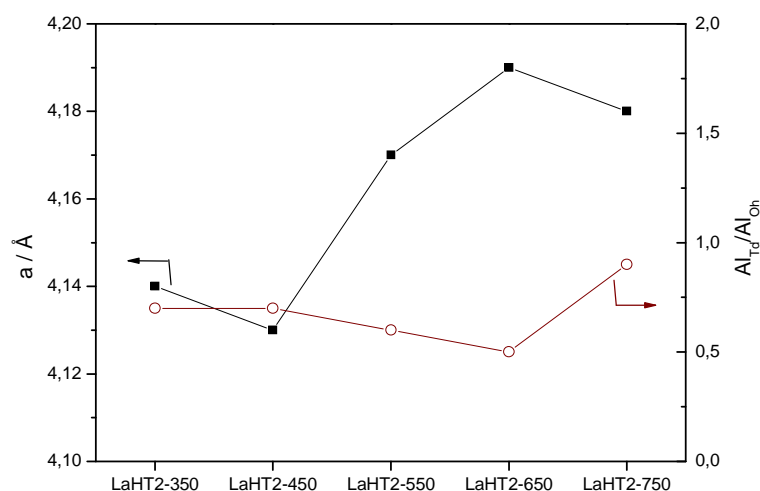


Fig. 5.3. Evolución el parámetro de red a y de la relación Al_{Td}/Al_{Oh} .

Es decir, el menor parámetro de red está relacionado con una mayor proporción de aluminio en entorno tetraédrico provocando una mayor distorsión de la red cristalina como consecuencia de un mayor número de cluster Mg-Al tipo espinela. El Al^{3+} situado en centros tetraédricos u octaédricos provoca una vacante de Al^{3+} o Mg^{2+} para compensar el exceso de carga generado (defecto Schottky). Los aniones O^{2-} adyacentes a estas vacantes estarían insaturados lo que proporciona centros básicos fuertes. La elevada reactividad de estos cluster le confiere al óxido mixto el carácter metaestable capaz de regenerar la estructura hidrotalcita.

Tras la caracterización por RMN de ^{27}Al , se puede concluir que:

- La calcinación del precursor genera Al_{Td} desde la formación del intermedio deshidratado, lo que parece indicar que no sólo se pierde el agua interlaminar sino también grupos hidroxilos coordinados a Al que quedan entonces en menor coordinación.
- La formación del óxido mixto se genera mayor cantidad de Al_{Td} que empiezan a disminuir conforme aumenta la temperatura de calcinación, es decir, se va observando un mayor orden en la red. A 750 °C se observa la mayor proporción $\text{Al}_{\text{Td}}/\text{Al}_{\text{Oh}}$, lo que indica un mayor desorden en la estructura como consecuencia de la mayor presencia de cluster Mg-Al tipo espinela.

5.4 Isotermas de adsorción-desorción de N_2

Las isotermas de adsorción-desorción de N_2 de los seis catalizadores al igual que la del precursor LaHT2 (Fig. 5.4) son de tipo IV con bucle de histéresis tipo H3, típico de agregados laminares que dan lugar a poros laminares no homogéneos [21].

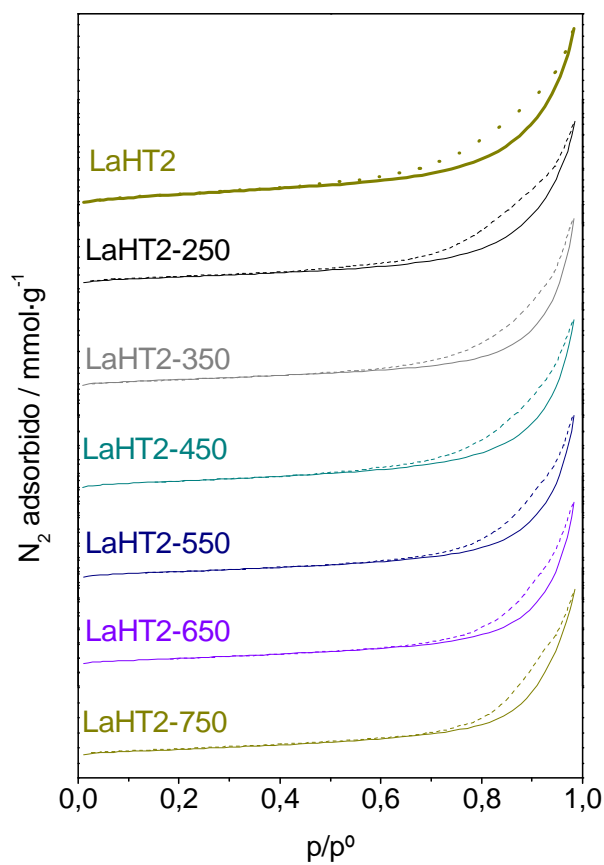


Fig. 5.4. Isothermas de adsorción-desorción de N_2 .

Todas las muestras son mesoporosas (Fig. 5.5), presentando distribuciones monomodales anchas que alcanzan el rango alto de poro.

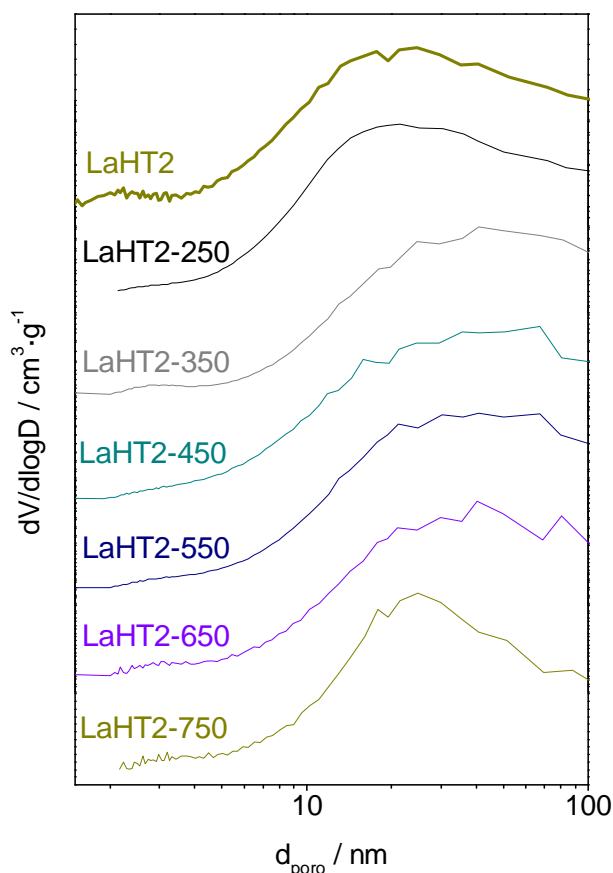


Fig. 5.5. Distribución de tamaño de poro determinada mediante isothermas de adsorción-desorción de N_2 .

La calcinación del precursor a 250 °C no provoca cambios en su estructura porosa (Tabla 5.4). Sin embargo, al calcinar a temperaturas superiores aumenta el área superficial y el volumen de poro total. A partir de 450 °C el área BET se estabiliza, disminuyendo ligeramente a 750 °C. El aumento del área superficial con la temperatura de calcinación es debido a la liberación del CO_2 y H_2O presentes en la estructura. En el catalizador LaHT2-750 se observa una ligera disminución del área superficial, permaneciendo constante el volumen total de poro.

Tabla 5.4. Propiedades texturales.

Catalizador	Área BET ($m^2 \cdot g^{-1}$)	V_{poro} total ($cm^3 \cdot g^{-1}$)
LaHT2	139	0,6
LaHT2-250	133	0,6
LaHT2-350	171	0,8
LaHT2-450	194	0,9
LaHT2-550	197	1,1
LaHT2-650	194	1,1
LaHT2-750	181	1,0

Tras la caracterización mediante adsorción-desorción de N_2 , puede concluirse que:

- Se han obtenido sólidos mesoporosos de elevada área superficial ($133\text{-}197\text{ m}^2\cdot\text{g}^{-1}$).
- La calcinación del precursor a partir de 350 °C conlleva un aumento en el área superficial y el volumen de poro.
- A 750 °C el área superficial disminuye ligeramente.

5.5 Porosimetría de Hg

La distribución de poro determinada mediante porosimetría de Hg (Fig. 5.6) muestra que el tamaño de los mesoporos es similar en todos los catalizadores, así como en su precursor, al igual que se observó en las isotermas de adsorción-desorción de N_2 (apartado 5.4) En todos los casos, salvo en el catalizador LaHT2-750 se observan macroporos entre 50 y 400 nm y entre 400 y 8500 nm . En el catalizador LaHT2-750, sin embargo, sólo se observan macroporos entre 10^4 y $2\cdot 10^5\text{ nm}$.

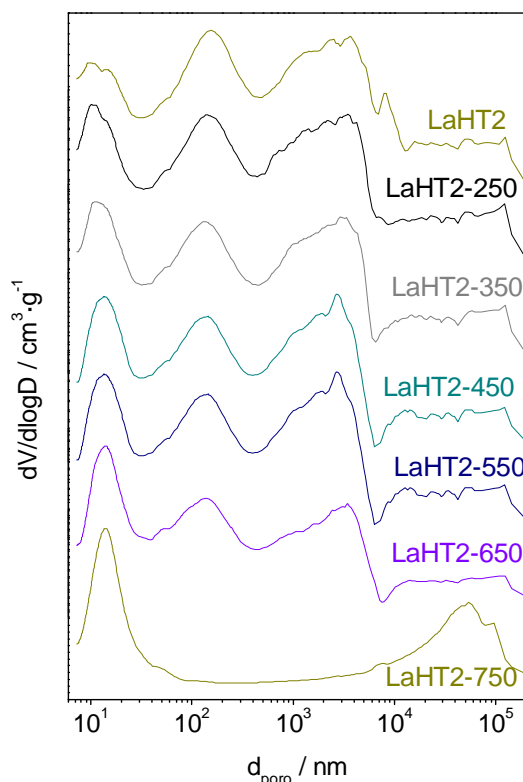


Fig. 5.6. Distribución de tamaños de poro determinada a partir de la porosimetría de Hg.

En todos los casos, salvo en el catalizador LaHT2-750, las áreas de poro totales son superiores a la del precursor LaHT2 (Tabla 5.5). En este catalizador también el volumen de poro es inferior y similar al obtenido a partir de las isotermas de adsorción-desorción de N_2 ; es decir, la contribución de macroporos es despreciable frente a la de mesoporos.

Tabla 5.5. Propiedades texturales.

Catalizador	Área de poro total ($\text{m}^2 \cdot \text{g}^{-1}$)	V_{poro} total ($\text{cm}^3 \cdot \text{g}^{-1}$)
LaHT2	140	2,3
LaHT2-250	167	2,4
LaHT2-350	172	2,3
LaHT2-450	158	2,3
LaHT2-550	145	2,8
LaHT2-650	203	2,5
LaHT2-750	135	1,1

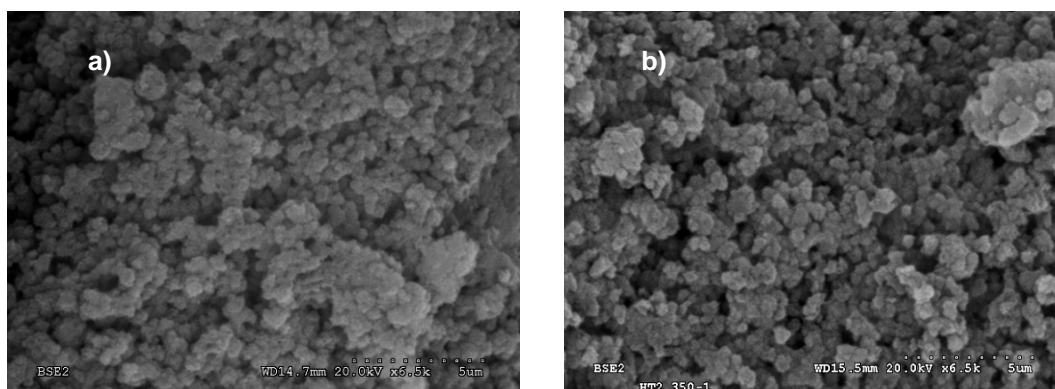
La evolución del área total de poro con la temperatura es ligeramente diferente, lo que parece indicar la existencia de poros cerrados no medibles mediante fisorción de N_2 , que se abren por la presión ejercida por el Hg.

La tendencia del área superficial es similar a la obtenida a partir de las isotermas de adsorción-desorción de N_2 salvo que la mayor área superficial la presenta el catalizador LaHT2-650 seguido de LaHT2-350.

Tras la caracterización mediante porosimetría de Hg se puede concluir que se han obtenido sólidos fundamentalmente mesoporosos con cierta participación de macroporos.

5.6 Microscopía SEM-EDX

El análisis morfológico de cada muestra se llevó a cabo registrando imágenes de diferentes zonas mediante SEM sin que se observasen diferencias significativas entre ellas. Todas las muestras presentan una morfología homogénea, formada por aglomerados de partículas de tamaño heterogéneo, con cavidades entre las partículas (Fig. 5.7).



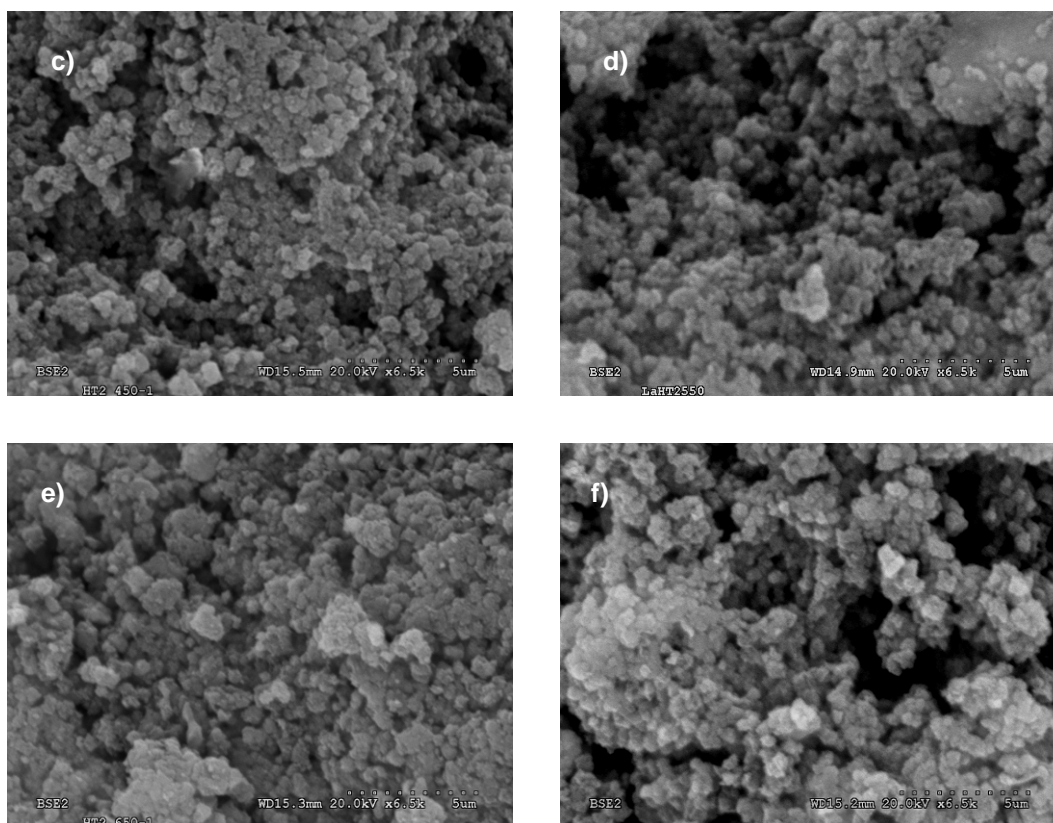
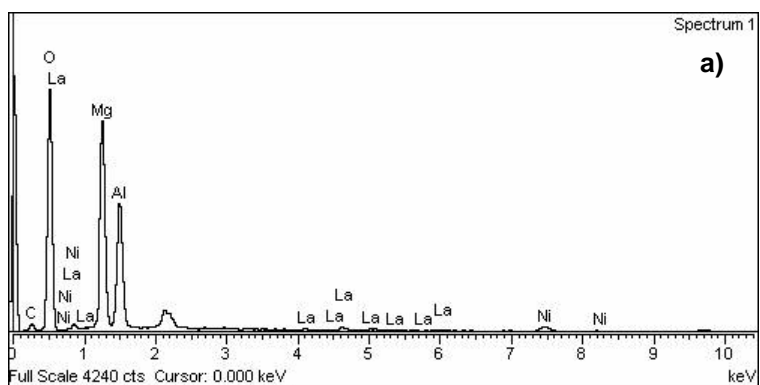
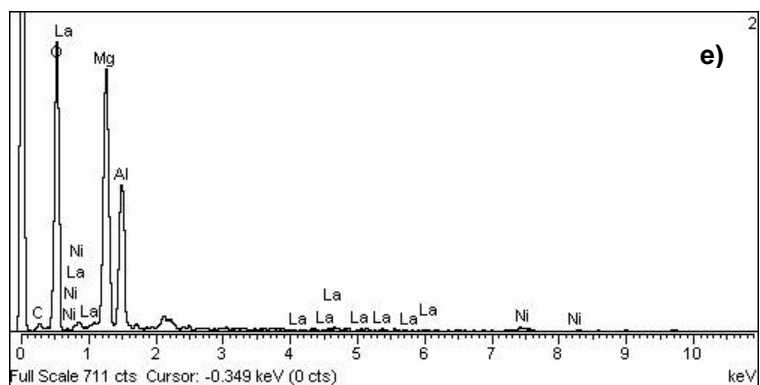
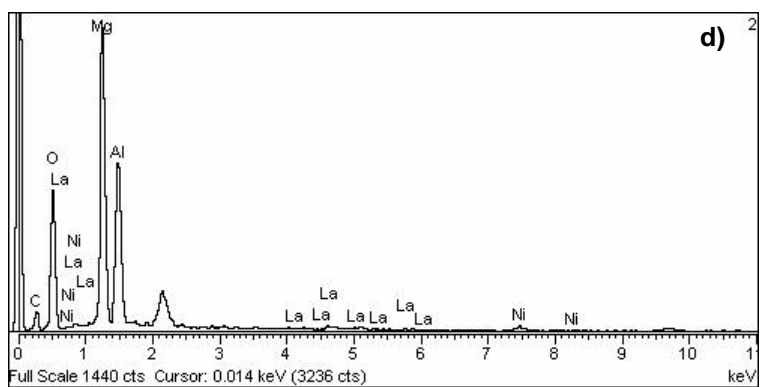
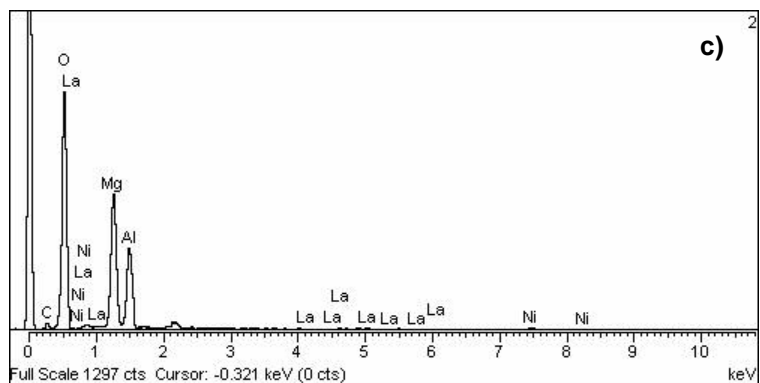
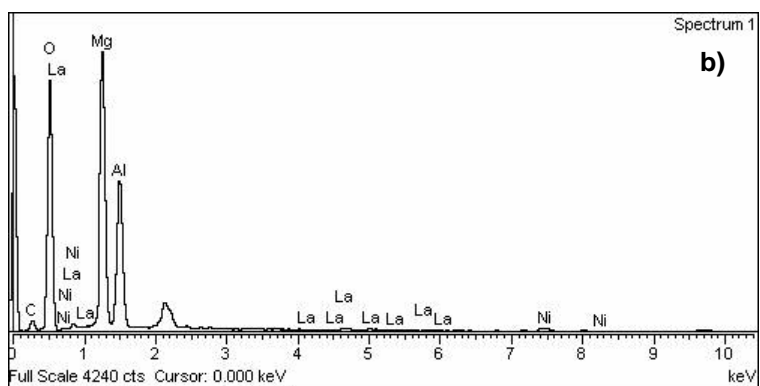


Fig. 5.7. Imágenes SEM de los catalizadores: a) LaHT2-250, b) LaHT2-350, c) LaHT2-450, d) LaHT2-550, e) LaHT2-650 y f) LaHT2-750.

Todos los catalizadores salvo LaHT2-650 y LaHT2-750 están formados por partículas de tamaño medio 0,5 μm . LaHT2-650 presenta partículas de tamaño medio de 0,4 μm , mientras que LaHT2-750 de 0,6 μm .

Se realizó análisis químico por EDX en diferentes zonas de cada catalizador, no observándose diferencias significativas entre ellas. La Fig. 5.8 muestra, a modo de ejemplo, un análisis químico de cada catalizador.





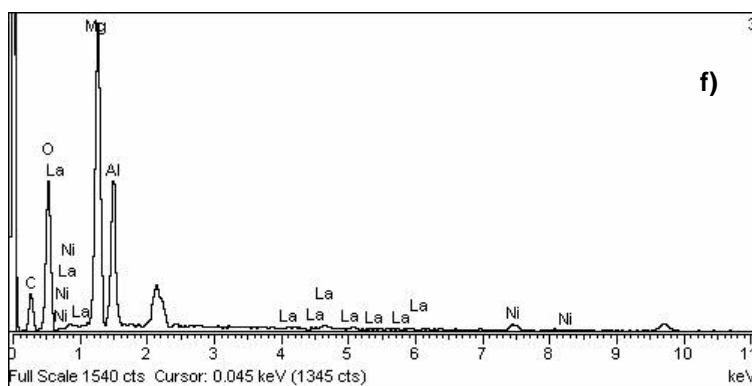


Fig. 5.8. Análisis químico realizado por espectroscopía EDX de los catalizadores: a) LaHT2-250, b) LaHT2-350, c) LaHT2-450, d) LaHT2-550, e) LaHT2-650 y f) LaHT2-750.

La Tabla 5.6 resume los resultados obtenidos y su comparación con los resultados de análisis químico por ICP-MS. Todas las composiciones determinadas por EDX son el promedio de las tres medidas realizadas y se refirieron a la composición de Mg para así poder comparar ambas técnicas y minimizar el error que podría cometerse.

Tabla 5.6. Composiciones molares obtenidas mediante EDX e ICP-MS.

Catalizadores	EDX			ICP-MS		
	Ni	La	Al	Ni	La	Al
LaHT2-250	0,04	0,01	0,6	0,05	0,01	0,6
LaHT2-350	0,02	0,01	0,5	0,05	0,01	0,6
LaHT2-450	0,03	0,01	0,5	0,05	0,01	0,6
LaHT2-550	0,03	0,01	0,5	0,05	0,01	0,6
LaHT2-650	0,03	0,01	0,5	0,05	0,01	0,6
LaHT2-750	0,03	0,01	0,5	0,05	0,01	0,6

Los contenidos de níquel y lantano son semejantes a los observados por ICP-MS, lo que parece indicar que la composición superficial y la del bulk es similar. Sin embargo, las composiciones de níquel y aluminio son inferiores. Debido al bajo contenido en Ni, el error cometido en este elemento es mayor. Que no se observe un enriquecimiento de lantano en superficie puede deberse al bajo contenido de este elemento que hace que el error cometido en el análisis sea mayor.

Tras la caracterización por microscopía SEM-EDX puede concluirse que:

- Se han obtenido catalizadores con morfología homogénea, mostrando aglomerados de partículas de tamaños y formas heterogéneas.
- La composición de los catalizadores fue homogénea a lo largo de toda la superficie, observándose un menor contenido de Ni y Al en las capas más superficiales.

5.7 Acidez superficial

Todos los catalizadores presentan poca acidez, tal como muestra la pequeña diferencia entre las isotermas de NH_3 quimisorbido más fisisorbido y la de NH_3 fisisorbido (Fig. 5.9).

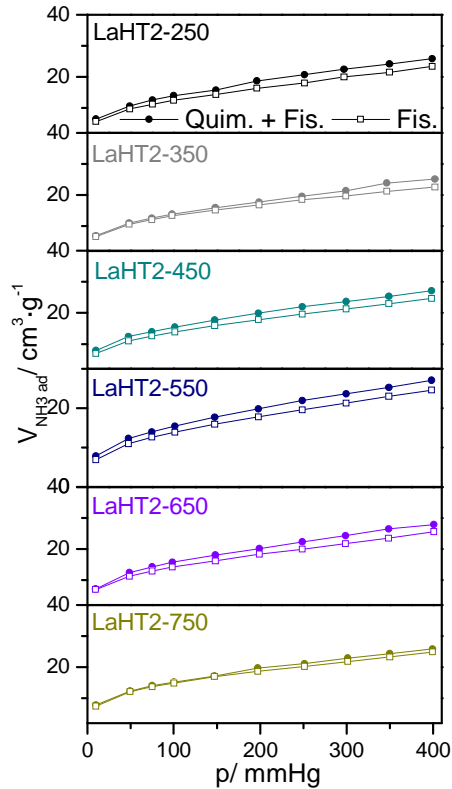


Fig. 5.9. Isotermas de adsorción de NH_3 .

Si se calculan los centros ácidos por gramo de catalizador, conforme al apartado 2.2.8, puede observarse que no existen diferencias significativas entre los catalizadores, salvo en el catalizador LaHT2-750 donde la acidez se reduce a la mitad (Fig. 5.10).

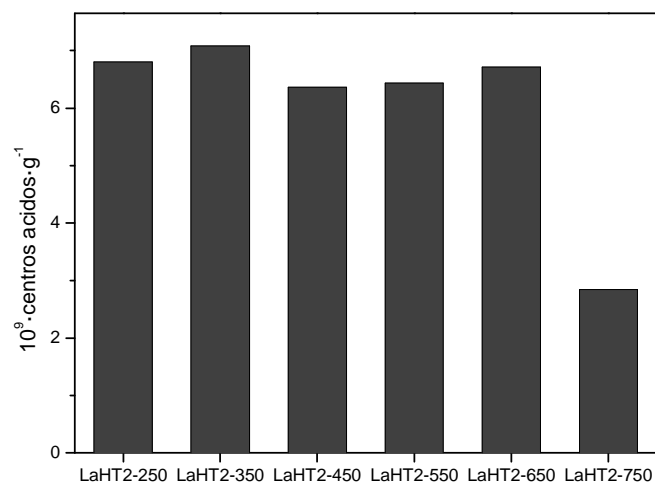


Fig. 5.10. Acidez de los catalizadores.

Al realizar las medidas de fuerza ácida, se observó que todo el NH_3 se queda retenido cuando se calienta hasta $350\text{ }^\circ\text{C}$; por tanto, puede concluirse que los centros ácidos de todos los catalizadores son fuertes.

Tras las medidas de acidez superficial se puede concluir que:

- La acidez se mantiene constante independientemente de la temperatura de calcinación, salvo en el catalizador LaHT2-750 donde se reduce a la mitad.
- La temperatura de calcinación no influye en la fortaleza de los centros ácidos, siendo en todos los casos de naturaleza fuerte.

5.8 Basicidad superficial

Todos los catalizadores presentan elevada basicidad, tal como muestran los altos rendimientos alcanzados en la reacción de Knoevenagel entre benzaldehído y cianoacetato de etilo ($\text{pK}_a = 9$) (Fig. 5.11). Además, los rendimientos fueron similares lo que indica una basicidad similar. Sin embargo, Trifiró y col. [22] observaron una enorme influencia de la temperatura de calcinación sobre la basicidad. Probablemente, en nuestros catalizadores no se observe debido a la presencia de lantano.

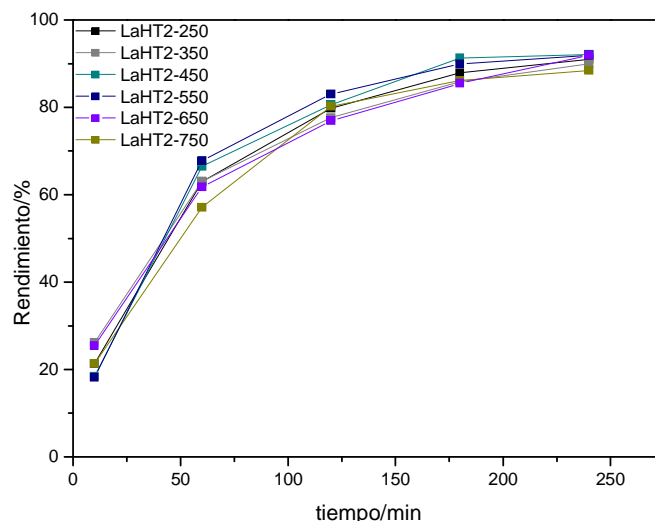


Fig. 5.11. Rendimiento de la reacción entre benzaldehído (14 mmol) y cianoacetato de etilo (14 mmol) a $120\text{ }^\circ\text{C}$ usando 1% catalizador.

Posteriormente, se llevó a cabo la reacción de Knoevenagel con el reactivo de $\text{pK}_a = 10,7$: acetoacetato de etilo. En la Tabla 5.7 se muestran las conversiones alcanzadas y las selectividades al producto de Knoevenagel.

Tabla 5.7. Condensación de Knoevenagel entre benzaldehído (9mmol) y acetoacetato de etilo (9 mmol) y 2% de catalizador a 120 °C.

t (min)	Conversiones / Selectividades (%)											
	LaHT2-250		LaHT2-350		LaHT2-450		LaHT2-550		LaHT2-650		LaHT2-750	
	C	S	C	S	C	S	C	S	C	S	C	S
60	12,7	29,1	8,0	19,0	7,4	16,2	13,1	32,1	26,3	27,4	8,8	14,8
120	29,7	43,1	21,5	40,9	29,7	33,7	28,0	45,7	28,8	38,5	19,7	23,8
180	49,3	55,8	36,9	48,2	57,4	47,2	43,6	58,5	37,9	53,3	25,6	37,5
240	62,3	60,8	46,0	59,6	60,2	57,8	63,4	67,8	57,2	59,4	38,0	54,5

En todos los casos las conversiones son similares salvo en los catalizadores LaHT2-350 y LaHT2-750, donde fueron inferiores. Las bajas selectividades observadas son debidas a la participación de otras reacciones secundarias. Los productos detectados fueron los resultantes de las reacciones de condensación aldólica entre los reactivos, de la condensación de Claisen y posterior ciclación de dos moléculas de acetoacetato de etilo, de la adición de Michael entre el producto de condensación de Knoevenagel y una molécula de acetoacetato de etilo, de la decarboxilación del producto de condensación de Knoevenagel y de la reacción de oxidación del benzaldehído (Fig. 4.10, apartado 4.8). Salvo la reacción de oxidación de benzaldehído (que además fue la más minoritaria de todas, debido a que se trabajó en atmósfera inerte), todas las reacciones secundarias se producen por la existencia de centros básicos de mayor fortaleza [23].

Posteriormente, todas las muestras se evaluaron en la condensación de Knoevenagel entre benzaldehído y malonato de etilo ($pK_a = 13,3$) (Fig. 5.12). La selectividad al producto de condensación de Knoevenagel en todos los ensayos fue del 100%.

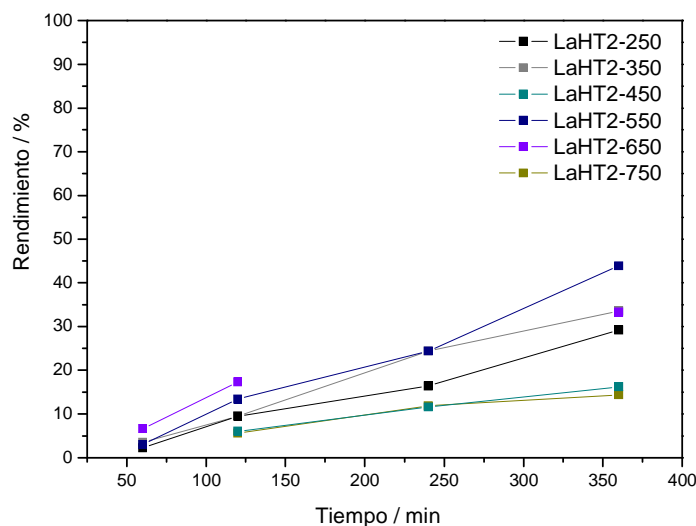


Fig. 5.12. Rendimiento de la reacción entre benzaldehído (7 mmol) y malonato de etilo (7 mmol) a 150 °C usando 10% catalizador (100% de selectividad al producto de condensación de Knoevenagel).

Como se puede observar en la figura, las diferencias entre catalizadores no son muy significativas a cortos tiempos de reacción, sin embargo a medida que avanza el tiempo sí se empiezan a observar, sobre todo cuando han transcurrido seis horas de reacción. El orden de actividad encontrado transcurrido ese tiempo fue: LaHT2-550 > LaHT2-650 ~ LaHT2-350 > LaHT2-250 > LaHT2-450 ~ LaHT2-750. Estas diferencias pueden venir deberse a un mayor taponamiento de los centros superficiales por el agua o el ácido benzoico generado, en los catalizadores LaHT2-450 y LaHT2-750.

Tras las medidas de basicidad superficial se puede concluir que todas las muestras son básicas, presentando centros capaces de abstraer un protón en el rango $10,7 \leq pK_a \leq 13,3$, lo que favorecerá la quimisorción de CO_2 durante la reacción.

5.9 Espectroscopía UV-vis-NIR

En el espectro UV-vis-NIR (Fig. 5.13), pueden diferenciarse 6 bandas comunes a todos los catalizadores y al precursor, además de la inicial caída de señal atribuida a las bandas de transferencia de carga ligando-metal entre $O^{2-} \rightarrow Ni^{2+}$.

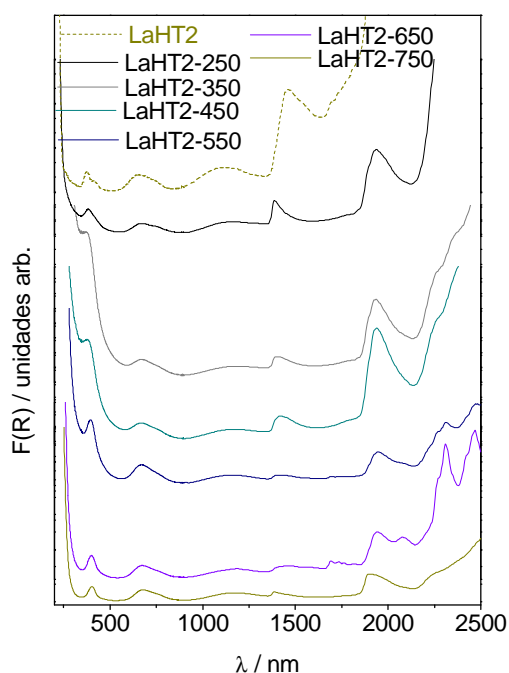


Fig. 5.13. Espectro UV-vis-NIR.

Para facilitar la evaluación, el espectro se dividió en dos: región 200-1350 nm (Fig. 5.14) y región 1350-2500 nm (Fig. 5.15).

La Fig. 5.14 muestra la primera región donde se localizan las bandas de transferencia de carga y las asociadas con las transiciones electrónicas $d \rightarrow d$ para el catión Ni^{2+} en geometría octaédrica.

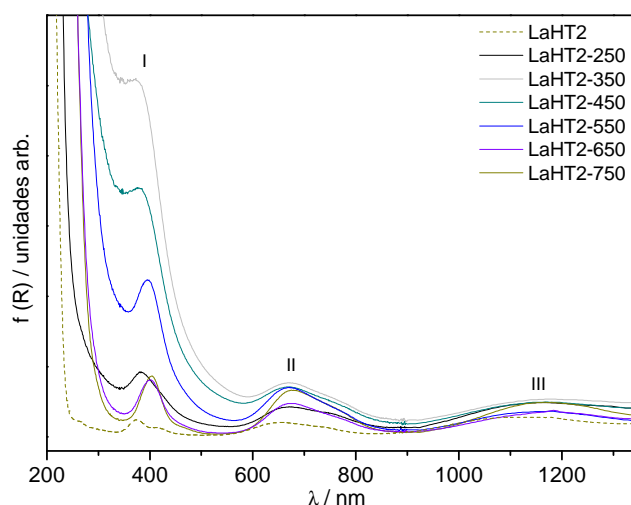
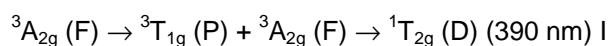
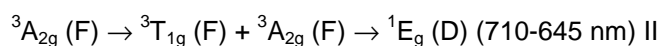


Fig. 5.14. Espectro UV-vis-NIR entre 200 y 1350 nm.

Las bandas de transferencia de carga en los catalizadores LaHT2-350 y LaHT2-450 (primeros catalizadores que exhiben la estructura de óxido mixto), se desplazan a mayores longitudes de onda, alcanzando la región visible. Este desplazamiento es el responsable del cambio en la coloración típica de los compuestos que contienen Ni^{2+} (verdes), y es debido a una disminución en la covalencia de los enlaces [24]. Esta menor covalencia de los enlaces los hará *a priori* más reducibles [25,26].

A partir de temperaturas de calcinación de 550 °C, las bandas de transferencia de carga se desplazan a longitudes de onda inferiores, lo que indica una menor reducibilidad, siendo muy similar para los catalizadores LaHT2-650 y LaHT2-750.

Las bandas asociadas a las transiciones electrónicas $d \rightarrow d$ de Ni^{2+} de los distintos catalizadores son [27,28,29]:



Puede observarse un desplazamiento de los catalizadores LaHT2-550, LaHT2-650 y LaHT2-750 a mayores longitudes de onda lo que indica una mayor dispersión de este metal [30].

La Fig. 5.15 presenta la segunda región del espectro donde se localizan las tres últimas bandas a 1400 nm (1^{er} sobretono de $\nu(O-H)$), 1950 nm (sobretonos del enlace O-H del agua y

combinación de modos de vibración simétrica de CO_3^{2-}) y 2200-2500 nm (combinaciones de bandas de la región de infrarrojo medio que incluyen vibraciones de los enlaces OH del agua y de elongación simétrica y antisimétrica de los enlaces de los aniones CO_2^{3-}) [31,32].

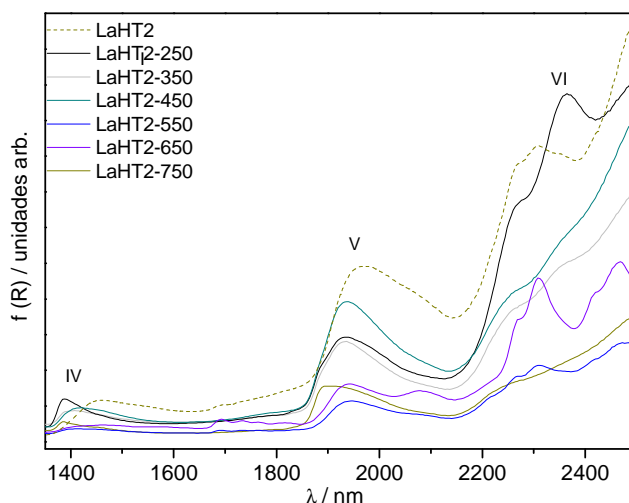


Fig. 5.15. Espectro UV-vis-NIR entre 1350 y 2500 nm.

Las intensidades de estas bandas asociadas a los grupos OH y CO_3^{2-} son inferiores en los catalizadores LaHT2-550, LaHT2-650 y LaHT2-750 como consecuencia de la decarbonatación y dehidroxilación que se produce tras la calcinación.

Tras la caracterización por espectroscopía UV-vis-NIR se puede concluir que:

- La geometría en la que está dispuesto el Ni^{2+} es octaédrica.
- La dispersión de Ni^{2+} es mayor en los catalizadores LaHT2-550, LaHT2-650 y LaHT2-750.
- Los catalizadores LaHT2-350 y LaHT2-450 son los que presentan mayor reducibilidad mientras que el posterior aumento de la temperatura de calcinación provoca una menor reducibilidad.

5.10 Reducción a temperatura programada

La Fig. 5.16 muestra la caracterización por TPR-MS, donde se presenta la señal de H_2O generada tras la reducción de Ni ($\text{NiO} + \text{H}_2 \rightarrow \text{Ni} + \text{H}_2\text{O}$) en el espectrómetro de masas. Únicamente se representa la señal registrada entre 350 y 900 °C, para evitar la señal generada por la pérdida de agua fisisorbida, que en todos los catalizadores fue elevada, lo que hace que la escala no permitiera ver los picos de reducción posteriores, que son de mucha menor intensidad.

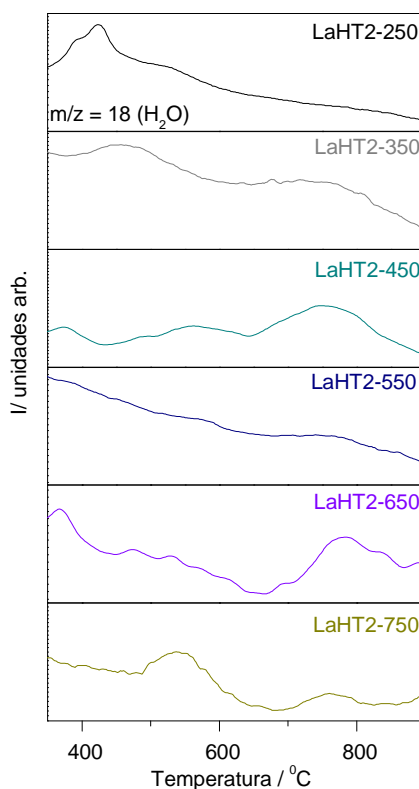


Fig. 5.16. TPR-MS.

En todos los catalizadores, salvo LaHT2-250 se detectó un pico de reducción entre 740 y 790 °C, lo que indica nuevamente que el Ni^{2+} está presente en el óxido mixto y por tanto, su reducibilidad es menor [9,33,34]. Este pico se desplaza a temperaturas superiores conforme aumenta la temperatura de calcinación, lo que indica una mayor interacción de la fase $\text{Mg}(\text{Ni},\text{Al})\text{O}$, tal como observaron Tichit y col. [14]. En el catalizador LaHT2-750 este pico, sin embargo, aparece a temperaturas inferiores. En el catalizador LaHT2-250, no aparece este pico debido a que no se ha formado todavía el óxido mixto; posee una estructura intermedia entre éste y el precursor (apartado 5.2). En este catalizador, la reducción de Ni^{2+} está solapada con la dehidroxilación de la estructura y se corresponderá con Ni^{2+} libre con menor interacción con el soporte.

En los catalizadores LaHT2-350 y LaHT2-450, la dehidroxilación tampoco se ha completado (apartado 3.2.4.1), por lo que si hubiese Ni^{2+} libre o segregado, solaparía con el agua generada tras la dehidroxilación. En estos catalizadores, y en LaHT2-650, se observa un pico entre 350-460 °C, que puede relacionarse con la reducción de Ni^{2+} libre o segregado, como resultado de la calcinación de una hidrotalcita deficiente en níquel, tal como observaron Pérez-López y col. [33]. En LaHT2-550, la señal fue muy poco intensa por lo que es probable que exista esta especie sin que se haya podido detectar.

En el catalizador LaHT2-750 este pico se desplaza a temperaturas superiores (580 °C), posiblemente debido a que está interaccionando más fuertemente con el soporte. Este pico, sin embargo, también se podría asociar a la reducción de Ni^{2+} ocupando sitios superficiales de la red de $\text{Mg}(\text{Ni},\text{Al})\text{O}$, lo que indicaría que el Ni^{2+} se ha disuelto en la estructura, permaneciendo en la superficie [35].

De acuerdo a los resultados obtenidos, las temperaturas de reducción seleccionadas para los ensayos catalíticos fueron de 650 °C salvo para LaHT2-250 y LaHT2-350 (600 °C). Con estas temperaturas se pretende reducir únicamente el Ni^{2+} superficial o segregado y así evitar la reducción del Ni^{2+} presente en la fase $\text{Mg}(\text{Ni},\text{Al})\text{O}$, que podría disminuir la estabilidad de los catalizadores, al alterar su estructura.

Tras la caracterización por TPR-MS, se puede concluir que:

- Salvo en el catalizador LaHT2-250, el Ni^{2+} está incorporado en el óxido mixto, lo que le confiere una mayor estabilidad y por tanto, una menor reducibilidad.
- El aumento en la temperatura de calcinación provoca una mayor estabilidad de la fase $\text{Mg}(\text{Ni},\text{Al})\text{O}$ y, en consecuencia, una menor reducibilidad. En el catalizador LaHT2-750, sin embargo, se observa un desplazamiento del pico de reducción del Ni^{2+} presente en el óxido mixto a menores temperaturas lo que indica una menor interacción. También disminuye la reducibilidad del Ni^{2+} superficial conforme se incrementa la temperatura.
- Las temperaturas de reducción elegidas fueron 650 °C para todos los catalizadores salvo para LaHT2-250 y LaHT2-350 (600 °C).

5.11 Espectroscopía fotoelectrónica de rayos X

Las señales analizadas fueron C1s, La3d, Ni2p, Mg2p, Al2s y O1s. Inicialmente para compensar el efecto de carga, se ajustó el pico principal de C 1s a 284,6 eV y se corrigieron el resto de espectros con esa referencia.

Para el estudio del espectro Ni2p y La3d, se realizaron las siguientes asunciones: la distancia entre el doblete La $3d_{5/2}$ y La $3d_{3/2}$ es 16,8 y la relación de área La $3d_{5/2}$: La $3d_{3/2}$ es 3:2 [36,37]; la distancia entre el doblete Ni2p_{3/2} y Ni2p_{1/2} es 17,4 eV; la relación de área Ni2p_{3/2}: Ni2p_{1/2} es 2:1; el *shake-up* de Ni⁰ se considera despreciable frente al de Ni^{2+} y este *shake-up* se encuentra a +6 eV del pico principal [36,38].

C1s. La Fig. 5.17 muestra los espectros XPS del C 1s. Puede observarse un pico principal que se ajustó a 284,6 eV (para compensar el efecto de carga), que se corresponde con carbono gráfico proveniente de contaminación. A energías de ligadura superiores, se observan dos picos correspondientes a aniones carbonato presentes en la superficie de la muestra [39,40].

Conforme aumenta la temperatura de calcinación disminuye la señal de ambos, debido a la decarbonatación, tal como se observó en el apartado 3.2.4.1. También se detectó un pico a menor energía de ligadura, relacionado con carbono insaturado ($C sp^2$) que se forma por la deshidrogenación del carbono grafitico sobre la superficie de la alúmina [41].

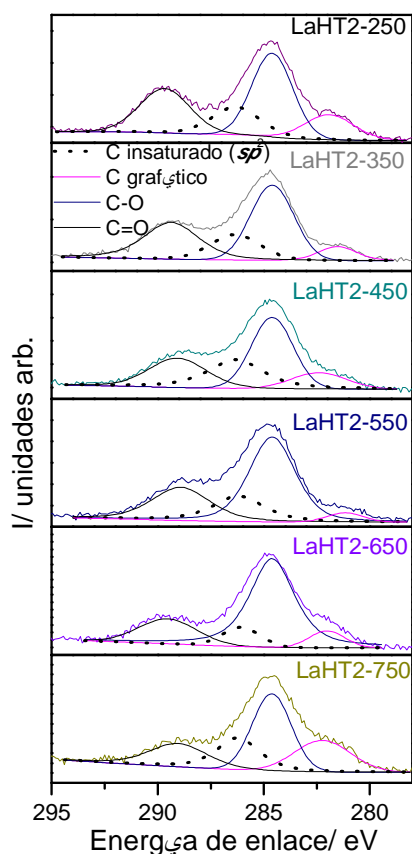


Fig. 5.17. Espectros XPS de C 1s.

La3d. La señal debida a los electrones $3d$ se encuentran desdoblada en el doblete $La 3d_{5/2}$ y $La 3d_{3/2}$ debido al acoplamiento espín-orbital (Fig. 5.18). Además, cada nivel se desdobla en dos debido a la existencia de las configuraciones $3d^9 4f^1 L$ y $3d^9 4f^1 \underline{L}$. En todos los catalizadores salvo en LaHT2-350 y LaHT2-650, aparece un pico a aproximadamente 836 eV, que es el resultante de la transición $La 3d^9 4f^2 \rightarrow La 3d^9 4f^1$ [42]. Se observa un último pico a aproximadamente 847 eV asociado a un plasmón de $La 3d_{5/2}$ que solapa con un satélite de rayos X debido a la fuente de radiación (Mg).

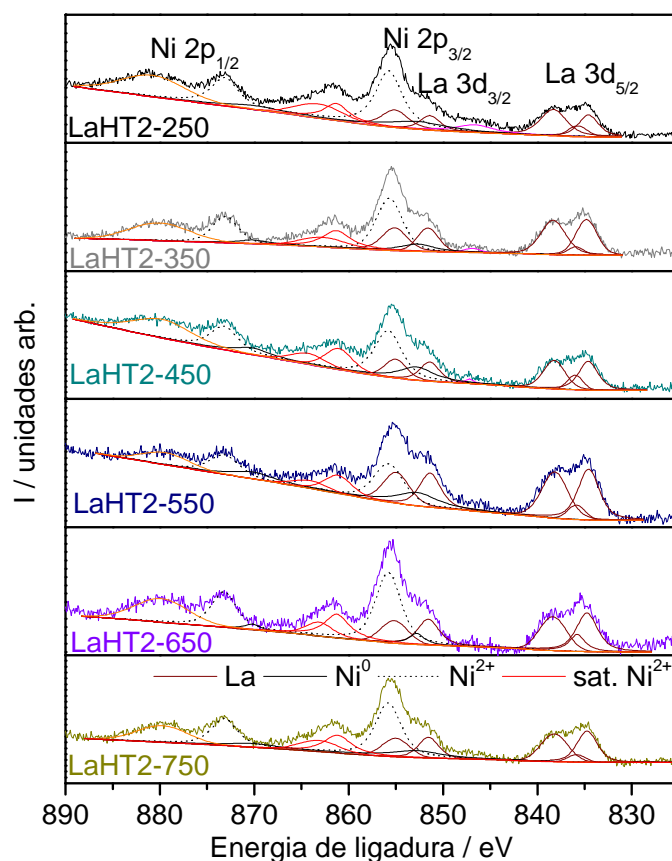


Fig. 5.18. Espectros XPS de La $3d_{5/2}$, La $3d_{3/2}$, Ni $2p_{3/2}$, Ni $2p_{1/2}$.

La Tabla 5.8 resume las energías de ligadura a las que aparecen los picos asociados a lantano. En todos los casos, puede relacionarse con su forma química La_2O_3 (primer pico del doblete: 834,9 eV) [43]. No se observan diferencias significativas entre los catalizadores.

Tabla 5.8. Energías de ligadura de La $3d_{5/2}$ y La $3d_{3/2}$.

Energías de ligadura/ eV	LaHT2-x					
	250	350	450	550	650	750
doblete La $3d_{5/2}$	834,8	835,0	834,9	834,7	835,1	834,8
	838,4	838,6	838,4	838,3	838,8	838,4
<i>shake-up</i> La $3d_{5/2}$	836,5	837,0	836,7	836,4	837,0	836,6
La $3d_{3/2}$	851,6	851,8	851,7	851,5	851,9	851,6
	855,2	855,4	855,2	855,1	855,6	855,2

Ni2p. Puede observarse que Ni2p se desdobra en: Ni $2p_{3/2}$ y Ni $2p_{1/2}$ como consecuencia del acoplamiento espín-orbital. Los picos en rojo señalan el *shake-up* asociado a Ni $^{2+}$ y el plasmón de La $^{3+}$ que no pueden diferenciarse entre sí. Debido a la complejidad del espectro, la deconvolución es difícil y se comete un mayor error debido a la cantidad de componente. Por

ello, debe tomarse como una aproximación y nunca con valores exactos que se puedan comparar con los teóricos.

La No existen diferencias significativas entre los catalizadores.

Tabla 5.9 resume las energías de ligadura a las que aparece cada banda de níquel y el porcentaje de Ni⁰ correspondiente a cada catalizador. Las señales de Ni²⁺ aparecen a energías de ligadura superiores a las teóricas para el NiO (Ni2p_{3/2} = 854,5 eV), consecuencia de la cesión de electrones por parte del níquel a magnesio y aluminio, propia de la fase Mg(Ni,Al)O [44]. La señal de Ni⁰ es también ligeramente superior a la teórica (Ni2p_{3/2} = 852,5eV) [45], lo que puede ser debido a la cesión de electrones por parte de níquel hacia lantano [46]. No existen diferencias significativas entre los catalizadores.

Tabla 5.9. Energías de ligadura de Ni2p y % Ni⁰.

Energías de ligadura/ eV	LaHT2-x					
	250	350	450	550	650	750
Ni ⁰ 2p _{3/2}	852,9	852,8	852,9	852,9	852,9	852,8
Ni ²⁺ 2p _{3/2}	855,9	855,8	855,9	855,9	855,9	855,8
Ni ⁰ 2p _{1/2}	870,3	870,2	870,3	870,3	870,3	870,2
Ni ²⁺ 2p _{1/2}	873,3	873,2	873,3	873,3	873,3	873,2
shake-up Ni ²⁺ 2p _{1/2}	881,0	880,2	879,9	879,6	880,0	879,8
% Ni ⁰	24	14	11	6	8	8

En todos los catalizadores el contenido de Ni⁰ superficial es bajo, siendo menor cuanto menor es la temperatura de calcinación, lo que indica una disminución de la reducibilidad, tal como mostraron los resultados de TPR-MS (apartado 5.10).

Mg2p y Al2s. No se observan diferencias entre los espectros Mg 2p y Al 2s de cada uno de los catalizadores (Fig. 5.19).

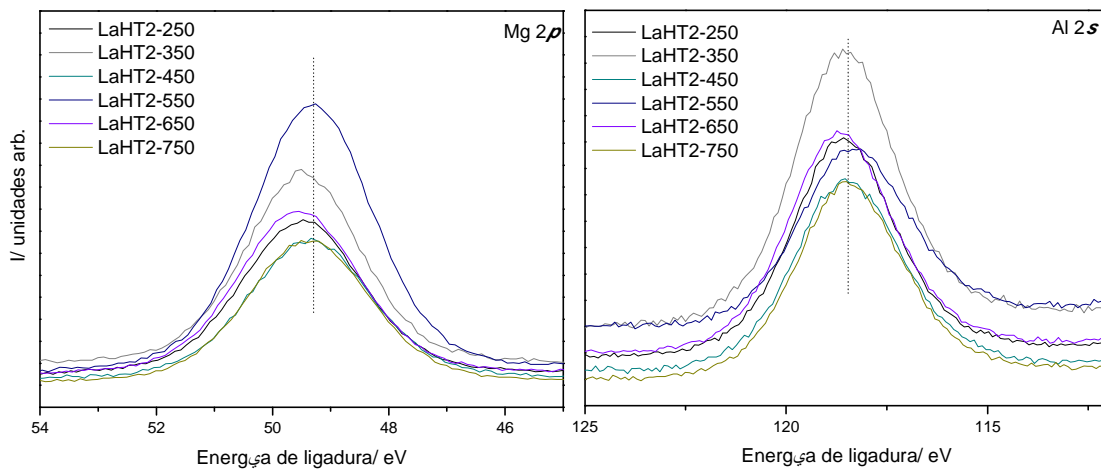


Fig. 5.19. Espectros XPS de Mg 2p y Al 2s.

Las energías de ligadura de Mg^{2+} y Al^{3+} (Tabla 5.10) son inferiores a las de MgO puro (50,1 eV) [47] y Al_2O_3 puro (119,4 eV) [45], lo que indica que existe una transferencia electrónica de níquel hacia aluminio y magnesio [44].

Tabla 5.10. Energías de ligadura de $Mg\ 2p$ y $Al\ 2s$.

Energías de ligadura/ eV	LaHT2-x					
	250	350	450	550	650	750
$Mg\ 2p$	49,5	49,5	49,4	49,3	49,6	49,4
$Al\ 2s$	118,6	118,5	118,5	118,3	118,6	118,4

Los espectros XPS de $O\ 1s$ (Fig. 5.20) presentan dos picos, uno relativo a O^{2-} (~530 eV) y otro correspondiente a OH^- y CO_3^{2-} (~531 eV) [48]. El pico correspondiente a O^{2-} sirve como medida de la basicidad superficial; el desplazamiento a energías de ligadura inferiores implica una mayor basicidad [49].

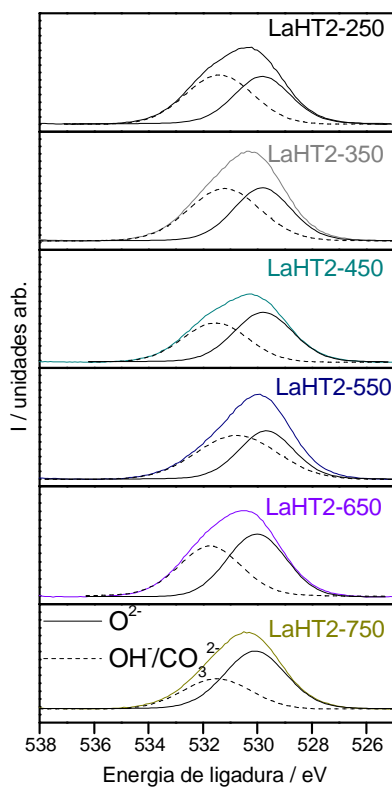


Fig. 5.20. Espectros XPS de $O\ 1s$.

No se observan diferencias significativas entre las energías de ligadura de O^{2-} de los diferentes catalizadores (Tabla 5.11), lo que indica una basicidad similar, confirmando los datos obtenidos a partir de la reacción de Knoevenagel (apartado 4.3.7).

Tabla 5.11. Energías de ligadura de O 1s.

Energías de ligadura/ eV	LaHT2-x					
	250	350	450	550	650	750
O 1s (O^{2-})	530,0	530,0	529,9	529,8	530,2	529,9
O 1s (HO/CO_3^{2-})	531,6	531,4	531,7	530,9	531,9	531,0

La Tabla 5.12 muestra la comparación entre la composición molar superficial y bulk (ICP-MS). Todos los resultados están normalizados respecto a magnesio.

Tabla 5.12. Composición molar superficial y bulk.

Catalizadores	XPS				ICP-MS			
	Ni	La	Mg	Al	Ni	La	Mg	Al
LaHT2-250	0,08	0,01	1,00	0,8	0,05	0,01	1,00	0,6
LaHT2-350	0,05	0,01	1,00	0,8	0,05	0,01	1,00	0,6
LaHT2-450	0,06	0,02	1,00	0,8	0,05	0,01	1,00	0,6
LaHT2-550	0,05	0,02	1,00	0,8	0,05	0,01	1,00	0,6
LaHT2-650	0,04	0,01	1,00	0,8	0,05	0,01	1,00	0,6
LaHT2-750	0,05	0,01	1,00	0,8	0,05	0,01	1,00	0,6

En todos los casos la superficie está enriquecida en aluminio, tal como observaron otros autores [45,50]. En LaHT2-450 y LaHT2-550 se observa también enriquecimiento en lantano. Que no se observe enriquecimiento superficial de lantano en todos los catalizadores puede deberse al mayor error cometido en la estimación de la contribución de La, puesto que el error en el parámetro de Wagner de este elemento es mayor [51]. El contenido superficial de Ni es similar al del bulk, salvo para el catalizador LaHT2-250, donde existe enriquecimiento superficial, debido probablemente a que todavía no se ha formado el óxido mixto, tal como se observó en el apartado 5.2.

Tras el análisis por espectroscopía XPS se puede concluir que:

- La reducción del Ni^{2+} es parcial.
- Se confirma la formación del óxido mixto $Mg(Ni,Al)O$ debido a la modificación de las energías de ligadura de los elementos constituyentes.
- Todos los catalizadores presentan enriquecimiento superficial en aluminio. El catalizador LaHT2-250 tiene su superficie enriquecida en níquel, debido probablemente a que no se ha formado todavía el óxido mixto. No se observa enriquecimiento en lantano, salvo en los catalizadores LaHT2-450 y LaHT2-550, lo que puede ser debido al mayor error cometido en su estimación.

5.12 Quimisorción de H₂

A partir de las medidas de quimisorción de H₂ se ha determinado el número de átomos activos por gramo de catalizador y la superficie metálica activa en reacción, de acuerdo al apartado 2.2.12. No ha podido determinarse el grado de dispersión ni el área metálica activa en reacción, ya que no se ha podido cuantificar el contenido total de Ni⁰.

El catalizador LaHT2-250 es el que menos cantidad de H₂ quimisorbió, a pesar de ser el único en el que se observaba enriquecimiento superficial de este elemento. Esto indica que el tamaño de partícula en este catalizador es mayor.

Conforme aumenta la temperatura de calcinación, aumenta la cantidad de H₂ quimisorbido. Es decir, o bien el aumento de la temperatura provoca un aumento de la reducibilidad (hecho descartado por los resultados del TPR-MS) o existe una migración de níquel hacia la superficie, o se favorece la formación de partículas de menor tamaño. Puesto que el aumento de la temperatura de calcinación conlleva un fortalecimiento de la interacción entre la fase Mg(Ni,Al)O (apartados 5.2 y 5.10), parece que la última opción es la más plausible.

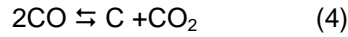
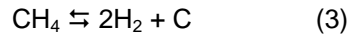
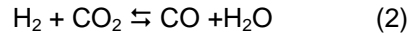
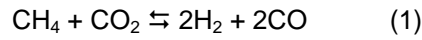
Tabla 5.13. Resultados de quimisorción de H₂.

Catalizadores	H ₂ quimisorbido (mL·g _{cat} ⁻¹)	Centros activos superficiales (10 ⁸ ·at Ni·g _{cat} ⁻¹)	Superficie metálica (m ² ·g _{cat} ⁻¹)
LaHT2-250	0,02	1,08	0,07
LaHT2-350	0,03	1,73	0,11
LaHT2-450	0,09	4,65	0,30
LaHT2-550	0,06	2,43	0,16
LaHT2-650	0,13	7,02	0,45
LaHT2-750	0,16	8,34	0,54

5.13 Ensayos catalíticos

Con el fin de comparar la actividad y estabilidad de los catalizadores, se realizaron ensayos catalíticos de reformado seco de metano de 50 h de duración según las condiciones descritas en el apartado 2.3.2.1. Como ya se detalló anteriormente (apartado 5.10), todos los catalizadores se redujeron a 650 °C, salvo LaHT2-250 y LaHT2-350 (600 °C). Debe recordarse que en todos los casos la reducción de níquel fue parcial, reduciéndose únicamente el níquel superficial o segregado.

La reacción principal objeto de este estudio es la de reacción de reformado seco de metano (1). Sin embargo, existen otras reacciones que pueden participar como son la de *water-gas-shift* inversa (2) o las de formación de carbono (3) y (4).



Las conversiones de CO_2 (X_{CO_2}) son superiores en todos los casos a las de CH_4 (X_{CH_4}) (Fig. 5.21), lo que indica la participación de la reacción de *water-gas-shift* inversa (RWGS) (2) [52].

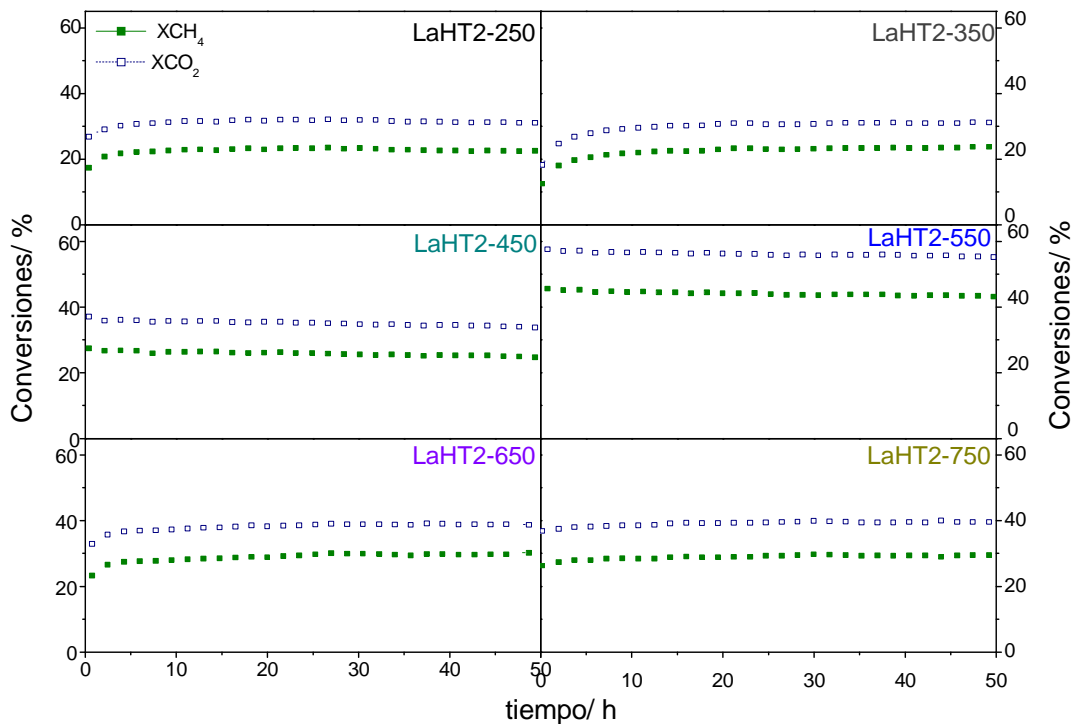


Fig. 5.21. Conversiones de CH_4 y CO_2 en los ensayos catalíticos de reformado seco de metano. Condiciones de reacción: $W/F = 0,8 \text{ mg}\cdot\text{min}\cdot\text{cm}^{-3}$, $\text{CH}_4:\text{CO}_2$ 1:1 y temperatura de reacción = $700 \text{ }^\circ\text{C}$.

En todos los catalizadores salvo en LaHT2-450 y LaHT2-550 se observó un periodo inicial de activación de aproximadamente 5 h. Este hecho puede indicar la tendencia de los catalizadores a estabilizarse superficialmente durante la reacción [53].

Al igual que las conversiones, la actividad medida como la tasa de metano convertida por gramo de catalizador (apartado 2.3.4.4) aumenta con la temperatura de calcinación, presentando un máximo en el catalizador LaHT2-550 (Tabla 5.14). La actividad referida al número de centros activos en superficie (TOF o actividad intrínseca) es también superior en el catalizador LaHT2-550, pero en el resto de catalizadores no sigue la misma tendencia, incluso

disminuye al aumentar la temperatura de calcinación. El periodo inicial de activación parece indicar un aumento en el número de centros activos durante la reacción, que sobreestimaría los valores de TOF y explicaría por qué son tan superiores a los valores típicos publicados en bibliografía (3 y 5 s^{-1}) para la reacción de reformado seco de metano catalizada por níquel [54,55]. El aumento en el número de centros activos durante la reacción puede deberse a la migración de níquel hacia la superficie o la reducción de Ni^{2+} superficial.

Tabla 5.14. Actividades catalíticas y tasas de desactivación de los catalizadores.

Catalizadores	Actividad ($10^{-4} \cdot \text{mol CH}_4 \cdot \text{g}_{\text{cat}}^{-1} \cdot \text{s}^{-1}$)	TOF (s^{-1})	$10^{-3} \cdot$ Tasa de desactivación (k_d) / h^{-1}
LaHT2-250	2,19	122	1
LaHT2-350	2,19	76	-0,9
LaHT2-450	2,48	32	1
LaHT2-550	4,17	103	0,9
LaHT2-650	2,79	24	0,1
LaHT2-750	2,79	20	0

Si atendemos a las tasas de desactivación, éstas fueron en todos los casos muy bajas, lo que muestra la elevada estabilidad obtenida con este sistema catalítico frente a otros catalizadores [44,55,56]. En general, cuanto mayor es la temperatura de calcinación, menor es la desactivación salvo en el catalizador LaHT2-350 donde la conversión siguió creciendo y por ello, la tasa de desactivación aparece negativa.

La distribución de productos obtenida en los ensayos catalíticos muestra la aparición de H_2O (Fig. 5.22) lo que confirma la participación de la reacción de RWGS (2).

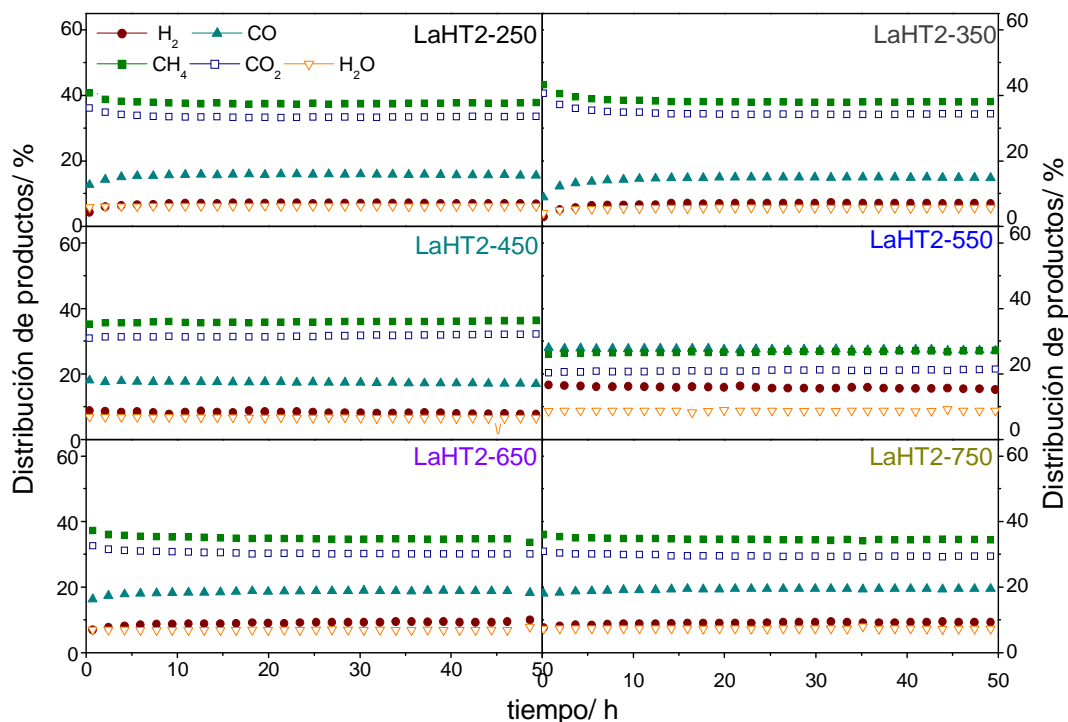


Fig. 5.22. Distribución de productos obtenida en los ensayos catalíticos de reformado seco de metano. Condiciones de reacción: $W/F = 0,8 \text{ mg}\cdot\text{min}\cdot\text{cm}^{-3}$, $\text{CH}_4:\text{CO}_2$ 1:1 y temperatura de reacción = $700 \text{ }^\circ\text{C}$.

Puede observarse que las distribuciones de productos para los catalizadores LaHT2-250 y LaHT2-350; y los catalizadores LaHT2-450 y LaHT2-650 son similares, siendo sus conversiones también semejantes. Esto indica que la participación de la reacción de RWGS en cada par de catalizadores es similar. No se pueden establecer comparaciones entre el resto de catalizadores dado que las distribuciones de productos se encuentran influidas por las conversiones alcanzadas y en los catalizadores LaHT2-550 y LaHT2-750 fueron diferentes.

Las relaciones $X\text{CH}_4/X\text{CO}_2$ e H_2/CO (Fig. 5.23) son inferiores a uno, debido a la participación de la reacción de RWGS, en la que parte del H_2 generado en la reacción de reformado reacciona con CO_2 para dar H_2O y CO . Cuanto menor es la conversión, menores son estas relaciones debido a que hay más CO_2 disponible y por tanto, la reacción RWGS está más favorecida.

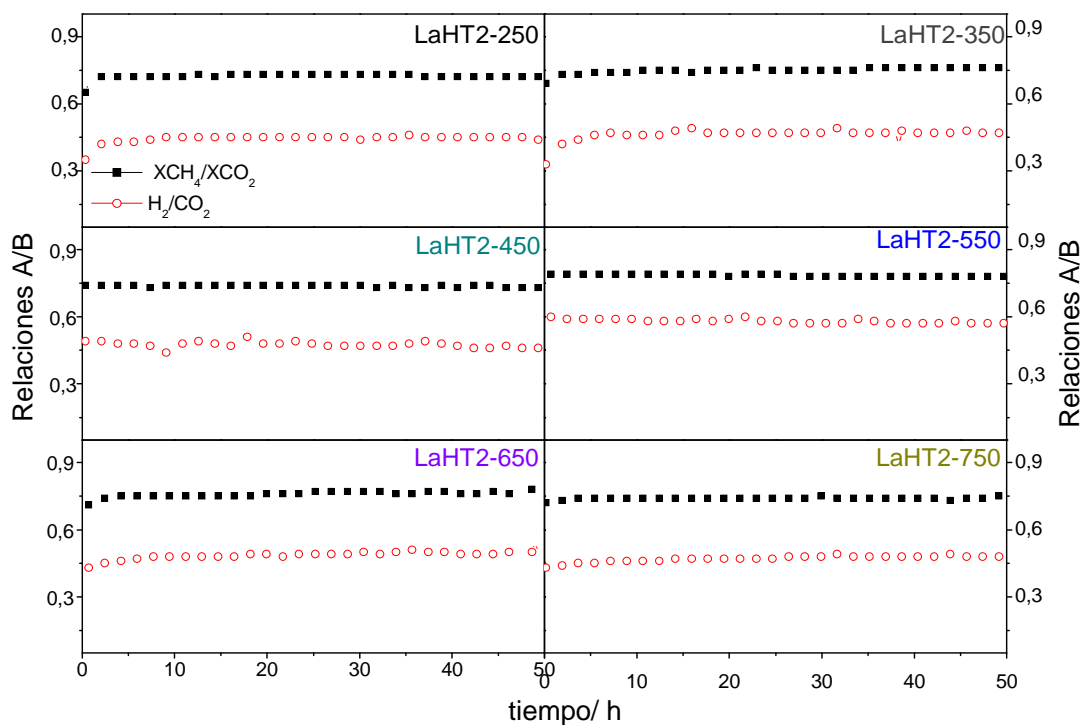


Fig. 5.23. Relaciones X_{CH_4}/X_{CO_2} e H_2/CO_2 obtenidas en los ensayos catalíticos de reformado seco de metano. Condiciones de reacción: $W/F = 0,8 \text{ mg}\cdot\text{min}\cdot\text{cm}^{-3}$, $CH_4:CO_2$ 1:1 y temperatura de reacción = $700 \text{ }^\circ\text{C}$.

Tras los ensayos catalíticos puede concluirse que:

- La actividad medida como mol de CH_4 convertido por masa de catalizador y por hora en reacción aumenta con la temperatura de calcinación, presentando un máximo a $550 \text{ }^\circ\text{C}$. No se puede establecer una tendencia respecto a la actividad intrínseca, debido a que es probable que se hayan creado más centros activos durante la reacción lo que explicaría el periodo inicial de activación.
- El aumento de la temperatura de calcinación provoca un aumento en la estabilidad, siendo notable el bajo grado de desactivación observado incluso en el catalizador menos estable. El catalizador LaHT2-350 mostró un gradual crecimiento de la conversión durante las 50 h en reacción.
- En todos los catalizadores se produce como reacción secundaria la de RWGS.

5.14 Caracterización post-reacción.

Para determinar la posible deposición de carbono durante la reacción, los catalizadores se caracterizaron mediante TPO-MS (Fig. 5.24).

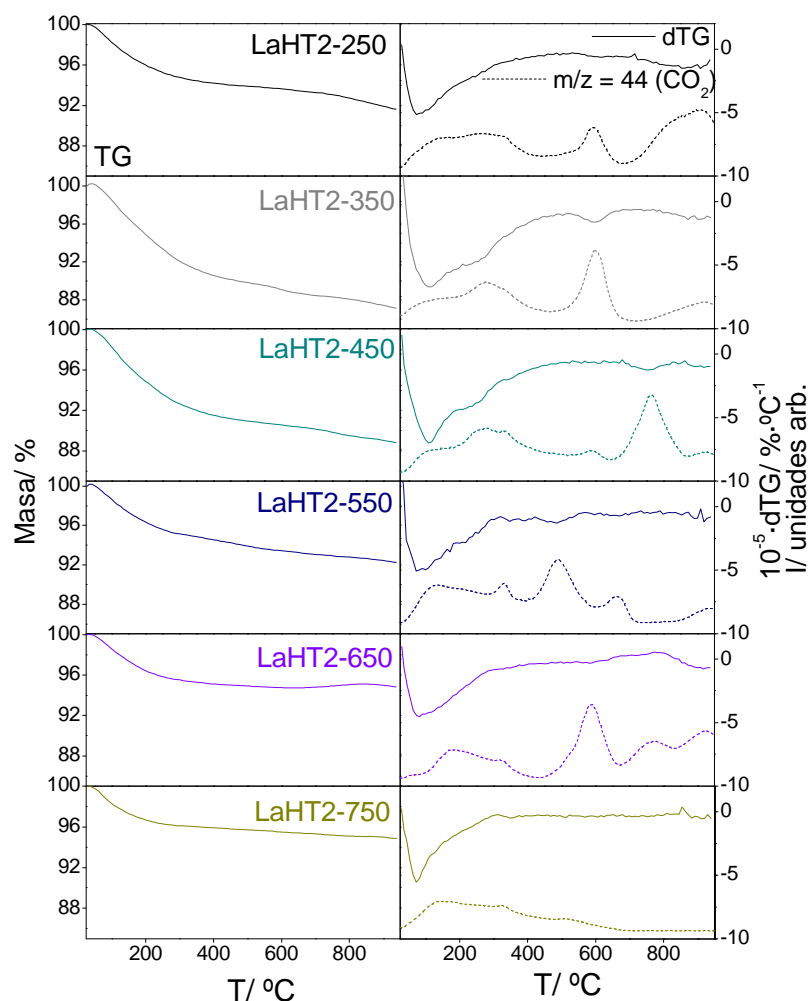


Fig. 5.24. TPO-MS de los catalizadores tras los ensayos catalíticos.

Puede observarse una pérdida de masa inicial debida a la eliminación de H_2O y CO_2 fisisorbido. La señal de MS de CO_2 es muy ancha en todos los casos, lo que parece indicar que engloba también la gasificación de carbono tipo α , es decir, carbono que representa las especies más activas, responsables de la formación del gas de síntesis [57].

En todos los catalizadores excepto en el LaHT2-750, también aparecen señales de CO_2 a temperaturas superiores, sin que pueda establecerse una tendencia hacia las especies que se van formando al aumentar la temperatura de calcinación. Estas diferencias podrían deberse a diferentes localizaciones de los depósitos carbonosos [58].

El TPO-MS de LaHT2-250 y LaHT2-350 es semejante: aparecen dos picos a aproximadamente 600 °C y 900 °C, que podrían atribuirse a C_β y C_γ , respectivamente, de acuerdo con Guo y col.

[57]. Estos dos tipos de carbono catalítico son poco reactivos, requieren de la participación del catalizador para formarse y suelen ser los que provocan su desactivación al acumularse sobre la fase activa [57]. El catalizador LaHT2-350 presenta mayor proporción de C_{β} , mientras que LaHT2-250 presenta una mayor cantidad de C_{γ} . En el catalizador LaHT2-250 se observó una mayor desactivación respecto al resto de la serie, mientras que el catalizador LaHT2-350 no se desactivó. Este hecho podría indicar que el C_{γ} es el responsable de la desactivación.

En el catalizador LaHT2-450, que también presentó mayor desactivación, se detectaron ambas especies de carbono, siendo la contribución de C_{γ} mucho mayor. La temperatura de gasificación de esta especie fue inferior a la de LaHT2-250. La gasificación de carbono en LaHT2-550 se produce a menores temperaturas (500 y 650 °C), lo que indica una mayor reactividad. Aunque el pico de 500 °C podría indicar la presencia de carburo de níquel [59], es poco probable, ya que su presencia provocaría la rápida desactivación del catalizador, por lo que ambos picos podrían clasificarse como C_{β} ocupando diferentes localizaciones lo que haría que unos depósitos se gasificasen antes que otros. Finalmente, también existe una menor contribución de C_{γ} .

El catalizador LaHT2-650 presenta un primer pico de gasificación a aproximadamente 600 °C (C_{β}) y dos picos solapados a mayores temperaturas que podrían corresponderse con C_{γ} .

Como ya se comentó en el capítulo anterior (apartado 4.14) no se detectó deposición de carbono sobre el catalizador LaHT2-750.

La Tabla 5.15 recoge las tasas de carbono depositado calculadas de acuerdo al apartado 2.3.4.6. Como tendencia general, puede observarse que el aumento de la temperatura de calcinación conduce a una mayor resistencia a deposición de carbono.

Tabla 5.15. Tasas de formación de carbono.

Catalizador	Tasa de formación de carbono ($g_C \cdot g_{cat}^{-1} \cdot h^{-1}$)
LaHT2-250	0,05
LaHT2-350	0,06
LaHT2-450	0,04
LaHT2-550	0,03
LaHT2-650	0,01
LaHT2-750	0

Los catalizadores LaHT2-250 y LaHT2-350 son los que muestran mayores tasas de formación de carbono. LaHT2-250 fue el que mayor desactivación mostró, lo que concuerda con estos resultados. Sin embargo, LaHT2-350 no mostró signos de desactivación, a pesar de que se detectaron las especies menos reactivas de carbono. Este hecho podría explicarse por la formación de filamentos de carbono que crecen manteniendo la partícula de níquel en su extremo superior, por lo que sigue siendo activo catalíticamente [60]. Este tipo de carbono es

absolutamente indeseable porque provoca expansión del lecho catalítico y por tanto, problemas de operación. Además, la pérdida de contacto de las con partículas de níquel el soporte hace imposible su regeneración [61].

Para determinar la morfología del carbono depositado, los catalizadores post-reacción se caracterizaron mediante microscopía SEM-EDX (Fig. 5.25).

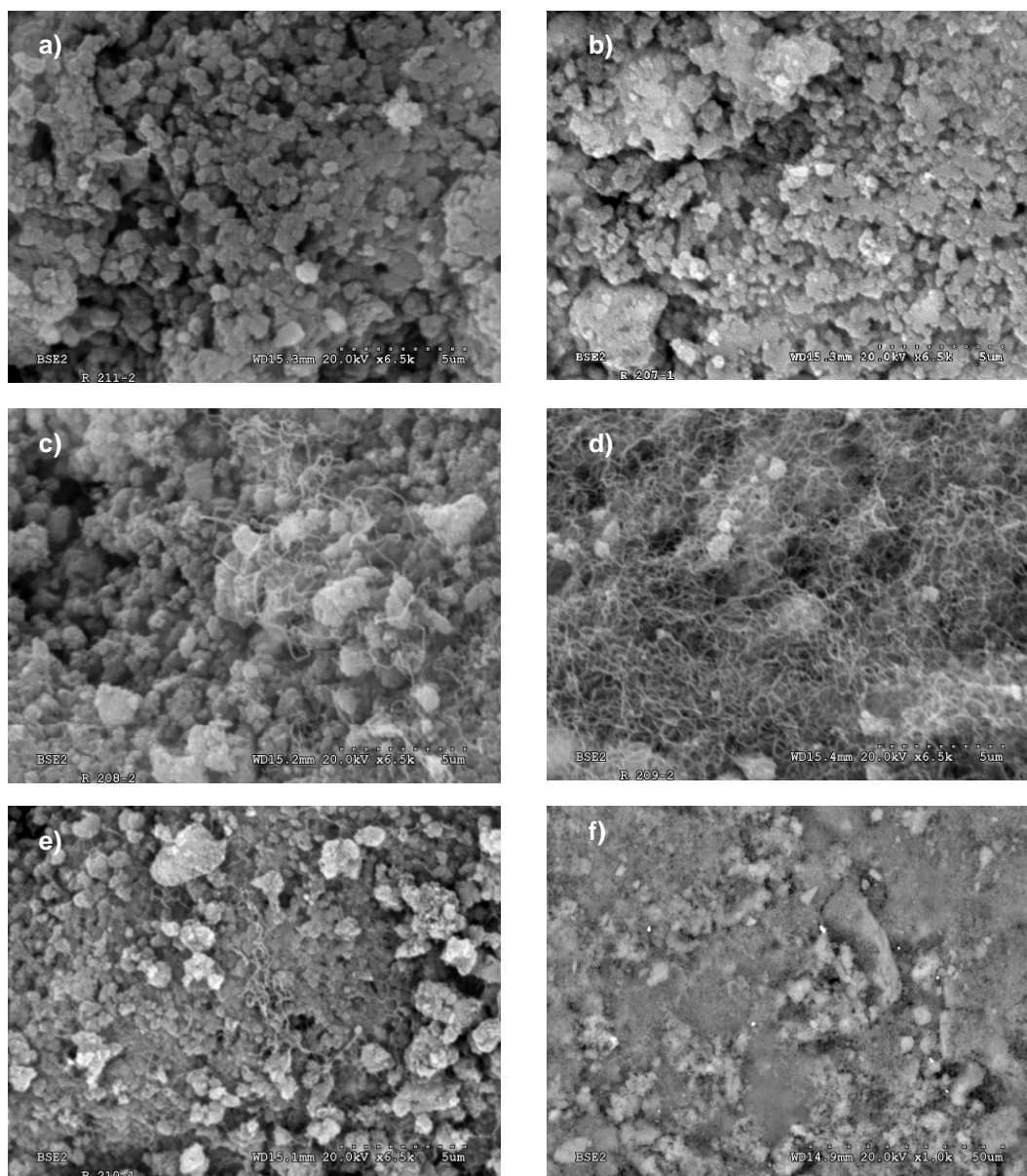
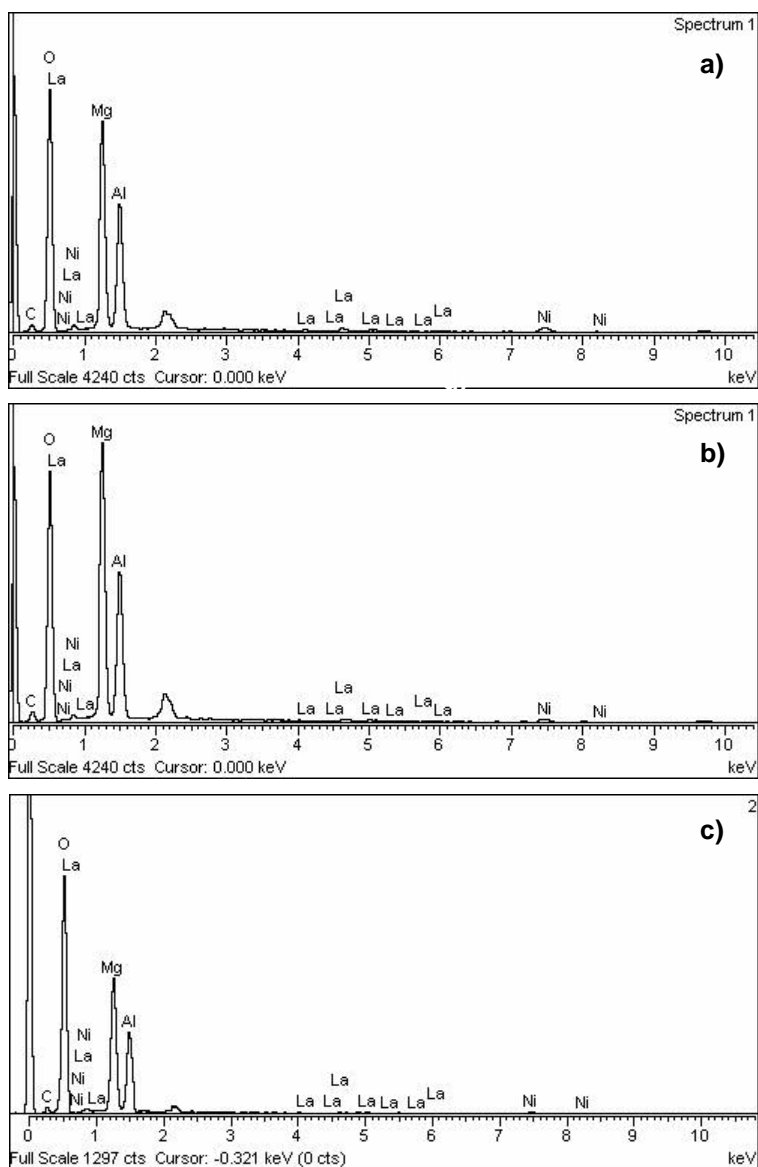


Fig. 5.25. Imágenes SEM de los catalizadores: a) LaHT2-250, b) LaHT2-350, c) LaHT2-450, d) LaHT2-550, e) LaHT2-650 y f) LaHT2-750 tras los ensayos catalíticos.

Las imágenes recogidas en las Fig. 5.25f no pudo realizarse a 6500 aumentos por ser de muy mala calidad. Sin embargo, se observó que la morfología del catalizador no había cambiado durante la reacción y no se detectó carbono, lo que concuerda con el resultado obtenido por TPO-MS.

Sólo se observó carbono en los catalizadores LaHT2-450, LaHT2-550 y LaHT2-650, siendo más abundante en el LaHT2-550. En los tres casos, el carbono es de aspecto filamentososo. Es destacable que, a pesar de que LaHT2-350 y LaHT2-250 fueron los que presentaron mayores tasas de formación de carbono, no se observó su presencia en las imágenes SEM. Algunos autores han reportado la dificultad de ver sus depósitos carbonosos debido al pequeños diámetro de sus nanofibras [62].

La composición superficial de los catalizadores tras la reacción se estudió mediante análisis químico por EDX (Fig. 5.26).



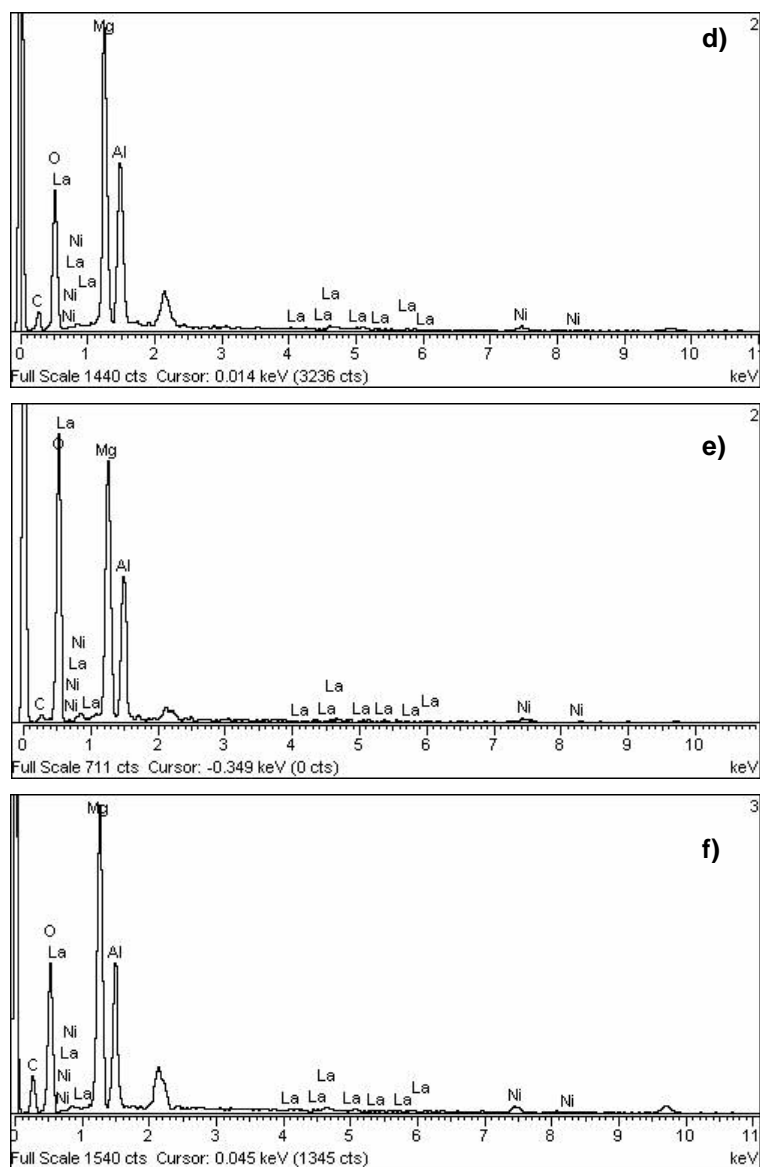


Fig. 5.26. Análisis químico realizado por espectroscopía EDX de los catalizadores: a) LaHT2-250, b) LaHT2-350, c) LaHT2-450, d) LaHT2-550, e) LaHT2-650 y f) LaHT2-750.

La Tabla 5.16 resume las composiciones molares referidas al contenido en oxígeno por ser el elemento mayoritario. Puede observarse un ligero aumento en la cantidad de carbono detectada en LaHT2-250, LaHT2-350 y LaHT2-550 después de la reacción. Salvo en los catalizadores LaHT2-650 y LaHT2-750, tras la reacción se observa una mayor cantidad de níquel, lo que confirmaría la migración de Ni desde el bulk a la superficie.

Tabla 5.16. Composiciones molares obtenidas mediante EDX e ICP-MS.

Catalizadores	Fresco					Post-reacción				
	Ni	La	Mg	Al	C	Ni	La	Mg	Al	C
LaHT2-250	0,01	0,002	0,2	0,1	0,2	0,03	0,002	0,3	0,1	0,4
LaHT2-350	0,004	0,001	0,2	0,1	0,2	0,02	0,001	0,2	0,1	0,5
LaHT2-450	0,01	0,003	0,2	0,1	0,3	0,02	0,003	0,3	0,2	0,3
LaHT2-550	0,01	0,003	0,2	0,1	0,6	0,02	0,003	0,2	0,1	0,8
LaHT2-650	0,01	0,003	0,3	0,2	0,5	0,01	0,003	0,3	0,2	0,5
LaHT2-750	0,01	0,003	0,3	0,2	0,4	0,01	0,003	0,3	0,2	0,3

El mayor contenido en carbono puede indicar la deposición de carbono o a la presencia de CO₂ quimisorbido. Para poder determinar la naturaleza del carbono detectado por TPO-MS y EDX los catalizadores LaHT2-250 y LaHT2-350 post-reacción se caracterizaron mediante espectroscopía Raman, de acuerdo al apartado 2.2.13 (Fig. 5.27), y se compararon con LaHT2-550 en el que sí se había depositado carbono.

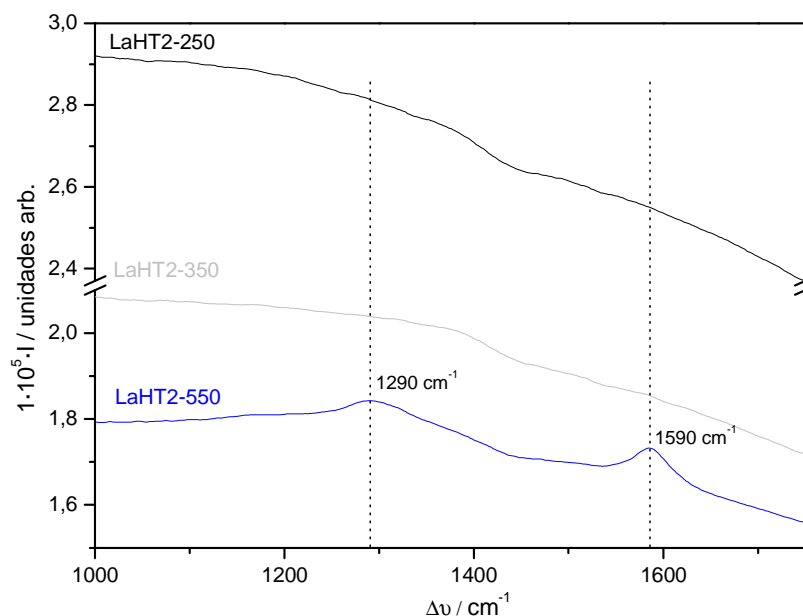


Fig. 5.27. Espectroscopía Raman de los catalizadores LaHT2-250, LaHT2-350 y LaHT2-550.

Únicamente en el catalizador LaHT2-550 se observan dos bandas: 1590 y 1290 cm⁻¹ que pueden adscribirse a carbono. La primera banda es conocida como G (*graphite*) y se relaciona con la vibración por elongación de los enlaces carbono-carbono en un mismo plano (simetría E_{2g}). La segunda banda es conocida como D (*disorder*) y se relaciona con la simetría A_{1g} [63,64]. En los catalizadores LaHT2-250 y LaHT2-350, no se observan dichas bandas, pero podría deberse a su enmascaramiento por el proceso de fluorescencia. Por tanto, no se puede establecer la naturaleza del CO₂ detectado en los catalizadores LaHT2-250 y LaHT2-350 mediante TPO-MS y EDX.

Finalmente, se recurrió a la espectroscopía XPS. Las señales analizadas fueron C1s, La3d_{5/2}, La3d_{3/2}, Ni2p_{3/2}, Ni2p_{1/2}, Mg2p, Al2s y O1s.

C1s. Si se comparan los espectros de los catalizadores post-reacción con los de los catalizadores reducidos (Fig. 5.28) se observa la aparición de nuevos picos. En el catalizador LaHT2-250 (Fig. 5.28a) se observa que el pico principal (ajustado a 284,6 eV para compensar el efecto de carga) presenta mayor intensidad, por lo que no puede ser carbono gráfico que proviene sólo de contaminación. También se observan los picos correspondientes a los aniones carbonato (287 y 289 eV) [65,66,67], lo que confirma la presencia de CO₂ quimisorbido. Sin embargo, aparece un pico a 280,7 eV que puede relacionarse con nanofibras de carbono (CNFs) [40]. Estas especies presentan una energía de ligadura inferior a la del carbono gráfico debido a que presentan un efecto de carga diferencial al no existir contacto físico entre la superficie y las fibras de carbono [68].

En el catalizador LaHT2-350 (Fig. 5.28b) se observa también una mayor intensidad en el pico principal por lo que también se puede relacionar con la suma del carbono que proviene de contaminación y con carbono gráfico. También se observan los picos correspondientes a los aniones carbonato (287 y 289 eV) y dos picos a 279,6 y 281,4 eV, que se relacionan con CNFs y carbono filamentososo, respectivamente [40,68].

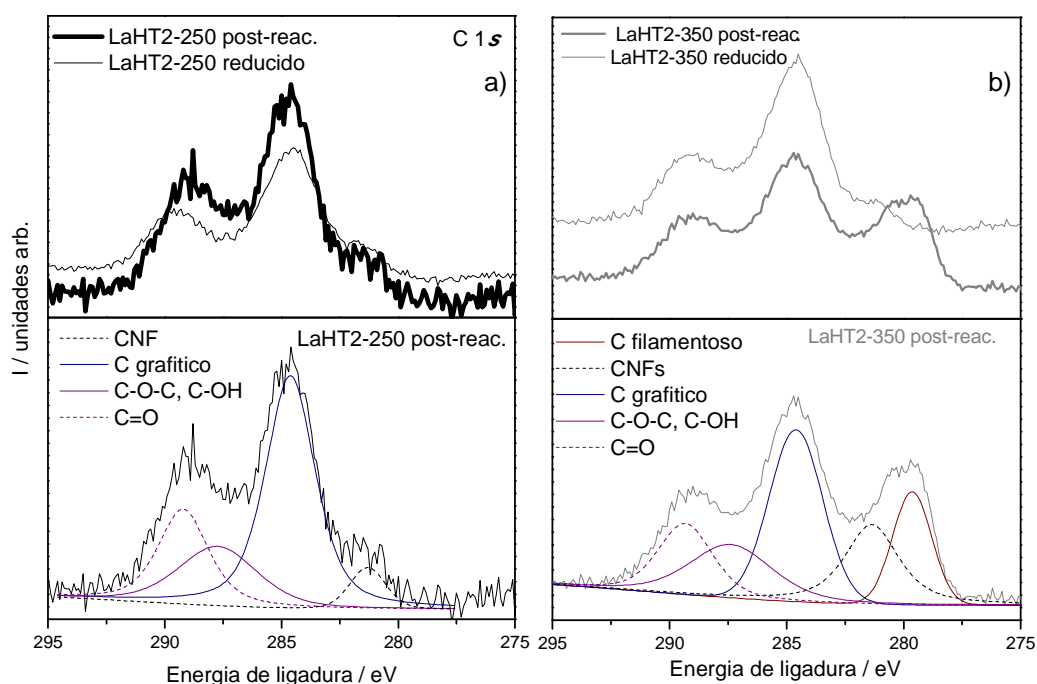


Fig. 5.28. Espectros XPS de C 1s de los catalizadores LaHT2-250 y LaHT2-350 post-reacción.

Por tanto, se puede concluir que en ambos catalizadores se ha depositado carbono durante la reacción.

O1s. Mientras que en el catalizador LaHT2-250 no se observa desplazamiento en la banda O 1s (Fig. 5.29), en el catalizador LaHT2-350 sí se detecta un desplazamiento hacia energías de ligadura superiores.

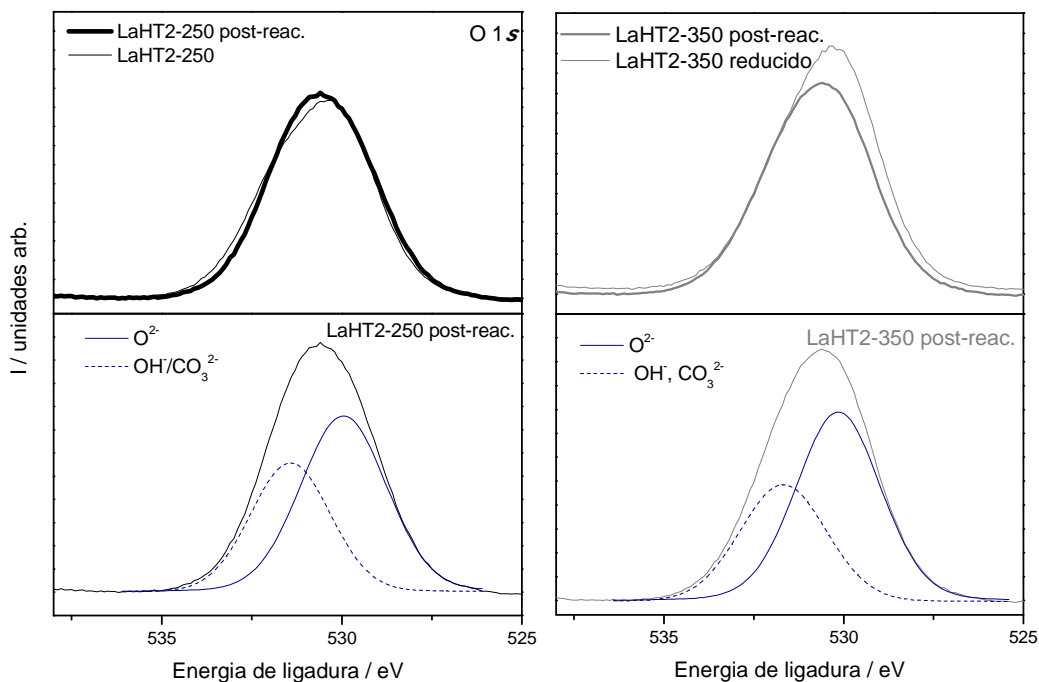


Fig. 5.29. Espectros XPS de O 1s para los catalizadores LaHT2-250 y LaHT2-350 post-reacción.

Si se deconvoluciona el espectro de cada catalizador post-reacción aparecen dos picos, uno debido a O^{2-} presente en la red (~ 530 eV) y otro a oxígeno formando parte de los carbonatos y de los grupos hidroxilo (~ 531 eV), al igual que en el catalizador reducido. En LaHT2-350 post-reacción se observa un desplazamiento de ambos picos a mayores energías de ligadura (Tabla 5.17). El desplazamiento del pico relativo a O^{2-} hacia energías de ligadura superiores, indicaría una menor basicidad superficial mientras que el desplazamiento del pico relativo a HO/CO_3^{2-} indica probablemente una mayor interacción de los aniones carbonato con el soporte.

Tabla 5.17. Energías de ligadura de O 1s de los catalizadores LaHT2-250 y LaHT2-350 antes y después de reacción.

Energías de ligadura/ eV	LaHT2-250		LaHT2-350	
	reducido	post-reac.	reducido	post-reac.
O 1s (O^{2-})	529,8	530,0	529,8	530,1
O 1s (HO/CO_3^{2-})	531,4	531,4	531,2	531,7

Ni2p y La3d. En ambos catalizadores se observa una mayor asimetría en los picos Ni $2p_{3/2}$ y La $3d_{3/2}$ tras la reacción (Fig. 5.30).

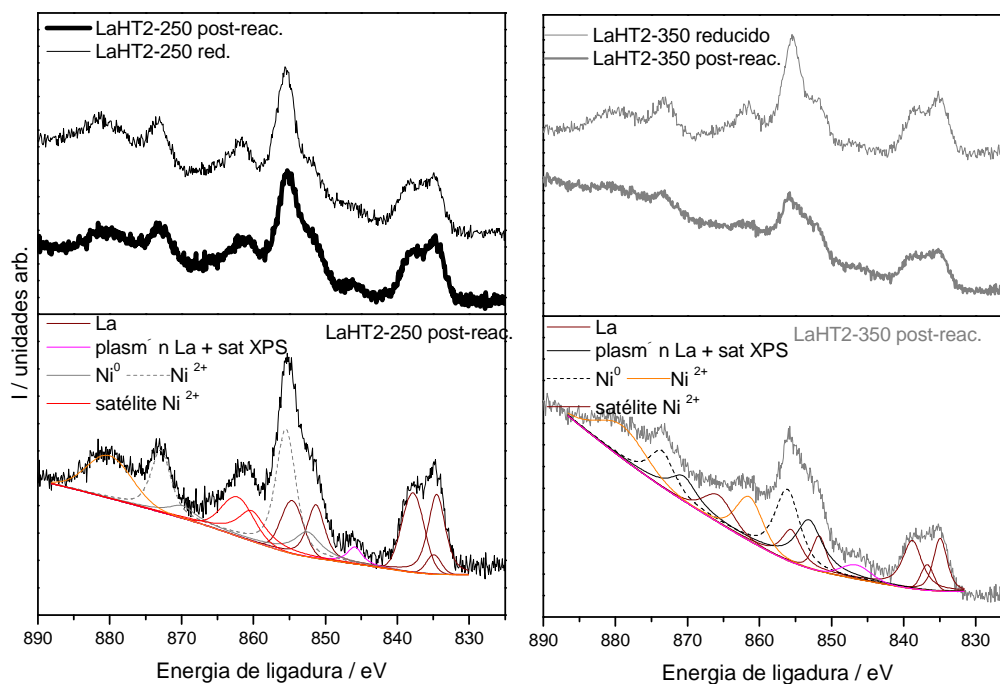


Fig. 5.30. Espectros XPS de La $3d_{5/2}$, La $3d_{3/2}$, Ni $2p_{3/2}$, Ni $2p_{1/2}$ de los catalizadores LaHT2-250 y LaHT2-350 reducidos y post-reacción.

El porcentaje de Ni⁰ aumenta en ambos catalizadores tras la reacción (Tabla 5.18), hecho que podría indicar que durante la reacción se reduce parte del Ni²⁺ superficial conduciendo a la formación de nuevos centros activos que hacen que la medida inicial de centros activos por gramo no sea aplicable en la determinación del TOF.

Tabla 5.18. Energías de ligadura de La $3d$ y Ni $2p$ y %Ni⁰ de los catalizadores LaHT2-250 y LaHT2-350 antes y después de reacción.

Energías de ligadura/ eV	LaHT2-250		LaHT2-350	
	reducido	post-reac.	reducido	post-reac.
doblete La $3d_{5/2}$	834,6	834,9	835,0	834,9
	838,3	838,2	838,4	838,8
Ni ⁰ $2p_{1/2}$	870,1	870,3	870,0	870,5
Ni ²⁺ $2p_{1/2}$	873,1	873,3	873,0	873,5
<i>shake-up</i> Ni ²⁺ $2p_{1/2}$	880,8	880,5	880,0	879,7
% Ni ⁰	24	30	14	38

La Fig. 5.31 muestra los espectros de Mg $2p$ y Al $2s$ de los catalizadores LaHT2-250 y LaHT2-350 antes y después de reacción. Puede observarse un desplazamiento de ambos picos hacia mayores energías de ligadura (Tabla 5.19) en el catalizador LaHT2-250 tras la reacción. Este desplazamiento indica un debilitamiento de la fase Mg(Ni,Al)O.

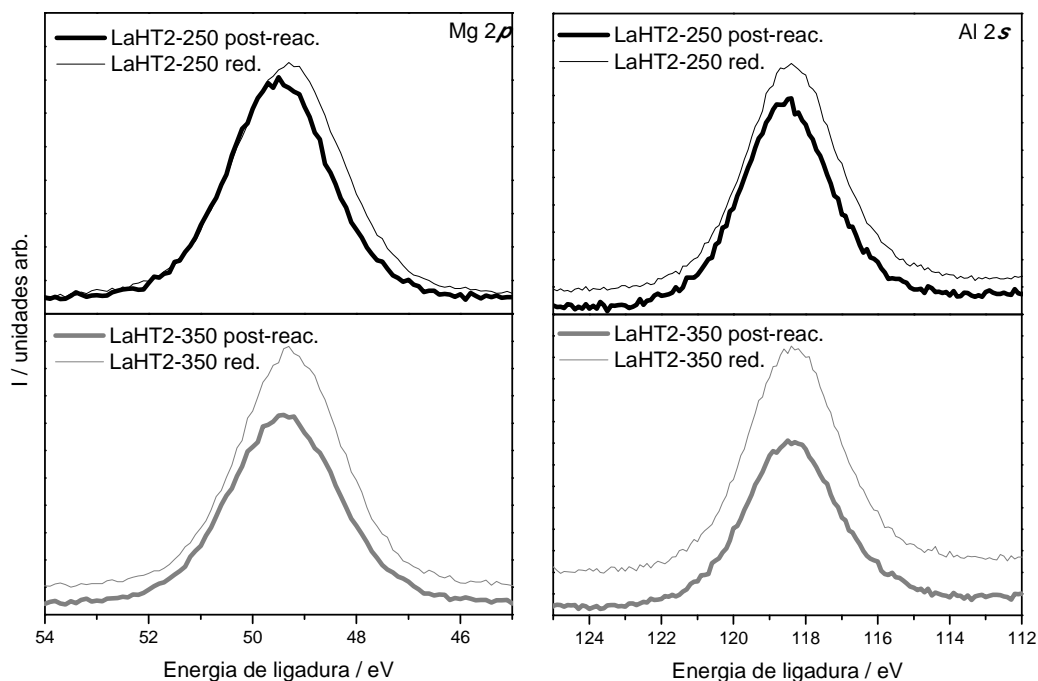


Fig. 5.31. Espectros XPS de Mg 2p y Al 2s de los catalizadores LaHT2-250 y LaHT2-350 antes y después de los ensayos catalíticos.

Tabla 5.19. Energías de ligadura de Mg 2s y Al 2s de los catalizadores LaHT2-250 y LaHT2-350 antes y después de reacción.

Energías de ligadura/ eV	LaHT2-250		LaHT2-350	
	reducido	post-reac.	reducido	post-reac.
Mg 2p	49,3	49,0	49,3	49,4
Al 2s	118,4	118,0	118,3	118,4

Si se compara la composición superficial de ambos catalizadores antes y después de reacción (Tabla 5.20) no se observan diferencias relevantes; es decir, aunque en superficie existe una mayor cantidad de Ni⁰, ésta es debida a la reducción de Ni²⁺ superficial y no a su migración desde el bulk.

Tabla 5.20. Composición molar superficial de los catalizadores LaHT2-250 y LaHT2-350 antes y después de la reacción.

Catalizadores	Composición superficial molar							
	Antes de reacción				Después de reacción			
	Ni	La	Mg	Al	Ni	La	Mg	Al
LaHT2-250	0,09	0,02	1,00	0,8	0,08	0,02	1,00	0,8
LaHT2-350	0,05	0,01	1,00	0,8	0,05	0,01	1,00	0,8

Tras la caracterización post-reacción puede concluirse que:

- El aumento de la temperatura de calcinación aumenta la resistencia del catalizador a la deposición de carbono.

- En todos los catalizadores se depositó carbono catalítico (carbono que requiere del catalizador para formarse y que suele conducir a la desactivación del mismo), salvo en el catalizador LaHT2-750.
- La caracterización por TPO-MS y espectroscopía XPS puso de manifiesto la deposición de carbono e los catalizadores LaHT2-250 y LaHT2-350 que no se detectó en microscopía SEM-EDX ni por espectroscopía Raman.

5.15 Resumen y conclusiones

La calcinación de los precursores provoca inicialmente la pérdida de agua interlamina y de algunos grupos hidroxilo unidos a aluminio lo que provoca una disminución en su coordinación. Esta estructura, presente en el catalizador LaHT2-250, consiste en un intermedio deshidratado. El aumento de la temperatura provoca la dehidroxilación y decarbonatación paulatina, conduciendo a la formación del óxido mixto $\text{Mg}(\text{Ni},\text{Al})\text{O}$. Dentro de esta fase (red cúbica con los átomos en entorno octaédrico), existen también cluster Mg-Al tipo espinela dispersos a lo largo de la red que explicarían la presencia de Al^{3+} en coordinación tetraédrica. La presencia de este metal provoca un exceso de carga positiva que se compensa por la creación de vacantes catiónicas. El enriquecimiento superficial de aluminio podría indicar una migración de los cluster junto los defectos a la superficie. Conforme aumenta la temperatura de calcinación aumenta el parámetro de red y disminuye la proporción de aluminio en coordinación tetraédrica, aproximándose al de MgO puro, lo que indica una menor distorsión de la estructura por una menor presencia de los cluster Mg-Al tipo espinela. Este aumento de temperatura provoca una disminución en la reducibilidad de los catalizadores debido posiblemente a una mayor interacción en el óxido mixto que coincide con la disminución de los cluster Mg-Al tipo espinela. En el catalizador LaHT2-750 disminuye ligeramente la temperatura de reducción del Ni^{2+} presente en el óxido mixto, aumentando la proporción de Al_{Td} lo que parece indicar una relación entre ambos; la presencia de un mayor número de cluster favorece la reducción de Ni^{2+} presente en el óxido mixto. La reducibilidad del Ni^{2+} superficial también disminuye con el aumento de temperatura, indicando una mayor interacción de esta especie con el soporte.

El La^{3+} no está incorporado a la estructura, ya que no se observaron modificados del parámetro de red. El caracterización por espectroscopía de XPS estableció que se encuentra en forma de La_2O_3 y, a pesar, de que no existen evidencias experimentales que lo corroboren probablemente se encuentra depositado superficialmente.

Todos los sólidos son mesoporosos presentando una elevada área superficial que favorece el proceso catalítico, y son básicos lo que favorece la quimisorción de CO_2 sobre el soporte, mejorando así la actividad catalítica y la gasificación del carbono depositado.

Como tendencia general, el aumento en la temperatura de calcinación provoca un aumento en la actividad y en la estabilidad de los catalizadores, debido a la mayor resistencia a la deposición de carbono.

A pesar de que se detectaron depósitos carbonos en todos los catalizadores, excepto en el catalizador LaHT2-750, la desactivación de los catalizadores fue muy baja, debido a que los filamentos crecieron, probablemente, manteniendo el centro activo libre para catalizar la reacción de reformado seco de metano. Cuando los filamentos exceden un determinado tamaño, se rompen, pudiendo cubrir otros centros activos y rompiendo la partícula catalítica.

Dado que la temperatura de 750 °C permitió la obtención de un catalizador activo y muy estable en reacción, se estableció ésta como temperatura más adecuada de calcinación.

REFERENCIAS BIBLIOGRÁFICAS

- 1 LUCREDIO, A.F., FILHO, G.T., ASSAF, E.M., Co/Mg/Al hydrotalcite-type precursor, promoted with La and Ce, studied by XPS and applied to methane steam reforming reactions. *Appl. Surf. Sci.* Vol. 255, 2009, pp: 5851-5856.
- 2 DAZA, C.E., GALLEGRO, J., MORENO, J.A., MONDRAGÓN, F., MORENO, S., MOLINA, R., CO₂ reforming of methane over Ni/Mg/Al/Ce mixed oxides, *Catal. Today* Vol. 133-135, 2008, pp: 357-366.
- 3 OLAFSEN, A., DANIEL, C., SCHUURMAN, Y., RABERG, L.B., OLSBYEC, U., MIRODATOS, C. Light alkanes CO₂ reforming to synthesis gas over Ni based catalysts, *Catal. Today*, Vol. 115, 2006, pp: 179-185
- 4 PEREZ-LOPEZ, O.W., SENGER, A., MARCILIO, N.R., LANSARIN, M. A., Effect of composition and thermal pretreatment on properties of Ni–Mg–Al catalysts for CO₂ reforming of methane, *Appl. Catal. A*. Vol. 303, 2006, pp: 234-244.
- 5 ARENA, F., FRUSTERI, F., PARMALIANA, A., PLYSANOVA, L., SHMAKOV, A.N., Effect of calcination on the structure of Ni/MgO catalyst: An X-ray diffraction study. *J. Chem. Soc. Faraday Trans.* Vol. 92, 1996, pp: 469-471.
- 6 SATO, T., WAKAHAYASHI, T., SHIMADA, M., Adsorption of various anions by magnesium aluminium oxide (Mg_{0.7}Al_{0.3}O_{1.15}). *Ind. Eng. Chem. Prod. Res. Dev.* Vol. 25, 1986, pp: 89-92.
- 7 CARROL, J.C.G., CORISH, J., HENDERSON, B., MACKRODT, W.C., Theoretical study of the defect distribution of trivalent cation impurities. *J. Mater. Sci.* Vol. 23, 1988, pp: 2824-2836.
- 8 CORMA, A., FORNÉS, V., REY, F., Hydrotalcites as Base Catalysts: Influence of the Chemical Composition and Synthesis Conditions on the Dehydrogenation of Isopropanol, *J. Catal.* Vol. 148, 1994, pp: 205-212.
- 9 CAVANI, F., TRIFIRÒ, F., VACCARI, A., Hydrotalcite-type anionic clays: Preparation, properties and applications. *Catal. Today*, Vol. 11, 1991, pp: 173-301.
- 10 BÎRJEGA, R., PAVEL, O.D., COSTENTIN, G., CHE, M., ANGELESCU, E., Rare-earth modified hydrotalcites and corresponding mesoporous mixed oxides as Basic solid catalysts, *Applied Catalysis A: General*, Vol. 288, 2005, pp:185-193.
- 11 TSYGANOK, A.I., INABA, M., TSUNODA, T., UCHIDA, K., SUZUKI, K., TAKEHIRA, K., HAYAKAWA, T., Rational design of Mg–Al mixed oxide-supported bimetallic catalysts for dry reforming of methane, *App. Catal. A* 292 (2005) 328-343.
- 12 HOLGADO, M.J., RIVES, V., SAN ROMÁN, M.S., Characterization of Ni-Mg-Al mixed oxides and their catalytic activity in oxidative dehydrogenation of n-butane and propene, *Appl. Catal. A*, Vol. 214, 2001, pp: 219-228.
- 13 CLAUSE, O., REBOURS, B., MERLEN, E., TRIFIRO, F. VACCARI, A., Preparation and characterization of nickel-aluminum mixed oxides obtained by thermal decomposition of hydrotalcite-type precursors. *J. Catal.* Vol. 133, 1992, pp: 231-246.
- 14 TICHIT, D. MEDINA, F. COQ, B., DUTARTRE, R., Activation under oxidizing and reducing atmospheres of Ni-containing layered double hydroxides. *Appl. Catal. A* Vol. 159, 1997, pp: 241-258.
- 15 TRIFIRÓ, F., VACCARI, A., CLAUSE, O., Nature and properties of nickel-containing mixed oxides obtained from hydrotalcite-type anionic clays, *Catal. Today*, Vol. 21, 1994, pp: 185-195.
- 16 FORNASARI, G., GAZZANO, M., MATTEUZZI, D., TRIFIRÒ, F. VACCARI, A. Structure and reactivity of high-surface-area Ni/Mg/Al mixed oxides, *App. Clay Sci.* Vol. 10, 1995, pp: 69-82.
- 17 BRINKER, C.J., SCHERER, G.W., Sol-gel Science; Academic Press: 1989.

- 18 MACKENZIE, K.J.D., MEINHOLD, R.H., SHERIFF, B.L., SU, Z., ^{27}Al and ^{25}Mg Solid-state Magic-angle Spinning Nuclear Magnetic Resonance Study of Hydrotalcite and its Thermal Decomposition Sequence, *J. Mater. Chem.* Vol. 3, 1993, pp: 1263-1269.
- 19 BLASCO, T. , Resonancia magnética nuclear de sólidos. Instituto de Tecnología Química (UPV-CSIC): <http://www.uam.es/otros/germn/images/17RMNdesolidos.pdf>
- 20 REY, F., FORNÉS, V., ROJO, J.M., Thermal Decomposition of Hydrotalcites. An infrared and Nuclear Magnetic Resonance Spectroscopy Study. *J. Chem. Soc. Faraday. Trans.* Vol. 88, 1992, pp: 2233-2238.
- 21 ROUQUEROL, F., ROUQUEROL, J., SING, K.S.W., Adsorption by Powders and Porous Solids Principles Methodology and Applications, Academic Press, London, 1999.
- 22 TRIFIRÓ, F. VACCARI, A., Hydrotalcite-like anionic clays layer double hydroxides, in: Atwood, J.L., Davies, J.E.D, MacNicol, D.D., Vogtle, F. (Eds.), *Comprehensive Supramolecular Chemistry*, Vol. 7, Pergamon, Oxford, 1996, pp: 251.
- 23 CORMA, A., FORNÉS, V., MARTÍN-ARANDA, R.M., REY, F., Determination of base properties of hydrotalcites: Condensation of benzaldehyde with ethyl acetoacetate. *J. Catal.* Vol. 134, 1992, pp: 58-65.
- 24 FRAGA, S., Química teórica III: estructura, interacciones y reactividad, Consejo Superior de Investigaciones Científicas, 1991, pp: 125.
- 25 SATHYANARAYANA, D. N., Electronic Absorption Spectroscopy and Related Techniques, University Press, India, 2001.
- 26 BALZANI, V., Photophysics of Transition Metal Complexes in Solution en Handbook of Photochemistry, 2006, Taylor & Francis Group, LLC, pp: 65-67.
- 27 LEVER, A. B. P., Inorganic Electronic spectroscopy, 2nd Edition, Elsevier, Amsterdam, 1984, pp: 507.
- 28 DAVIDSON, A., TEMPERE, J.F., CHE., M., Spectroscopic Studies of nickel (II) and Nickel(III) Species Generated upon Thermal Treatments of Nickel/Ceria-Supported Materials. *J.Phys.Chem.* Vol. 100, 1996, pp: 4919-4929.
- 29 TEJEDOR-TEJEDOR, M.I., ANDERSON, M.A., HERBILLON, A.J., An Investigation of the Coordination Number of Ni^{2+} in Nickel Bearing Phyllosilicates Using Diffuse Reflectance Spectroscopy. *J. Solid State Chem.* Vol. 50, 1983, pp: 153-162.
- 30 KANNAN, S, DUBEY, A., KNOZINGER, H., Synthesis and characterization of CuMgAl ternary hydrotalcites as catalysts for the hydroxylation of phenol. *J. Catal.* Vol. 231, 2005, pp: 381-392.
- 31 FROST, R.L., SPRATT, H.J., PALMER, S.J., Infrared and near-infrared spectroscopic study of synthetic hydrotalcites with variable divalent/trivalente cationic ratios, *Spectrochim. Acta Part A*, Vol. 72, 2009, pp: 984-988.
- 32 MORA, M. LÓPEZ, M.I., JIMÉNEZ-SANCHIDRIÁN C., RUIZ, J.R., Study of organo-hybrid layered double hydroxides by medium and near infrared spectroscopy, *Spectrochim. Acta Part A*, Vol. 78, 2011, pp: 989-995.
- 33 PEREZ-LOPEZ, O.W., SENGER, A., MARCILIO, N.R., LANSARIN, M. A., Effect of composition and thermal pretreatment on properties of Ni–Mg–Al catalysts for CO_2 reforming of methane, *Appl. Catal. A*. Vol. 303, 2006, pp: 234-244.
- 34 TAKEHIRA, K., SHISHIDO, T., WANG, P., KOSAKA, T. Kosaka, TKAKI, K., Autothermal reforming of CH_4 over supported Ni catalysts prepared from Mg–Al hydrotalcite-like anionic clay. *J. Catal.* Vol. 221, 2004, pp: 43-54.

- 35 ASCHENBRENNER, O., MCGUIRE, P., ALSAMAQ, S., WANG, J., SUPASITMONGKOL, S., AL-DURI, B., STYRING, P., WOOD, J., Adsorption of carbon dioxide on hydrotalcite-like compounds of different compositions. *Chem. Eng Research and Design*, Vol. 89, 2011, pp: 1711-1721.
- 36 WAGNER, C.D., RIGGS, W.M., DAVIS, L.E., MOULDER, J.F., MUILENBERG, G.E., Handbook of X-ray photoelectron spectroscopy, Perkin Elmer Corporation, 1979, pp:80-81.
- 37 LUCRÉDIO, A.F., BELLIDO, J.D.A., ASSAF, E.M., Effects of adding La and Ce to hydrotalcite-type Ni/Mg/Al catalyst precursor on steam reforming reactions, *Appl. Catal. A*, Vol. 388, 2010, pp: 77-85.
- 38 NATESAKHAWAT, S., WATSON, R.B., WANG, X., OZKAN, U.S., Deactivation characteristics of lanthanide-promoted sol-gel Ni/Al₂O₃ catalysts in propane steam reforming, *J. Catal.* Vol. 234, 2005, pp:496-508.
- 39 CASANAVE, S., MARTINEZ, H., GUIMON, C., AUROUX, A., HULEA, V., CORDONEANU, A., DIMITRIU, E., Acid-base properties of Mg-Ni-Al mixed oxides using LDH precursors, *Thermochimica Acta*, Vol. 379, 2001, pp: 85-93.
- 40 GARCÍA-DIÉGUEZ, M., PIETA, I.S., HERRERA, M.C., LARRUBIA, M.A., ALEMANY, L.J., Nanostructured Pt- and Ni-based catalysts for CO₂-reforming of methane. *J. Catal.* Vol. 270, 2010, pp: 136-145.
- 41 WALKER, G.S., PYKE, D.R., WERRETT, C.R., WILLIAMS, E., BHATTACHARYA, A.K., Surface reactivity of aluminas prepared by different techniques. *Appl. Surf. Sci.* Vol. 147, 1999, pp: 228-234.
- 42 MULLICA, D.F., PERKINS, H.O., LOK, C.K.C., YOUNG, V., The X-ray photoemission spectra of La(OH)₃, *J. Electron Spectrosc. Related Phenom.*, Vol. 61, 1993, pp: 337-355.
- 43 WAGNER, C.D., RIGGS, W.M., DAVIS, L.E., MOULDER, J.F., MUILENBERG, G.E., Handbook of X-ray photoelectron spectroscopy, Perkin Elmer Corporation, 1979, pp:80-81.
- 44 DAZA, C. E., GALLEGO, J., MORENO, J. A., MONDRAGÓN, F., MORENO, S., MOLINA, R., CO₂ reforming of methane over Ni/Mg/Al/Ce mixed oxides. *Catal. Today*. Vol. 133-135, 2008, pp: 357-366.
- 45 LUCRÉDIO, A.F., BELLIDO, J.D.A., ASSAF, E.M., Effects of adding La and Ce to hydrotalcite-type Ni/Mg/Al catalyst precursor on steam reforming reactions, *Appl. Catal. A*, Vol. 388, 2010, pp: 77-85.
- 46 BAEK, S.-C., BAE, J.-W., CHEON, J.Y., JUN, K.-W., LEE, K.-Y., Combined Steam and Carbon Dioxide Reforming of Methane on Ni/MgAl₂O₄: Effect of CeO₂ Promoter to Catalytic Performance. *Catal. Lett.* Vol. 141, 2011, pp: 224-234.
- 47 ARDIZZONE, S., BIANCHI, C.L., FADONI, M., VERCELLI, B., Magnesium salts and oxide: an XPS overview, *Appl. Surf. Sci.*, Vol. 119, 1997, pp: 253-259.
- 48 LIMA, S.M., PEÑA, M.A., FIERRO, J.L.G., ASSAF, J.M., La_{1-x}Ca_xNiO₃ Perovskite Oxides: Characterization and Catalytic Reactivity in Dry Reforming of Methane, *Catal. Lett.*, Vol. 124, 2008, pp: 195-203.
- 49 TANG, S.B., QIU, F.L., LU, S.J., Effect on the carbon deposition of nickel catalysts for methane reforming with CO₂, *Catal. Today*, Vol. 24, 1995, pp: 253-255.
- 50 DI COSIMO, J.I., DÍEZ, V.K., XU, M., IGLESIA, E., APESTEGUÍA, C.R., Structure and surface and catalytic properties of Mg-Al Basic oxides, *J. Catal.* Vol. 178, 1998, pp: 499-510.
- 51 WAGNER, C.D., DAVIS, L.E., ZELLER, M.V, TAYLOR, J.A., RAYMOND, R.H., GALE, L.H., Empirical Atomic Sensitivity Factors for Quantitative Analysis by Electron Spectroscopy for Chemical Analysis. *Surf. Interface Anal.* Vol. 3, 1981, pp: 211-225.

- 52 BENITO, M., GARCÍA, S., FERREIRA-APARICIO, P., GARCÍA SERRANO, L., DAZA, L., Development of biogas reforming Ni-La-Al catalysts for fuel cells, *J. Power Sources*, Vol. 169, 2007, pp: 177-183.
- 53 VERYKIOS, X. E., Catalytic Dry Reforming of Natural Gas for the Production of Chemicals and Hydrogen. *Int. J. Hyd. Energy* Vol. 28, 2003, pp: 1045-1063.
- 54 IWASA, N., TAKIZAWA, M., ARAI, M., Preparation and application of nickel-containing smectite-type clay materials for methane reforming with carbon dioxide, *App. Catal. A*. Vol. 314, 2006, pp: 32-39.
- 55 WANG, Y-H., LIU, H.M., XUM B-Q., Durable Ni/MgO catalysts for CO₂ reforming of methane: Activity and metal-support interaction., *J. Mol. Catal. A*. Vol. 299, 2009, pp: 44-52.
- 56 MESHKANI, F., REZAEI, M., Nickel catalyst supported on magnesium oxide with high surface area and plate-like shape: A highly stable and active catalyst in methane reforming with carbon dioxide. *Catal. Comm.* Vol. 12, 2011, pp: 1046-1050.
- 57 GUO, J., LOU, H., ZHENG, X., The deposition of coke from methane on a Ni/MgAl₂O₄ catalyst, *Carbon*, Vol. 45, 2007, pp: 1314-1321.
- 58 HORVÁTH, A., STEFLER GESZTI, O., KIENNEMAN, A., PIETRASZEK, A., GUCZI, L., Methane dry reforming with CO₂ on CeZr-oxide supported Ni, NiRh and NiCo catalysts prepared by sol-gel technique: relationship between activity and coke formation. *Catal. Today* Vol. 169, 2011, pp: 102-111.
- 59 DJAIDJA, A., LIBS, S., KIENNEMANN, A., BARAMA, A., Characterization and activity in dry reforming of methane on NiMg/Al and Ni/MgO catalysts. *Catal. Today*, Vol. 113, 2006, pp: 194–200.
- 60 POMPEO, F., NICHIO, N. N., SOUZA, M.M.V.M., CESAR, D.V., FERRETTI, O. A., SCHMAL, M., Study of Ni and Pt catalysts supported on α -Al₂O₃ and ZrO₂ applied in methane reforming with CO₂. *Appl. Catal. A* Vol. 316, 2007, pp: 175-183.
- 61 POMPEO, F., NICHIO, N. N., FERRETTI, O. A., RESASCO, D., Study of Ni catalysts on different supports to obtain synthesis gas. *Int. J. Hydrogen Energy*, Vol. 30 2005, pp: 1399-1405.
- 62 CHOONG, C.K.S., HUANG, L., ZHONG, Z., LIN, J., HONG, L., CHEN, L., Effect of calcium addition on catalytic ethanol steam reforming of Ni/Al₂O₃: II. Acidity/basicity, water adsorption and catalytic activity. *Appl. Catal. A*, Vol. 407 (2011) pp:145-162.
- 63 GREEN, P.D., JOHNSON, C.A., THOMAS, K.M., Applications of laser Raman microprobe spectroscopy to the characterization of coals and cokes, *Fuel*. Vol. 62, 1983, pp: 1013-1023.
- 64 IGLESIAS-JUEZ, A., BEALE, A.M., MAAIJEN, K., WENG, T.C., GLATZEL, P., WECKHUYSEN, B.M., A combined in situ time-resolved UV-Vis, Raman and high-energy resolution X-ray absorption spectroscopy study on the deactivation behaviour of Pt and PtSn propane dehydrogenation catalysts under industrial reaction conditions. *J. Catal.* Vol. 276, 2010, pp: 268-279.
- 65 ZHONG, J., CHEN, F., ZHANG J., Synthesis, Characterization, and Visible photocatalytic Performance. *J. Phys. Chem. C* Vol. 114, 2010, pp: 933-939.
- 66 ALBERS, P., DELLER, K., DESPEYROUX, B.M., SCHÄFER, A., SEIBOLD, K., XPS-SIMS Study on the Surface Chemistry of Commercially Available Activated Carbons Used as Catalyst Supports. *J. Catal.* Vol. 133, 1992, pp: 467-478.
- 67 CHOUKOUROV, A., GRINEVICH, A., POLONSKYI, O., HANUS, J., KOUSAL, J., SLAVINSKA, D., BIEDERMAN, H., Vacuum Thermal Degradation of Poly(ethylene oxide). *J. Phys. Chem. B* Vol. 113, 2009, pp: 2984–2989.
- 68 PAWELEC, B., DAMYANOVA, S., ARISTIROVA, K., FIERRO, J.L.G, PETROV, L., Structural and surface features of PtNi catalysts for reforming of methane with CO₂, *Appl. Catal. A* Vol. 323, 2007, pp:188-201.

6 Influencia de la relación molar Mg/Al

De acuerdo con la literatura, solo pueden obtenerse hidrotalcitas puras cuando la relación molar Mg/Al está comprendida entre 2 y 4 [1,2]. Fuera de este rango se forman los hidróxidos de Mg y Al. Se han realizado diversos estudios sobre la influencia de la relación molar Mg/Al ratio sobre las propiedades catalíticas de los óxidos generados. Takehira y col. [3] reportaron las mayores actividades pero también las mayores tasas de desactivación para la relación molar (Mg + Ni)/Al molar ratio = 3 en la reacción de reformado de metano con vapor. Aunque Koo y col. [4] no observaron diferencias significativas al variar el contenido de MgO entre sus catalizadores Ni/Al₂O₃ promovidos con MgO sobre la reacción de reformado combinado (seco + vapor) de metano, reportaron que un contenido de 20 wt% MgO era el óptimo para suprimir la formación de carbono. Pérez-López y col. [5] reportaron una mayor actividad catalítica a la reacción de reformado seco de metano cuanto mayor es la relación molar Mg/Al. En este contexto se evaluó la influencia de esta relación, evaluando las relaciones teóricas comprendidas entre 2 y 4 sobre las propiedades físico-químicas y catalíticas de los óxidos generados.

Se prepararon tres catalizadores a partir de los precursores LaHT2, LaHT3 y LaHT3,5 calcinándolos a 750 °C y se caracterizaron y evaluaron en la reacción de reformado seco de metano. Los catalizadores sintetizados fueron LaHT2-750, LaHT3-750 y LaHT3,5-750, respectivamente.

En este capítulo se detallará la caracterización de dichos catalizadores (apartados 6.1-6.11), sus ensayos catalíticos (apartado 6.12) y su caracterización post-reacción (apartado 6.13). Finalmente, se concluirá con un apartado de discusión de resultados (apartado 6.14).

Los catalizadores fueron caracterizados mediante análisis químico, difracción de rayos X, resonancia magnética nuclear de ²⁷Al, isoterma de adsorción-desorción de N₂, porosimetría de Hg, microscopía SEM-EDX, acidez superficial, basicidad superficial, espectroscopía UV-vis-NIR, TPR-MS, espectroscopía XPS y quimisorción de H₂.

Para estudiar la influencia de la temperatura de calcinación sobre la actividad, selectividad y estabilidad de los catalizadores en la reacción de reformado seco de metano, éstos se ensayaron conforme a las condiciones detalladas en el apartado 2.3.3.3. Tras los ensayos catalíticos, los catalizadores se caracterizaron mediante TPO-MS y microscopía SEM-EDX.

6.1 Análisis químico

La composición química de los catalizadores se modifica con la calcinación de los precursores debido a la pérdida de moléculas de H_2O y CO_2 , tal como se observó en la caracterización por TPO-MS de los precursores (apartado 3.2.4.2). Esto provoca un aumento en el contenido relativo de níquel y lantano (Tabla 6.1). Tal como se observó en los precursores, la relación molar Mg/Al es en todos los casos inferior a la teórica, siendo mayor la diferencia cuanto mayor es la relación molar Mg/Al.

Tabla 6.1. Composición de los catalizadores.

Catalizador	Mg/Al	% Ni	% La
LaHT2-750	1,7	3,0	1,6
LaHT3-750	2,2	2,8	1,9
LaHT3,5-750	2,4	3,0	1,9

6.2 Difracción de rayos X

Los difractogramas de rayos X de los catalizadores LaHT3-750 y LaHT3,5-750 son más asimétricos que los de LaHT2-750 (Fig. 6.1).

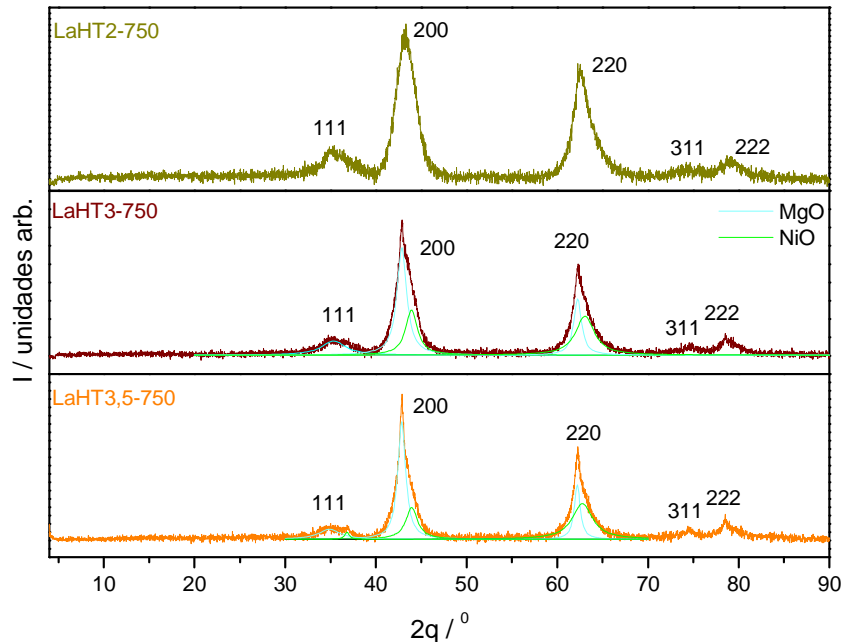


Fig. 6.1. Difractogramas de rayos X.

Si se deconvolucionan los picos que aparecen a 35° , 44° y 64° , se observan claramente dos componentes que se pueden asociar a MgO y NiO. Esto parece indicar que el motivo por el que no se observaba la fase NiO era la presencia de MgO poco cristalino, presentando bandas anchas que enmascaraban las del óxido de níquel. El aumento de la relación molar Mg/Al

provoca la formación de una fase MgO más cristalina que da lugar a picos más estrechos que permiten que se diferencien los picos relativos al NiO, a pesar de la proximidad de sus bandas.

Los catalizadores LaHT3-750 y LaHT3,5-750 presentan un parámetro de red correspondiente al de MgO puro (4,21 Å), mientras que en el catalizador LaHT2-750 era inferior (4,18 Å). Esto parece indicar una menor distorsión de la red.

No se detectó ninguna fase relativa a aluminio lo que podría deberse o bien a su introducción en la red de MgO o NiO, a la formación de una fase amorfa o bien a la presencia de una fase muy dispersa.

Tampoco se detectó ninguna fase cristalina asociada a lantano, pero no puede encontrarse incorporado a la estructura, ya que al poseer un mayor radio iónico, provocaría una disminución significativa del parámetro de red. El que no se detecte ninguna fase cristalina de este elemento podría deberse a la formación de una fase amorfa, a su elevada dispersión o a su baja concentración.

Tras la caracterización por difracción de rayos X, se puede concluir que:

- El aumento de la relación molar Mg/Al favorece la formación de una fase MgO más cristalina que permite diferenciar la presencia de la fase NiO.
- Conforme aumenta la relación molar Mg/Al aumenta el parámetro de red, igualando el de MgO puro, lo que parece indicar una menor distorsión de la red.
- No se ha detectado ninguna fase cristalina asociada con aluminio lo que podría indicar su incorporación a la red de MgO o NiO, a su elevada dispersión o a la formación de una fase amorfa.
- Tampoco se detectó ninguna fase cristalina relativa al lantano lo que puede indicar una elevada dispersión, la formación de una fase amorfa o bien que no pueda ser detectada debido a su bajo contenido. Sin embargo, puede descartarse su presencia en la red de MgO ya que no se observaron cambios significativos en su parámetro de red.

6.3 RMN ²⁷Al

El espectro RMN de ²⁷Al de los tres catalizadores (Fig. 6.2) presenta las señales típicas de Al en coordinación octaédrica (0-10 ppm) y tetraédrica (40-80 ppm) [6], similares a las obtenidas en otros sólidos derivados de la estructura hidrotalcita [2,7]. La banda de rotación de primer orden de aluminio en coordinación tetraédrica (Td) se solapa con el pico de aluminio en coordinación octaédrica (Oh). Estas bandas aparecen a -20,1 ppm para LaHT2-750 y -24,7

ppm para LaHT3-750 y LaHT3,5-750, ya que las bandas de rotación de primer orden aparecen a 10.000 Hz del pico principal, siendo 1 ppm = 104,26Hz para ^{27}Al . Este solapamiento provoca una mayor cola en este pico, aunque también podría asociarse con un mayor desorden de la estructura [8].

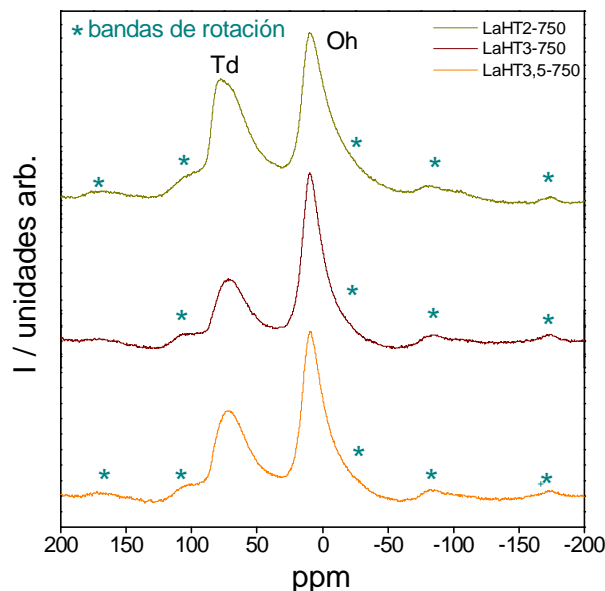


Fig. 6.2. Espectro RMN de ^{27}Al .

La presencia de la banda asociada a Al_{Td} indica la presencia de cluster Mg-Al tipo espinela donde parte del aluminio presenta esta coordinación. La presencia de Al^{3+} genera exceso de carga positiva en la red que hace que se generen vacantes catiónicas que tienden a migrar a la superficie [9].

No existen diferencias en el desplazamiento químico del Al_{Oh} entre los diferentes catalizadores (Tabla 6.2). Sin embargo, el desplazamiento de Al_{Td} en los catalizadores LaHT3-750 y LaHT3,5-750 es inferior al de LaHT2-750, lo que indica una modificación en la esfera de coordinación. El desplazamiento de estas bandas viene influenciado por el entorno del Al, siendo sensible incluso al segundo vecino en cercanía [10].

Tabla 6.2. Desplazamientos químicos de ^{27}Al y relación entre $\text{Al}_{\text{Td}}/\text{Al}_{\text{Oh}}$.

Catalizador	ppm Oh	ppm Td	$\text{Al}_{\text{Td}}/\text{Al}_{\text{Oh}}$
LaHT2-750	9,7	75,8	0,9
LaHT3-750	9,7	71,2	0,6
LaHT3.5-750	9,7	71,2	0,7

Aunque la relación $\text{Al}_{\text{Td}}/\text{Al}_{\text{Oh}}$ no puede determinarse con precisión debido a la asimetría y ensanchamiento de los picos y al solapamiento de la banda de rotación de primer orden del Al_{Td} con la banda Al_{Oh} , sí puede emplearse para estudiar la tendencia. Se observa que, conforme aumenta la relación molar Mg/Al la relación $\text{Al}_{\text{Td}}/\text{Al}_{\text{Oh}}$ disminuye (Tabla 6.2), lo que

concuera con estudios anteriores [11]. Sin embargo, LaHT3-750 presenta un mínimo en esta relación.

En la caracterización por DRX se observó un aumento en el parámetro de red lo que confirma la relación que establecimos en el capítulo 5 donde el aumento de este parámetro viene determinado por una menor distorsión de la red provocada por una menor proporción de aluminio en coordinación tetraédrica.

Tras la caracterización por RMN de ^{27}Al , se puede concluir que:

- En todos los catalizadores existen dos tipos de coordinación de Al^{3+} : Octaédrica y tetraédrica. La presencia de esta última coordinación confirma la presencia de cluster Mg-Al tipo espinela inmersos en la red.
- El aumento de la relación molar Mg/Al disminuye la cantidad de Al^{3+} en coordinación tetraédrica, presentándose un mínimo en el catalizador LaHT3-750. Esto provoca una menor distorsión de la red cristalina.
- Los entornos de Al_{Td} en los catalizadores LaHT2-750 y LaHT3-750 y LaHT3,5-750 son diferentes.

6.4 Isotermas de adsorción-desorción de N_2

Las isotermas de adsorción-desorción de N_2 (Fig. 6.3) son, al igual que las de sus precursores, de tipo IV (típicas de sólidos mesoporosos) con bucle de histéresis tipo H3, que es la que define a los agregados laminares que dan lugar a poros laminares no homogéneos [12].

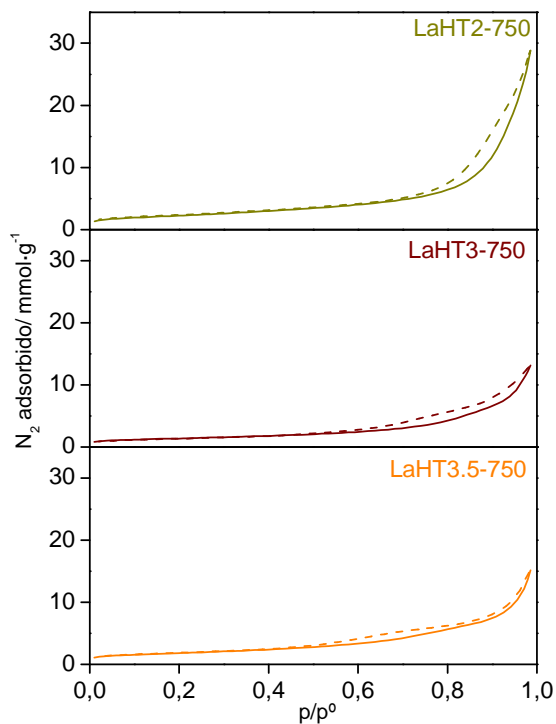


Fig. 6.3. Isothermas de adsorción-desorción de N₂.

Los catalizadores LaHT3-750 y LaHT3,5-750 presentan una distribución de poro bimodal al contrario que el catalizador LaHT2-750, donde es monomodal (Fig. 6.4). Los dos primeros presentan poros entre 4 y 15 nm y entre 20 y 100 nm, mientras que en LaHT2-750 poseen un diámetro entre 9 y 100 nm.

La distribución bimodal concuerda con otros estudios bibliográficos donde la eliminación de dióxido de carbono a agua estructural provocaría la aparición de “cráteres” de tamaño inferior [2].

El tamaños de los poros más grandes es semejante al observado en los precursores originales y que era consecuencia de cavidades entre partículas. Esto parece indicar que no se han producido cambios en la morfología.

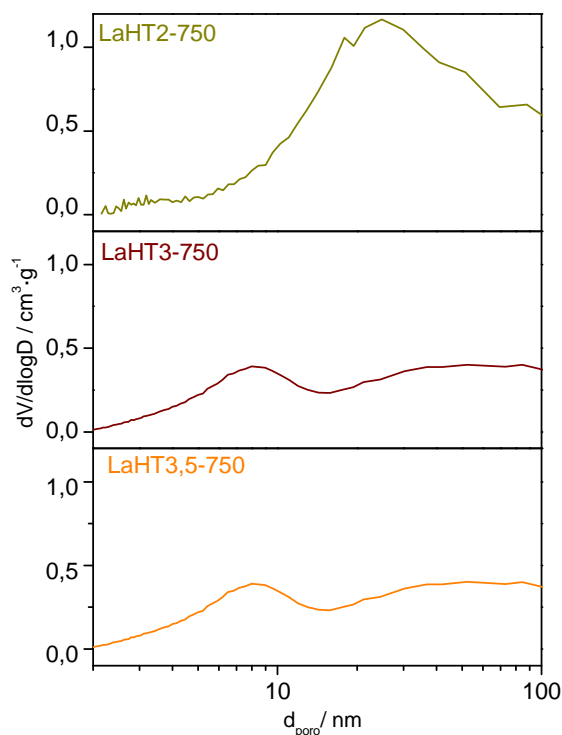


Fig. 6.4. Distribución de tamaño de poro determinada mediante isothermas de adsorción-desorción de N_2 .

La Tabla 6.3 muestra el aumento significativo del área superficial y del volumen de poro respecto a los precursores originales como consecuencia de la eliminación del CO_2 y H_2O estructural, que generan “cráteres” [2].

El aumento de la relación molar Mg/Al disminuye el área superficial, presentando un mínimo en el catalizador LaHT3-750. En general, un aumento en la relación Mg/Al provoca que en los precursores iniciales el contenido en carbonatos sea menor, ya que al haber una menor cantidad de Al^{3+} , hay que compensar menor carga [13]. Por tanto, la cantidad de CO_2 eliminada es menor, generándose menor porosidad. Puede observarse que el catalizador que presenta una menor área superficial (LaHT3-750) es el que menor proporción de Al_{Td} presentaba (apartado 6.3), lo que según John y col. [14] indica una menor cantidad de Al superficial.

El aumento de la relación molar Mg/Al también conlleva una disminución del tamaño de poro siendo semejante en los catalizadores LaHT3-750 y LaHT3,5-750.

Tabla 6.3. Propiedades texturales.

Catalizador	Área BET/ $m^2 \cdot g^{-1}$	V_{poro} total/ $cm^3 \cdot g^{-1}$
LaHT2-750	181	1,0
LaHT3-750	110	0,5
LaHT3,5-750	145	0,5

Tras la caracterización mediante isotermas de adsorción-desorción de N_2 puede concluirse que:

- Se han obtenido sólidos mesoporosos de elevada área superficial ($110-181 \text{ m}^2 \cdot \text{g}^{-1}$).
- La calcinación de los precursores conlleva un aumento en el área superficial y el volumen de poro, como consecuencia de la eliminación de CO_2 y H_2O estructural.
- El aumento de la relación molar Mg/Al disminuye el área superficial y el volumen de poro, debido a la menor presencia de CO_2 estructural.

6.5 Porosimetría de Hg

Conforme aumenta la relación molar Mg/Al aumenta la contribución de los macroporos (Fig. 6.5). El catalizador LaHT3-750 presenta macroporos entre 10-100 nm, 100-1000 nm y $4 \cdot 10^3$ - $30 \cdot 10^3$ nm, mientras que LaHT3,5-750 presenta poros entre 4-10 nm y 50-500 nm.

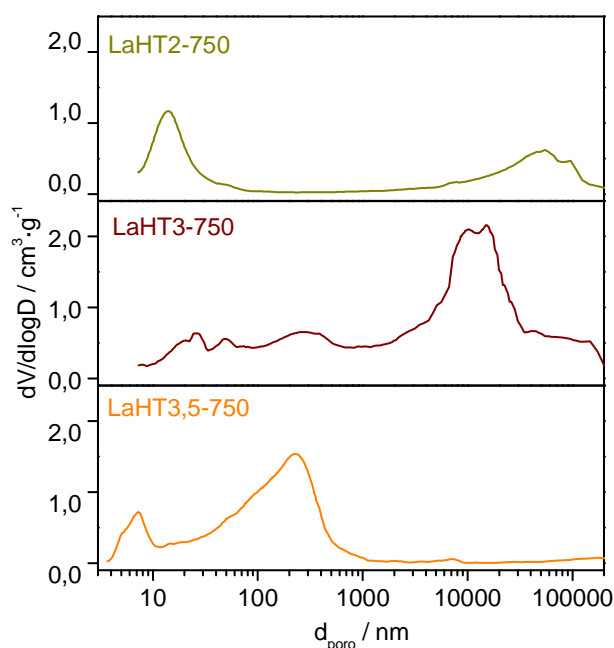


Fig. 6.5. Distribución de tamaños de poro determinada mediante porosimetría de Hg.

El área total de poro es superior en el catalizador LaHT3,5-750 (Tabla 6.4) probablemente debido a que fue el único que presentó poros de menor tamaño, que son los que más contribuyen al área superficial. Esto parece indicar que en este catalizador los poros son más accesibles. El mayor volumen de poro del catalizador LaHT3-750 se debe a la presencia de poros de mayor diámetro, además de estar en mayor proporción que en el resto de catalizadores.

Tabla 6.4. Propiedades texturales obtenidas mediante porosimetría de Hg.

Catalizador	Área total de poro/ $\text{m}^2 \cdot \text{g}^{-1}$	V_{poro} total/ $\text{cm}^3 \cdot \text{g}^{-1}$
LaHT2-750	135	1,1
LaHT3-750	89	3,2
LaHT3,5-750	189	1,6

Tras la caracterización mediante porosimetría de Hg se puede concluir que se han obtenido sólidos fundamentalmente mesoporosos con cierta participación de macroporos.

6.6 Microscopía SEM-EDX

El análisis morfológico de cada muestra se realizó mediante microscopía SEM, registrándose imágenes de diferentes zonas sin que se encontrasen diferencias significativas entre ellas.

Todas las muestras están formadas por aglomerados de partículas de tamaño heterogéneo con cavidades entre las partículas (Fig. 6.6. Imágenes SEM de: a) LaHT2-750, b) LaHT3-750 y c) LaHT3,5-750. Fig. 6.6) similar a las reportadas por otros autores [15,16] y a la de los precursores originales, tal como se preveía por el análisis de la distribución de poro a partir de las isothermas de adsorción-desorción de N_2 (apartado 6.4). Las partículas son más pequeñas conforme aumenta la relación molar Mg/Al. LaHT2-750 está formado por partículas de tamaño medio $0,5 \mu\text{m}$, LaHT3-750 de $0,4 \mu\text{m}$ y LaHT3,5-750 de $0,3 \mu\text{m}$.

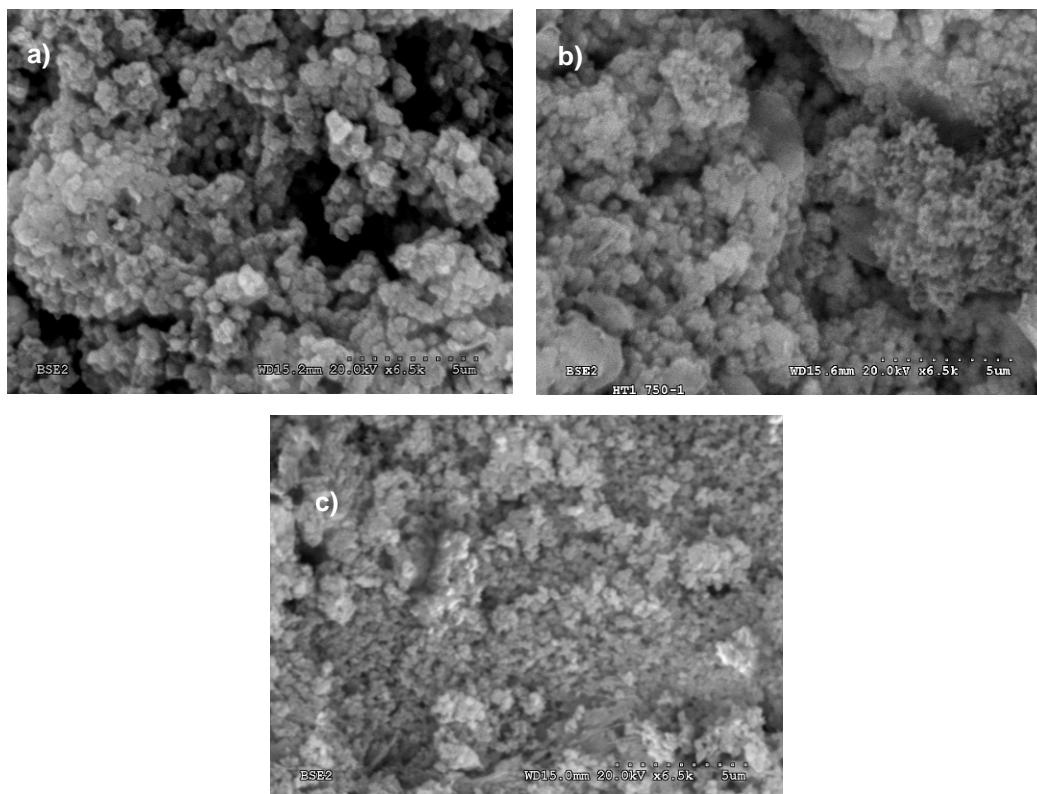
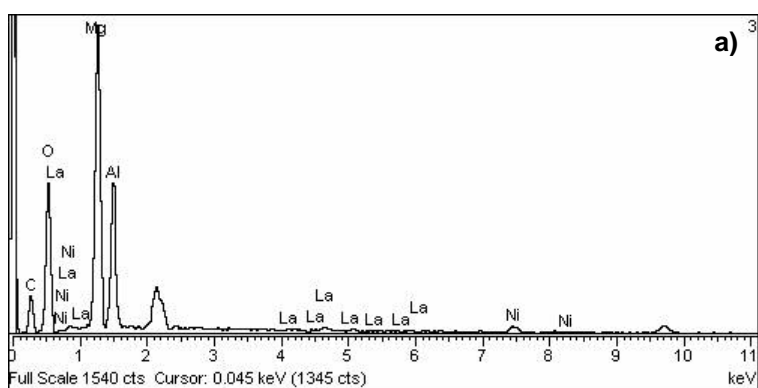


Fig. 6.6. Imágenes SEM de: a) LaHT2-750, b) LaHT3-750 y c) LaHT3,5-750.

El análisis superficial medido por EDX mostró una distribución homogénea de los diferentes elementos analizados. En la Fig. 6.7 se muestra, a modo de ejemplo, un espectro EDX de cada uno de los catalizadores.



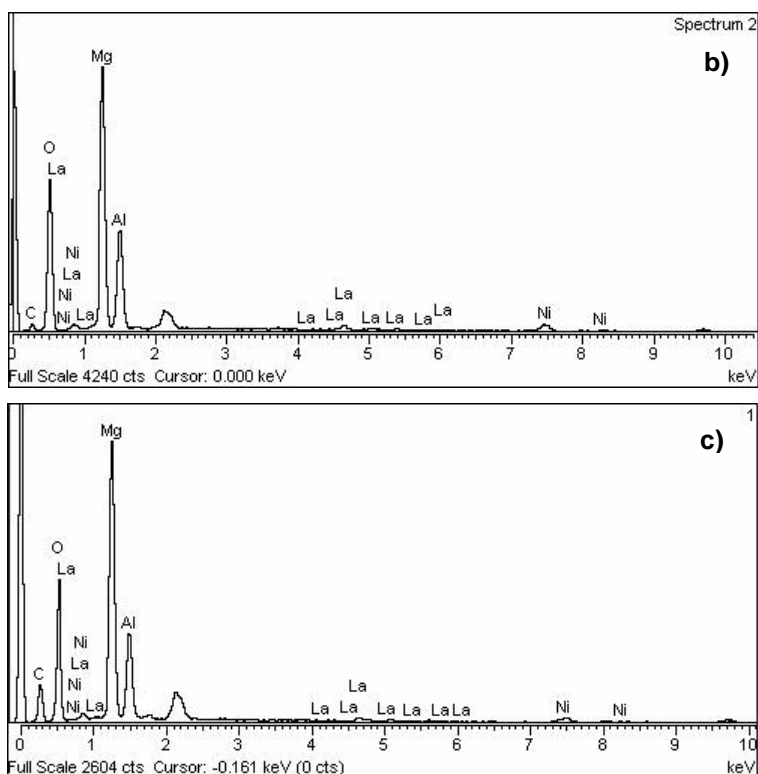


Fig. 6.7. Análisis químico realizado por espectroscopía EDX de los catalizadores: a) LaHT2-750, b) LaHT3-750 y c) LaHT3,5-750.

La Tabla 6.5 resume los resultados obtenidos y su comparación con los resultados de análisis químico por ICP-MS. Todas las composiciones son el promedio de las tres medidas realizadas y se dividieron entre la composición molar de magnesio (elemento mayoritario) para así poder comparar ambas técnicas cometiendo un menor error.

Tabla 6.5. Composiciones molares obtenidas mediante EDX e ICP-MS.

Catalizadores	EDX			ICP-MS		
	Ni	La	Al	Ni	La	Al
LaHT2-750	0,03	0,01	0,5	0,05	0,01	0,6
LaHT3-750	0,05	0,01	0,4	0,04	0,01	0,4
LaHT3,5-750	0,05	0,02	0,3	0,03	0,01	0,4

Conforme aumenta la relación molar Mg/Al, se incrementa la cantidad de níquel y lantano superficial, mientras que la de aluminio disminuye. Salvo en el catalizador LaHT3-750, el contenido de aluminio en bulk es superior al de las capas más superficiales, a pesar de que como se observó en los capítulos anteriores, el catalizador LaHT2-750 muestra su superficie enriquecida en aluminio. Esta diferencia puede ser debida a que EDX no es una técnica plenamente superficial, debido a que el grado de penetración es mayor (1,5 μm) respecto a los 2 nm de la espectroscopía XPS. Por tanto, en EDX se están analizando también capas más internas.

Los resultados de Ni y La poseen mayor error por lo que deben tratarse con cautela, además al igual que en el caso del Al el análisis químico de EDX no es plenamente superficial por lo que los valores estarán promediados con capas más internas.

Tras la caracterización por microscopía SEM-EDX puede concluirse que:

- Se han obtenido catalizadores con morfología homogénea, consistente en aglomerados de partículas de tamaños y formas heterogéneas con cavidades entre ellas.
- El aumento en la relación molar Mg/Al reduce el tamaño de las partículas que forman los aglomerados.
- La composición de los catalizadores fue homogénea a lo largo de toda la superficie.

6.7 Acidez superficial

Todos los catalizadores presentan baja acidez, tal como muestra la pequeña diferencia entre las isotermas de NH_3 quimisorbido más fisisorbido y la de NH_3 fisisorbido (Fig. 6.8).

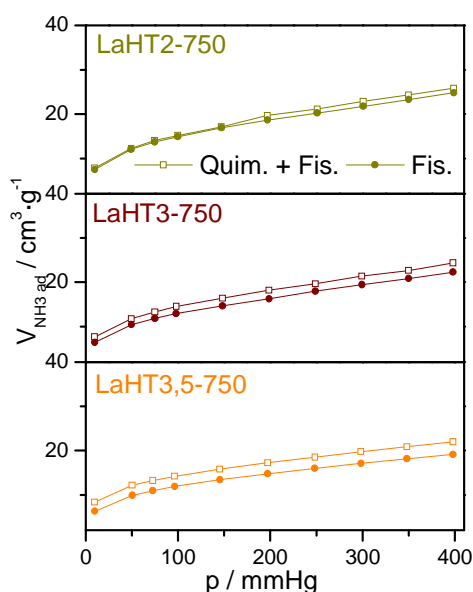


Fig. 6.8. Isotermas de adsorción de NH_3 .

Conforme aumenta la relación molar Mg/Al, aumenta la separación entre ambas isotermas, lo que indica mayor cantidad de NH_3 quimisorbido, es decir mayor acidez. Los centros ácidos Lewis se asignan a especies Al-O-Mg. Tal como se observó en la caracterización por RMN ^{27}Al (apartado 6.3), conforme aumenta la relación molar Mg/Al, aumenta la proporción de Al^{3+} en coordinación octaédrica, lo que explicaría la mayor acidez encontrada (Fig. 6.9a). El catalizador más ácido debería ser LaHT3-750, que fue el que mayor Al_{Oh} presentó, sin embargo, la mayor

área superficial de LaHT3,5-750 puede hacer que se favorezca la adsorción de NH_3 . También podría explicarse por una mayor cantidad de defectos estructurales.

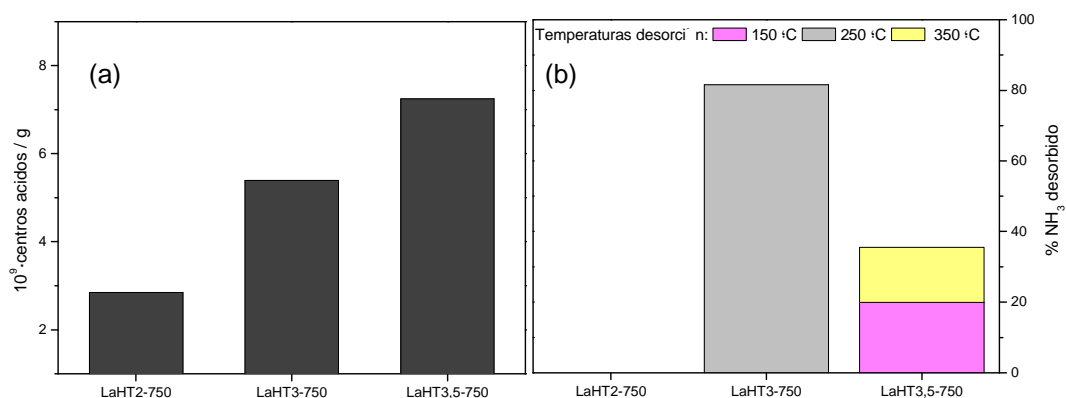


Fig. 6.9. (a) Acidez y (b) % NH_3 desorbido a cada temperatura.

El orden de acidez es: LaHT2-750 < LaHT3-750 < LaHT3,5-750.

Conforme aumenta la relación molar Mg/Al disminuye la fuerza ácida, siendo menor en el catalizador LaHT3-750 (Fig. 6.9b). En LaHT2-750 se queda retenido todo el NH_3 hasta temperaturas de 350 °C, indicando la existencia de centros ácidos fuertes debidos a defectos estructurales o a centros Lewis [17]. En los catalizadores LaHT3-750 y LaHT3,5-750 también existen centros ácidos fuertes pero en menor proporción. Mientras que en LaHT3-750 casi todos el NH_3 se resorbe a 250 °C, en LaHT3,5-750 se desorben pequeñas cantidades a 150 °C y 350 °C, quedando el resto adsorbido.

El orden de fortaleza ácida es por tanto es: LaHT3-750 < LaHT3,5-750 < LaHT2-750

Tras las medidas de acidez superficial se puede concluir que:

- Los catalizadores son poco ácidos.
- El aumento de la relación molar Mg/Al aumenta la acidez de los catalizadores pero sin embargo disminuye su fortaleza ácida.

6.8 Basicidad superficial

Todos los catalizadores presentan elevada basicidad, tal como muestran los altos rendimientos alcanzados en la reacción de Knoevenagel entre benzaldehído y cianoacetato de etilo ($pK_a = 9$) (Fig. 6.10). Puede observarse que en los primeros 50 minutos de reacción, los rendimientos de LaHT3-750 fueron superiores a los de LaHT2-750, sin embargo, posteriormente se igualan. Esto es debido al bloqueo parcial de algunos centros activos en el catalizador LaHT3-750 por parte del agua o el ácido benzoico generados [19]. En el caso del catalizador LaHT3,5-750, el rendimiento es sensiblemente superior durante todo el ensayo con respecto a los otros dos catalizadores. Teniendo en cuenta estas consideraciones, el orden de basicidad sería LaHT3,5-750 > LaHT3-750 > LaHT2-750.

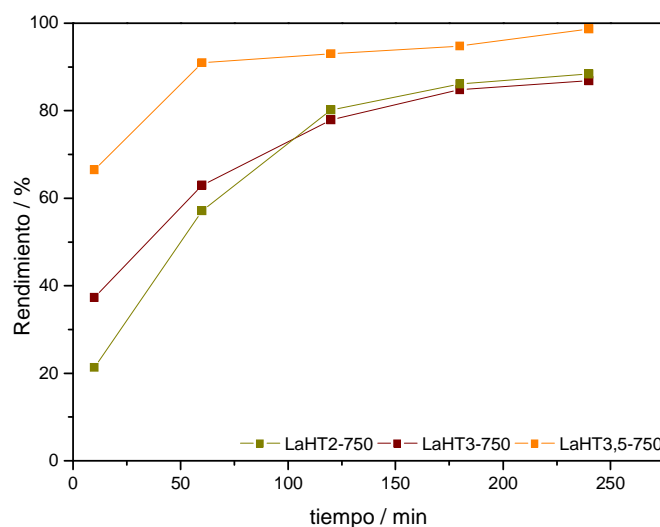


Fig. 6.10. Rendimiento de la reacción entre benzaldehído (14 mmol) y cianoacetato de etilo (14 mmol) a 120 °C usando 1% catalizador (100% de selectividad al producto de condensación de Knoevenagel).

Por tanto, cuanto menor es el contenido de aluminio mayor es la basicidad de los catalizadores debido a que Al^{3+} es más electronegativo que Mg^{2+} , lo que reduce la densidad electrónica de los átomos de oxígeno, reduciendo la basicidad total de los catalizadores [18].

Posteriormente, se llevó a cabo la reacción de Knoevenagel con el reactivo de $pK_a = 10,7$: acetoacetato de etilo. En la Tabla 6.6 se muestran las conversiones alcanzadas y las selectividades al producto de Knoevenagel.

Tabla 6.6. Condensación de Knoevenagel entre benzaldehído (9mmol) y acetoacetato de etilo (9 mmol) y 2% de catalizador a 120 °C.

t (min)	Conversiones/Selectividades (%)					
	LaHT2-750		LaHT3-750		LaHT3,5-750	
	C	S	C	S	C	S
60	8,8	14,8	10,8	25,9	10,0	27,0
120	19,7	23,8	26,0	53,1	24,5	57,5
180	25,6	37,5	42,9	60,6	40,4	63,4
240	38,0	54,5	61,4	65,5	60,6	66,8

Las conversiones de LaHT3-750 y LaHT3,5-750 son similares, siendo inferior en el catalizador LaHT2-750, lo que indica mayor cantidad de centros básicos en el rango de $9 \leq pK_a \leq 10,7$. La bajas selectividades son consecuencia de la participación de otras reacciones secundarias. Los productos detectados fueron los resultantes de las reacciones de condensación aldólica entre los reactivos, de la condensación de Claisen y posterior ciclación de dos moléculas de acetoacetato de etilo, de la adición de Michael entre el producto de condensación de Knoevenagel y una molécula de acetoacetato de etilo, de la decarboxilación del producto de condensación de Knoevenagel y de la reacción de oxidación del benzaldehído (Fig. 4.10, apartado 4.8). Salvo la reacción de oxidación de benzaldehído (que además fue la más minoritaria de todas), todas las reacciones secundarias se producen porque los catalizadores poseen centros básicos de $pK_a > 10,7$ [19].

Finalmente, todas las muestras se evaluaron en la condensación de Knoevenagel entre benzaldehído y malonato de etilo ($pK_a = 13,3$) (Fig. 6.11). La selectividad al producto de condensación de Knoevenagel en todos los ensayos fue del 100%. Las mayores conversiones se observaron para el catalizador LaHT3-750 lo que indica mayor presencia de centros básicos de $10,7 \leq pK_a \leq 13,3$. Por una parte al aumentar el contenido en aluminio aumentó el número de defectos por lo que aumenta el número de centros básicos fuertes pero, por otra parte, el aluminio es más electronegativo que magnesio por lo que disminuye la densidad electrónica de la red de oxígenos insaturados lo que hace que disminuya la basicidad [20].

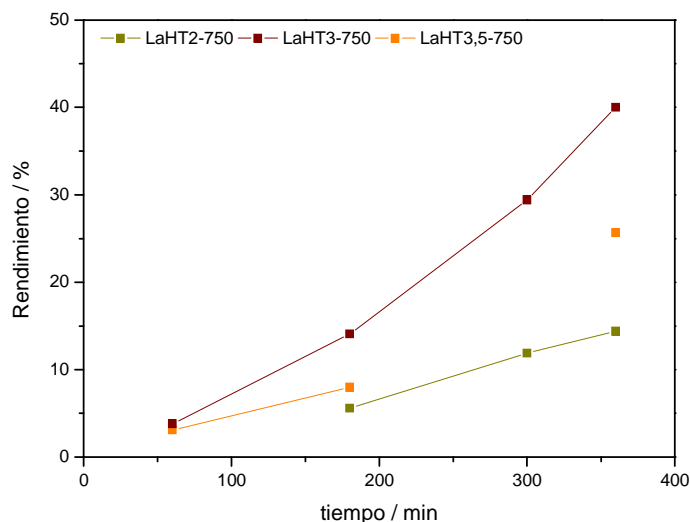


Fig. 6.11. Rendimiento de la reacción entre benzaldehído (7 mmol) y malonato de etilo (7 mmol) a 150 °C usando 10% catalizador (100% de selectividad al producto de condensación de Knoevenagel).

Tras las medidas de basicidad superficial se puede concluir que:

- Todos los catalizadores son básicos, lo que favorecerá la quimisorción de CO_2 durante la reacción.
- Conforme aumenta la relación molar Mg/Al aumenta la basicidad y la fortaleza básica, presentando su máximo de fortaleza en el catalizador LaHT3-750. Mientras que LaHT2-750 presenta centros básicos capaces de extraer un protón fundamentalmente en el rango $10,7 \leq \text{pK}_a \leq 13,3$, LaHT3-750 presentan también centros en el rango de $13,3 < \text{pK}_a < 16,5$, siendo menor su proporción en el catalizador LaHT3,5-750.

6.9 Espectroscopía UV-vis-NIR

En el espectro UV-vis-NIR (Fig. 6.12), se observan 6 bandas comunes a todos los catalizadores, además de la inicial caída de señal atribuida a las bandas de transferencia de carga ligando-metal entre $\text{O}^{2-} \rightarrow \text{Ni}^{2+}$.

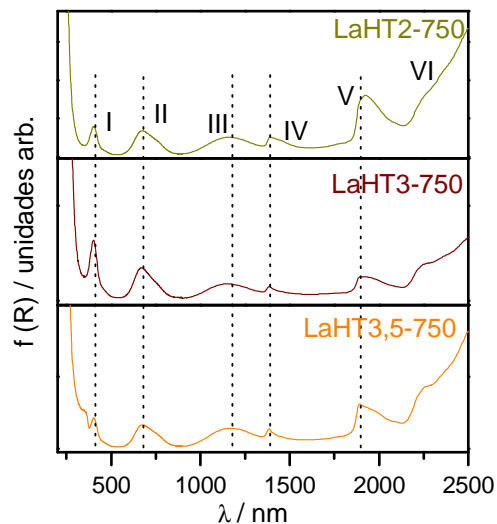


Fig. 6.12. Espectro UV-vis-NIR.

Estas bandas son [21,22,23,24,25]:

- ${}^3A_{2g}(F) \rightarrow {}^3T_{1g}(P) + {}^3A_{2g}(F) \rightarrow {}^1T_{2g}(D)$ (390 nm) I
- ${}^3A_{2g}(F) \rightarrow {}^3T_{1g}(F) + {}^3A_{2g}(F) \rightarrow {}^1E_g(D)$ (710-645 nm) II
- ${}^3A_{2g}(F) \rightarrow {}^3T_{2g}(F) + 2^\circ$ sobretono de $\nu(O-H)$ (1163 nm) III
- 1^{er} sobretono de $\nu(O-H)$ (1400 nm) IV
- Sobretonos O-H del agua y combinación de modos de vibración simétrica de CO_3^{2-} (1950 nm) V
- vibraciones OH del agua y elongación simétrica y antisimétrica de CO_2^{3-} (2200-2500 nm) VI

No existen diferencias significativas entre las transiciones electrónicas de Ni^{2+} para los diferentes catalizadores estudiados, pudiendo descartar en todos los casos la presencia de Ni^{2+} en disposición tetraédrica.

Tras la caracterización por espectroscopía UV-vis-NIR se puede concluir que:

- La geometría en la que está dispuesto Ni^{2+} es octaédrica.
- No existen diferencias significativas entre las transiciones electrónicas de Ni^{2+} para los diferentes catalizadores estudiados.

6.10 Reducción a temperatura programada

La Fig. 6.13 muestra la caracterización por TPR-MS, donde se presenta la señal de H_2O generada tras la reducción de Ni ($\text{NiO} + \text{H}_2 \rightarrow \text{Ni} + \text{H}_2\text{O}$) en el espectrofotómetro de masas. Únicamente se representa la señal registrada entre 200 y 900 °C, para evitar la señal generada por la pérdida de agua fisisorbida.

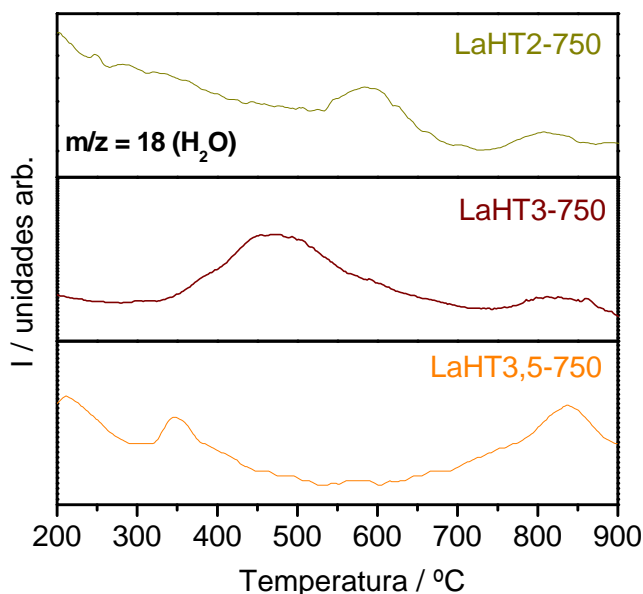


Fig. 6.13. TPR-MS.

En todos los catalizadores se detectó un pico de reducción entre 740 y 900 °C, lo que indica una elevada interacción entre NiO y MgO, lo que produce la reducibilidad de NiO sea menor al encontrarse diluida en la red de MgO formando el óxido mixto [26,27,28]. Conforme aumenta la relación molar Mg/Al este pico se desplaza a temperaturas superiores, lo que indica una mayor estabilidad de dicha fase y por tanto, una menor reducibilidad. Esta mayor estabilidad puede ser resultado de la presencia de un menor contenido en Al^{3+} en el óxido mixto.

También se observa un desplazamiento del pico de reducción de menor temperatura a valores inferiores. En LaHT2-750 se atribuía este pico a Ni segregado o superficial [29,30], sin embargo, en los catalizadores LaHT3-750 y LaHT3,5-750, este pico debería atribuirse a Ni^{2+} segregado, ya que si fuese Ni^{2+} ocupando sitios superficiales del óxido mixto se reducirían a mayor temperatura debido a la mayor estabilidad es esta fase. En LaHT3,5-750 el pico de reducción de la especie a menor temperatura se reduce a la misma temperatura que el NiO puro (Fig.4.14), lo que indica su baja interacción con el soporte.

De acuerdo a estos resultados, las temperaturas de reducción elegidas fueron 650 °C para los catalizadores LaHT2-750 y LaHT3-750 y 450 °C para el catalizador LaHT3,5-750. De esta forma se reduce únicamente el Ni^{2+} libre, segregado o superficial, evitando la reducción del Ni^{2+} presente en el óxido mixto, lo que podría reducir la estabilidad del catalizador.

Tras la caracterización por TRP-MS de los catalizadores se puede concluir que:

- El Ni²⁺ está presente en el óxido mixto, lo que le confiere una mayor estabilidad y por tanto, una menor reducibilidad.
- El aumento en la relación molar Mg/Al provoca una mayor estabilidad de esta fase Mg(Ni,Al)O y por tanto, una menor reducibilidad, mientras que a su vez favorece la presencia de NiO libre o segregado.
- Las temperaturas de reducción elegidas fueron 650 °C para todos los catalizadores salvo para LaHT3,5-750 (450 °C).

6.11 Espectroscopía fotoelectrónica de rayos X

Las señales analizadas fueron C1s, La3d, Ni2p, Mg2p, Al2s y O1s. Inicialmente para compensar el efecto de carga, se ajustó el pico principal de C 1s a 284,6 eV y se corrigieron el resto de espectros con esa referencia.

Para el estudio del espectro Ni2p y La3d, se realizaron las siguientes asunciones: la distancia entre el doblete La 3d_{5/2} y La 3d_{3/2} es 16,8 y la relación de área La 3d_{5/2}: La 3d_{3/2} es 3:2 [33,31], la distancia entre el doblete Ni2p_{3/2} y Ni2p_{1/2} es 17,4 eV, la relación de área Ni2p_{3/2}: Ni2p_{1/2} es 2:1, el *shake-up* de Ni⁰ se considera despreciable frente al de Ni²⁺ y este *shake-up* se encuentra a + 6 eV del pico principal [32,33].

C1s. La Fig. 6.14 muestra los espectros XPS del C 1s. Puede distinguirse tres picos:

- Un pico principal a 284,6 eV, que se corresponde con carbono gráfico proveniente de contaminación.
- Dos picos a 286 y 289 eV correspondientes a iones carbonato presentes en la superficie de la muestra [34,35].
- Un pico a 282 eV, relacionado con carbono insaturado (C sp²) que se forma por la deshidrogenación del carbono gráfico sobre la superficie [36].

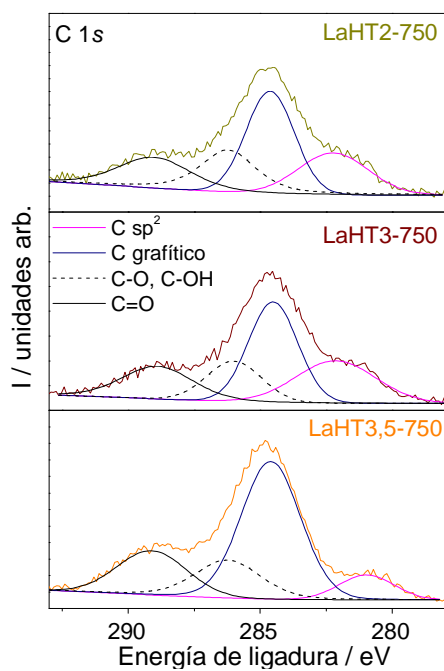


Fig. 6.14. Espectros XPS de C 1s.

La3d. La señal debida a los electrones 3d se encuentra constituida por el doblete La $3d_{5/2}$ y La $3d_{3/2}$ debido al acoplamiento espín-orbital (Fig. 6.15). Además, cada nivel se desdobla en dos, debido a la existencia de las configuraciones $3d^p 4f^q L$ y $3d^p 4f^q \bar{L}$ [37]. A aproximadamente 836 eV existe un pico asociado a la transición La $3d^p 4f^q \bar{L} \rightarrow La 3d^p 4f^q L$ [38], además del plasmón de La $3d_{5/2}$ solapado con un satélite de rayos X de Mg, que aparece a 847 eV, aproximadamente.

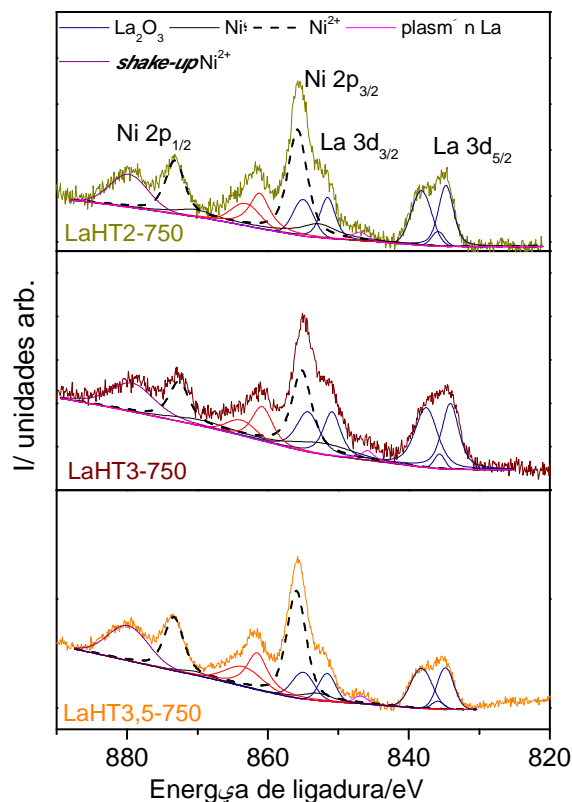


Fig. 6.15. Espectros XPS de La $3d_{5/2}$, La $3d_{3/2}$, Ni $2p_{3/2}$, Ni $2p_{1/2}$.

Los picos de lantano pueden asociarse a su forma química La_2O_3 (primer pico del doblete: 834,9 eV) [39] (Tabla 6.7), no observándose diferencias significativas entre los catalizadores.

Tabla 6.7. Energías de ligadura de La3d.

Energías de ligadura/ eV	LaHT2-750	LaHT3-750	LaHT3,5-750
La $3d_{5/2}$	834,7 838,2	834,7 838,2	834,6 838,1
<i>shake-up</i> La $3d_{5/2}$	835,9	836,0	836,0
La $3d_{3/2}$	851,5 855,0	851,5 855,0	851,7 855,1

Ni2p. La señal de Ni2p se desdobra en: Ni $2p_{3/2}$ y Ni $2p_{1/2}$ como consecuencia del acoplamiento espín-orbital. Los picos en rojo señalan el *shake-up* asociado a Ni $^{2+}$ y el plasmón de La $^{3+}$ que no pueden diferenciarse entre sí.

La Tabla 6.8 resume las energías de ligadura a las que aparece cada señal de níquel y el porcentaje de Ni 0 de cada catalizador. Las señales de Ni $^{2+}$ aparecen a energías de ligadura superiores a las teóricas para el NiO (Ni $2p_{3/2}$ = 854,5 eV), debido a la ya mencionada cesión de electrones por parte del níquel hacia el magnesio y aluminio, propia de la fase Mg(Ni,Al)O o Mg(Ni)O [40]. La energía de ligadura de Ni 0 es también ligeramente superior a la teórica (Ni $2p_{3/2}$ = 852,5eV) [41], lo que puede ser debido a la cesión de electrones por parte de Ni hacia La [42]. No existen diferencias significativas entre los catalizadores.

Tabla 6.8. Energías de ligadura de Ni2p y %Ni⁰.

Energías de ligadura/ eV	LaHT2-750	LaHT3-750	LaHT3,5-750
Ni ⁰ 2p _{3/2}	852,8	852,8	852,8
Ni ²⁺ 2p _{3/2}	855,8	855,8	855,8
Ni ⁰ 2p _{1/2}	870,2	870,2	870,2
Ni ²⁺ 2p _{1/2}	873,2	873,2	873,2
shake-up Ni ²⁺ 2p _{1/2}	879,8	879,9	879,7
% Ni ⁰	8	18	5

Los grados de reducibilidad se correlacionan bien con los resultados obtenidos por TPR-MS (apartado 4.4.9), donde un aumento en la relación molar Mg/Al provocaba una estabilización del óxido mixto, lo que daría lugar a una disminución de la reducibilidad. Sin embargo, también se favorece la aparición de Ni segregado o superficial siendo máxima en LaHT3-750, hecho por el cual el grado de reducción de LaHT3-750 aumenta.

Mg 2p y Al2s. En la Fig. 6.16 se muestran los espectros de Mg 2p y Al 2s de todos los catalizadores.

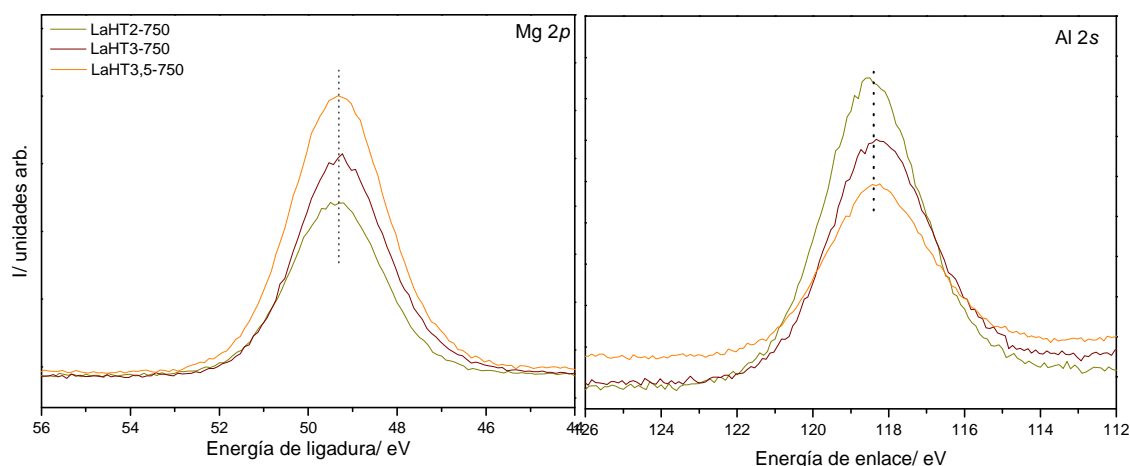


Fig. 6.16. Espectros XPS de Mg 2p y Al 2s.

Conforme aumenta la relación Mg/Al el pico de Al 2s se hace más ancho. Algunos autores han reportado diferentes energías de enlace en función de la coordinación de aluminio. La mayor anchura del pico puede ser debida a la presencia de ambos entornos en la superficie. La Tabla 6.9 recoge las energías de ligadura de las bandas Mg 2p y Al 2s, observándose que la energía de ligadura de ambas señales son inferiores a las de MgO puro (50,1 eV) [43] y a la de Al₂O₃ puro (119,4 eV) [31]. Esto indica en primer lugar que el aluminio está presente en la red y en segundo lugar que existe una fuerte interacción de Al³⁺ con Mg²⁺ y Ni²⁺ en la fase Mg(Ni,Al)O, produciéndose transferencia de electrones desde níquel hacia aluminio y magnesio. No se observan diferencias significativas entre los catalizadores.

Tabla 6.9. Energías de ligadura de Mg 2p y Al 2s.

Energías de ligadura/ eV	LaHT2-750	LaHT3-750	LaHT3,5-750
Mg 2p	49,4	49,3	49,3
Al 2s	118,4	118,3	118,3

O1s. Los espectros XPS de O1s (Fig. 6.17) presentan dos picos, uno relativo a O^{2-} (~530 eV) y otro correspondiente a oxígeno presente en los grupo hidroxilos y en los aniones carbonato (~531 eV) [44]. Ambos picos son anchos y probablemente son la suma de las contribuciones de todas las especies O^{2-} y HO^- presentes, que serán diferentes dependiendo del átomo al que estén enlazadas [45].

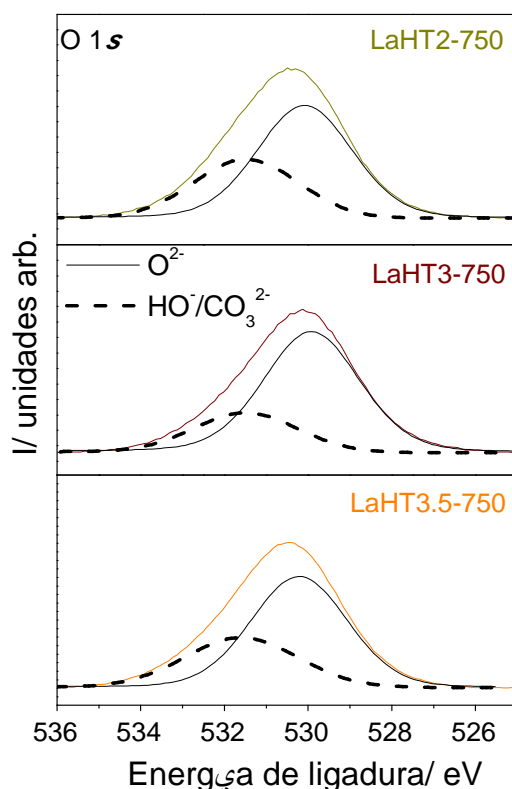


Fig. 6.17. Espectros XPS de O1s.

Se observa una ligera disminución de O^{2-} lo que indica una mayor basicidad, lo que corrobora los resultados de basicidad (apartado 6.8).

Tabla 6.10. Energías de ligadura de O1s.

Energías de ligadura/ eV	LaHT2-750	LaHT3-750	LaHT3,5-750
O^{2-}	530,1	530,0	529,9
CO_3^{2-}/HO^-	531,5	531,6	531,3

Salvo en el catalizador LaHT2-750, la composición superficial y bulk es similar, no observándose un enriquecimiento de aluminio. Esto puede deberse a la menor proporción de

Al_{Td} (apartado 6.3) que parece ser el que más tendencia tiene a migrar de acuerdo con los resultados de McKenzie y col. [11]. Sin embargo, la relación molar Mg/Al debe influenciar también este hecho puesto que los catalizadores calcinados a temperaturas inferiores a 750 °C (estudiados en el capítulo 5), mostraron enriquecimiento superficial de aluminio a pesar de que presentaron relación Al_{Td}/Al_{Oh} .

Tabla 6.11. Composición molar superficial y bulk.

Catalizadores	XPS				ICP-MS			
	Ni	La	Mg	Al	Ni	La	Mg	Al
LaHT2-750	0,05	0,01	1,00	0,8	0,05	0,01	1,00	0,6
LaHT3-750	0,04	0,01	1,00	0,4	0,04	0,01	1,00	0,4
LaHT3,5-750	0,05	0,01	1,00	0,4	0,05	0,01	1,00	0,4

Tras el análisis por XPS podemos concluir que:

- La reducibilidad de níquel es parcial tras el tratamiento de reducción.
- Se confirma la presencia de Ni^{2+} y Al^{3+} en el óxido mixto debido a la modificación de sus energías de ligadura.
- Al aumentar la relación molar Mg/Al, no se observa enriquecimiento de Al^{3+} sobre la superficie.

6.12 Quimisorción de H_2

A partir de las medidas de quimisorción de H_2 se ha determinado el número de átomos metálicos activos por gramo de catalizador y la superficie metálica activa en reacción, de acuerdo al apartado 2.2.12. No ha podido determinarse el grado de dispersión ni el área metálica ya que no se pudo cuantificar el contenido total de Ni^0 .

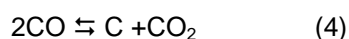
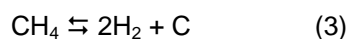
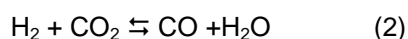
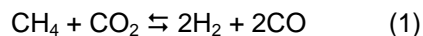
Puede observarse un máximo de H_2 quimisorbido en el catalizador LaHT3-750 que podría indicar una mayor cantidad de Ni^0 en superficie o la presencia de tamaño de partículas inferiores.

Tabla 6.12. Resultados de quimisorción de H_2 .

Catalizadores	H_2 quimisorbido ($mL \cdot g_{cat}^{-1}$)	Centros activos superficiales ($10^8 \cdot at \cdot Ni \cdot g_{cat}^{-1}$)	Superficie catalítica ($m^2 \cdot g_{cat}^{-1}$)
LaHT2-750	0,16	8,34	0,54
LaHT3-750	0,18	9,76	0,63
LaHT3,5-750	0,10	5,18	0,34

6.13 Ensayos catalíticos

La reacción principal objeto de este estudio es la de reacción de reformado seco de metano (1). Sin embargo, existen otras reacciones que pueden participar como son la de *water-gas-shift* inversa (2) o las de formación de carbono (3) y (4).



Con el fin de comparar la actividad y estabilidad de los catalizadores LaHT2-750, LaHT3-750 y LaHT3,5-750, se realizaron ensayos catalíticos de reformado seco de metano de 50 h de duración, según las condiciones descritas en el apartado 2.3.3.3. Las temperaturas de reducción de los catalizadores fueron de 650 °C salvo para LaHT3,5-750 (450°C). En este catalizador no se observó conversión a W/F 0,8 mg·min·cm⁻³, ni aumentando dicha relación hasta 4,8 mg·min·cm⁻³. Es decir, su actividad es muy baja. El ensayo catalítico se repitió reduciendo a 700 °C, con lo que se reduciría parcialmente el Ni²⁺ presente en el óxido mixto. En estas condiciones se obtuvieron elevadas conversiones de metano, pero sin embargo, una baja estabilidad (Fig. 6.18) debida a formación de carbono (gráfica no mostrada).

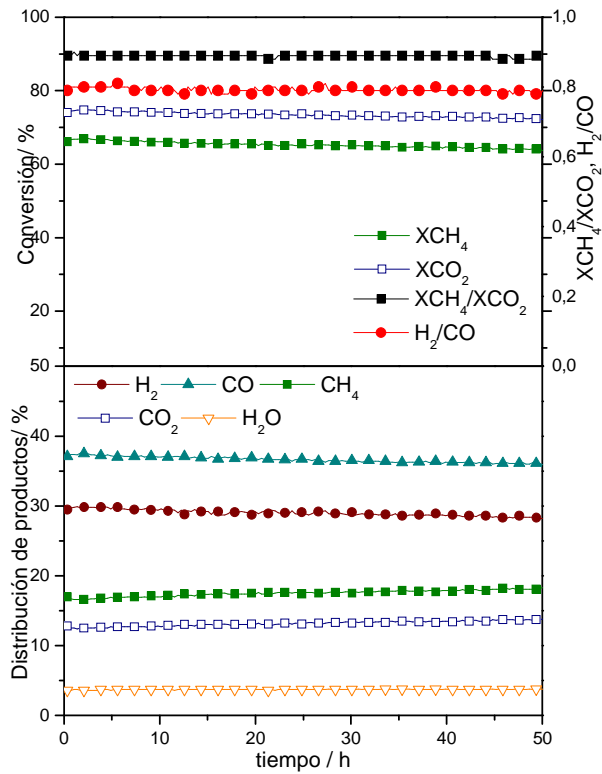


Fig. 6.18. Conversiones de CH₄ y CO₂ en el ensayo catalítico de reformado seco de metano. Condiciones de reacción: W/F = 0,8 mg·min·cm⁻³, CH₄:CO₂ 1:1 y temperatura de reacción = 700 °C.

Los catalizadores LaHT2-750 y LaHT3-750 (reducidos a 650 °C) se ensayaron durante 50 h, sin mostrar signos de desactivación y sin detectarse formación de carbono. Por ello, se repitió el experimento manteniendo los catalizadores durante aproximadamente 120 h (Fig. 6.19).

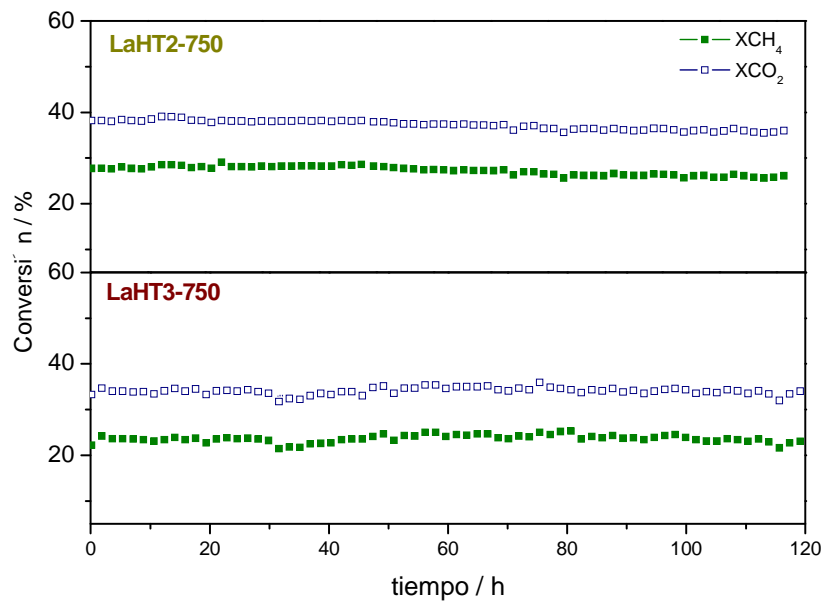


Fig. 6.19. Conversiones de CH₄ y CO₂ en los ensayos catalíticos de reformado seco de metano. Condiciones de reacción: W/F = 0,8 mg·min·cm⁻³, CH₄:CO₂ 1:1 y temperatura de reacción = 700 °C.

En ambos casos, la conversión de dióxido de carbono (X_{CO_2}) es superior a la de metano (X_{CH_4}), debido a la participación de la reacción de *water-gas-shift* inversa (RWGS) (2) [46].

El aumento en las conversiones en las primeras horas en reacción, sobre todo en LaHT3-750, podría explicarse por la formación de nuevos centros activos cuando el catalizador se expuso a la mezcla de reacción [47,48]. Ésto provocaría que el valor de TOF estuviese sobreestimado (Tabla 6.13), lo que podría explicar las mayores actividades catalíticas intrínsecas obtenidas respecto a las reportadas en bibliografía [49,50]. Este aumento de centros activos podría deberse a la reducción de Ni^{2+} superficial o a la migración de Ni^0 hacia la superficie.

Tabla 6.13. Actividades catalíticas y coeficientes de desactivación.

Catalizadores	Actividad ($10^{-4} \cdot \text{mol CH}_4 \cdot \text{g}_{\text{cat}}^{-1} \cdot \text{s}^{-1}$)	TOF (s^{-1})	Tasa de desactivación (k_d) / h^{-1}
LaHT2-750	2,79	20	$7,5 \cdot 10^{-4}$
LaHT3-750	2,60	30	0

Es notable la gran estabilidad encontrada en ambos catalizadores, sobre todo en el catalizador LaHT3-750 donde no se detectaron signos de desactivación durante las 120 h que se mantuvo en reacción. Son pocos los estudios que reportan estabilidades comparables, entre los que destacan las 120 h de estabilidad de Al-Fatesh y col. [51] con su catalizador (3%Ni+0,15%Ce+0,05%Ca)/ γ - Al_2O_3) operando a 850 °C. Roh y col. [52] operaron su catalizador Ni-Ce_{0,8}Zr_{0,2}O₂ a 800 °C, permaneciendo estable durante 100h en reacción. Xu y col. [53] obtuvieron dos catalizadores (Ni/MgO-AS-270 y Ni/MgO-AN-270) estables durante 100 h, trabajando a 757 °C. Tomishige y col. [54] reportaron estabilidades del catalizador Ni_{0,03}Mg_{0,97}O durante 100 h en reacción a 850 °C y W/F de 1,2 g·h·mol⁻¹. El catalizador Ni/La₂O₃ de Verykios y col. [55] se mantuvo estable durante 100 h en reacción operando a 750 °C y una W/F de 2·10⁻³ g·s·mL⁻¹. Qian y col. [56] reportaron 100 h de estabilidad con su catalizador 0,5Rh/H-Beta trabajando a 850 °C y una relación molar CH₄:CO₂:N₂=1:1:3. Es decir, todos los estudios que presentan estabilidades comparables a las reportada en esta memoria se realizaron a bajas velocidades espaciales, lo que podría enmascarar la desactivación debido al exceso de centros activos en comparación con el caudal de reactivos y a temperaturas superiores a 750 °C, en las que la formación de carbono está menos favorecido. El único estudio en condiciones similares a las nuestras (T = 700 °C y CH₄:CO₂ 1:1) lo llevaron a cabo Liu y col. [57] a una velocidad espacial de 4,8·10⁴ mL·g⁻¹·h⁻¹ con el catalizador La₂NiO₄ manteniéndose estable durante 80 h.

La distribución de productos obtenida en los ensayos catalíticos muestra la aparición de H₂O (Fig. 6.20) lo que confirma la participación de la reacción de RWGS (2).

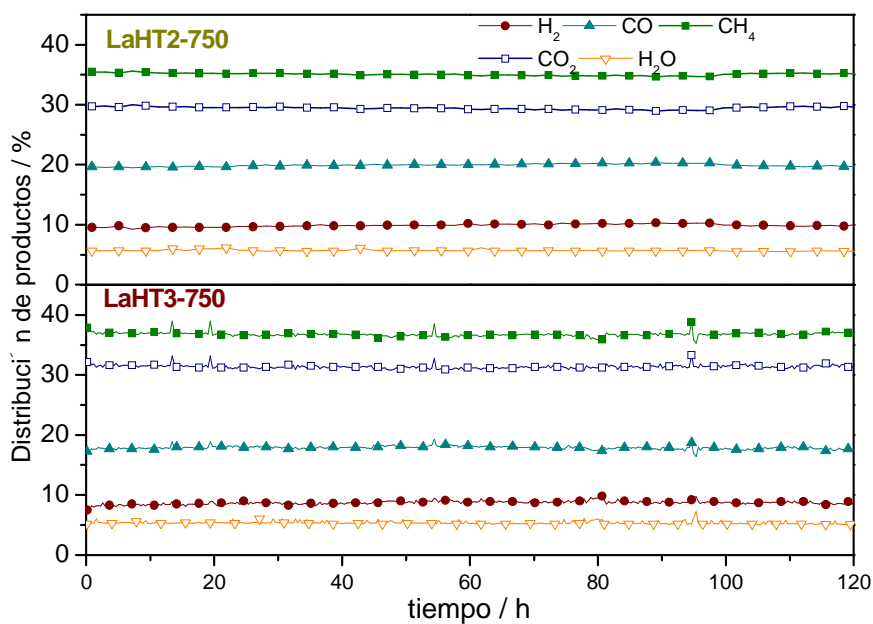


Fig. 6.20. Distribución de productos de los ensayos catalíticos de reformado seco de metano. Condiciones de reacción: $W/F = 0,8 \text{ mg}\cdot\text{min}\cdot\text{cm}^{-3}$, $\text{CH}_4:\text{CO}_2$ 1:1 y temperatura de reacción = $700 \text{ }^\circ\text{C}$.

Puesto que las conversiones de ambos catalizadores son diferentes, no pueden establecerse comparaciones entre sus distribuciones de producto, ya que están influenciadas por la reacción RWGS (2) que a su vez depende de las conversiones de CO_2 alcanzadas, al determinar la cantidad de CO_2 disponible para reaccionar con H_2 .

En general, las bajas conversiones a las que estamos trabajando para determinar la actividad catalítica, favorecen la reacción de RWGS (2) debido a la gran cantidad de CO_2 presente en el medio, que hace que las selectividades, medidas como la relación H_2/CO , sean mucho menores a la unidad (Fig. 6.21). Debido a la participación de esta reacción, también las relaciones $\text{XCH}_4/\text{XCO}_2$ son menores a 1.

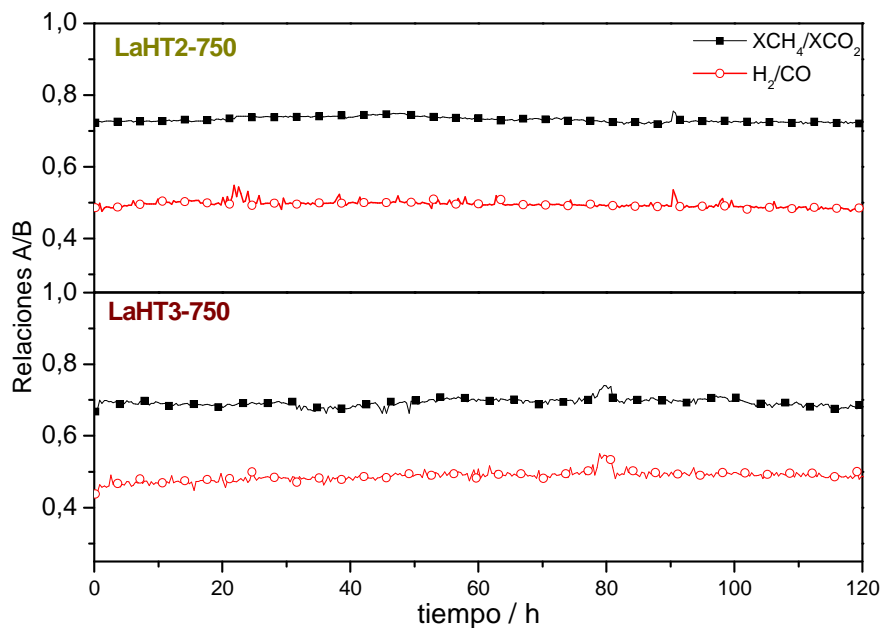


Fig. 6.21. Relaciones X_{CH_4}/X_{CO_2} e H_2/CO de los ensayos catalíticos de reformado seco de metano. Condiciones de reacción: $W/F = 0,8 \text{ mg}\cdot\text{min}\cdot\text{cm}^{-3}$, $CH_4:CO_2$ 1:1 y temperatura de reacción = $700 \text{ }^\circ\text{C}$.

Tras los ensayos catalíticos puede concluirse que:

- Se ha obtenido un catalizador (LaHT3-750) activo y estable a la reacción de reformado seco de metano, que se mantuvo en reacción 120 h sin apreciables signos de desactivación. El catalizador LaHT2-750, sin embargo, mostró una ligera desactivación.
- El aumento de la relación molar Mg/Al provoca una disminución de la actividad sobre todo a partir de una relación real de 2,4.
- En todos los casos se observó un periodo inicial de activación que podría ser resultado de un aumento de centros activos.
- En todos los catalizadores se produce como reacción secundaria la de RWGS.

6.14 Caracterización post-reacción

Para determinar la posible deposición de carbono durante la reacción, los catalizadores se caracterizaron mediante TPO-MS (Fig. 6.22). En ambos catalizadores existe una pérdida de masa inicial debida al H_2O y CO_2 fisisorbido. En LaHT2-750 aparece un pico a $300 \text{ }^\circ\text{C}$ consecuencia de la gasificación de C_α , carbono que representa las especies activas de carbono responsables de la formación del gas de síntesis [58], que solapa con el CO_2 fisisorbido. También se observan dos picos a mayores temperaturas (700 y $900 \text{ }^\circ\text{C}$) que se relacionan con carbono catalítico que requieren de la participación del catalizador para formarse y que suelen

ser los responsables de la desactivación del catalizador [58]. Estos picos pueden asociarse con C_{β} y C_{γ} .

En el catalizador LaHT3-750 aparece un pico poco intenso a 780 °C que puede clasificarse como catalítico.

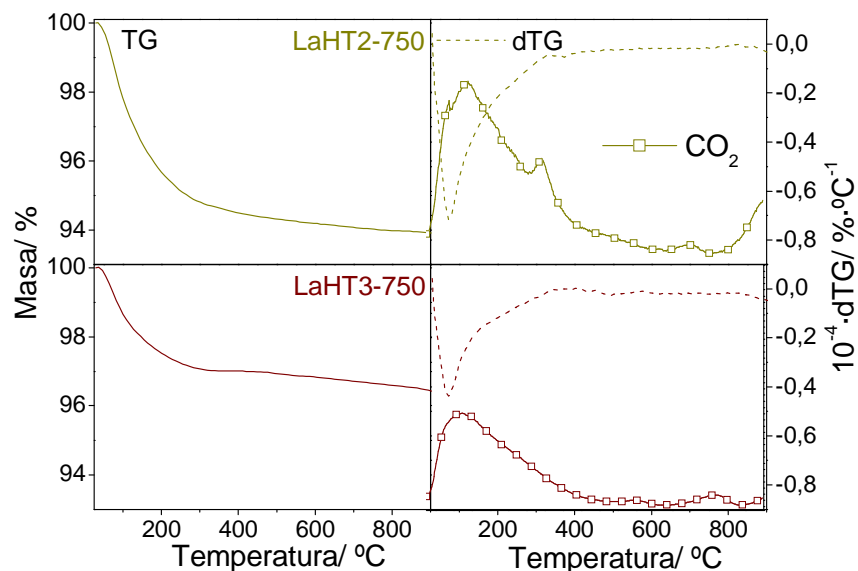


Fig. 6.22. TPO-MS de los catalizadores tras los ensayos catalíticos.

La Tabla 6.14 resume las tasas de formación de carbono de ambos catalizadores. Puesto que la gasificación a 900 °C del catalizador LaHT2-750 no se completó, para el cálculo de las tasas de formación de carbono se consideró que su pérdida de masa era dos veces la pérdida registrada. Puede observarse una significativa disminución de la tasa de formación de carbono en el catalizador LaHT3-750, lo que explicaría su buena estabilidad.

Tabla 6.14. Tasas de formación de carbono de los catalizadores tras la reacción.

Catalizador	Tasa de formación de carbono ($g_C \cdot g_{cat}^{-1} \cdot h^{-1}$)
LaHT2-750	0,079
LaHT3-750	0,015

Para determinar la morfología del carbono depositado, los catalizadores post-reacción se caracterizaron mediante microscopía SEM-EDX (Fig. 6.23). Mientras que el catalizador LaHT2-750 muestra filamentos de carbono cubriendo la superficie del catalizador (Fig. 6.23b), en el catalizador LaHT3-750 no se observaron dichos filamentos (Fig. 6.23d).

La desactivación del catalizador LaHT2-750 puede deberse a la rotura del filamento depositándose sobre la superficie del catalizador encapsulando los centros activos. Otra posibilidad sería la rotura de la partícula de níquel presente en el filamento [59].

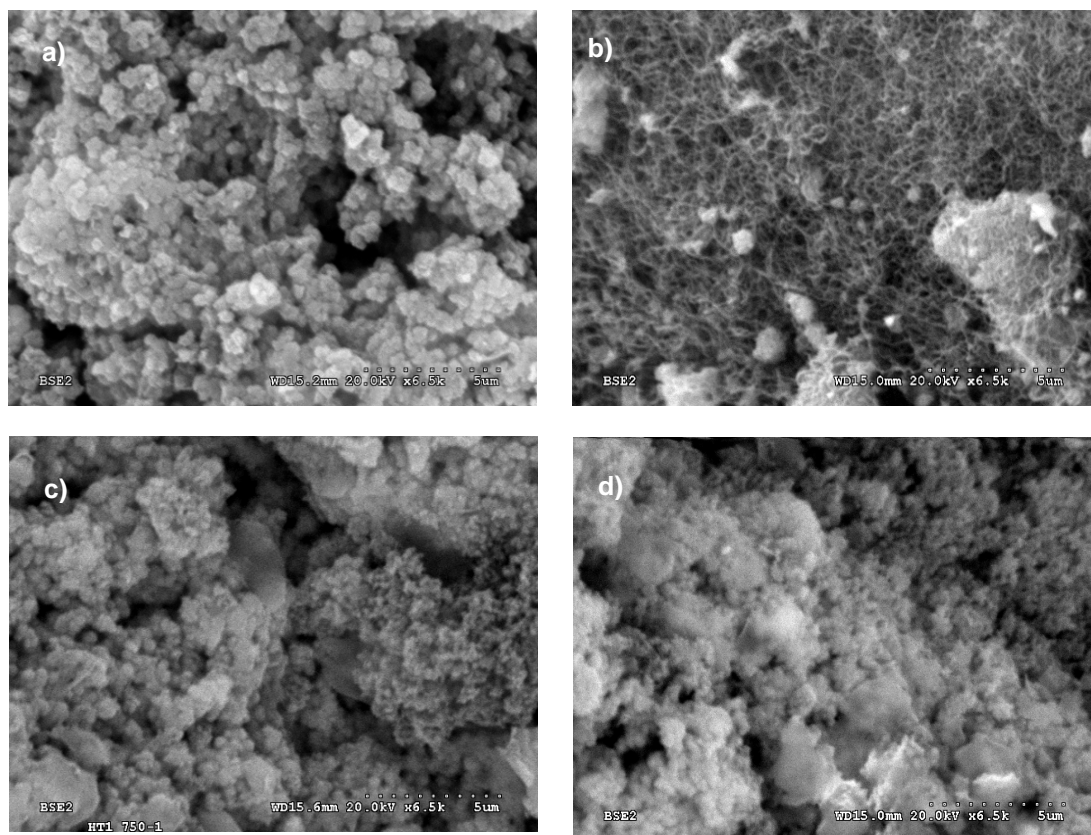
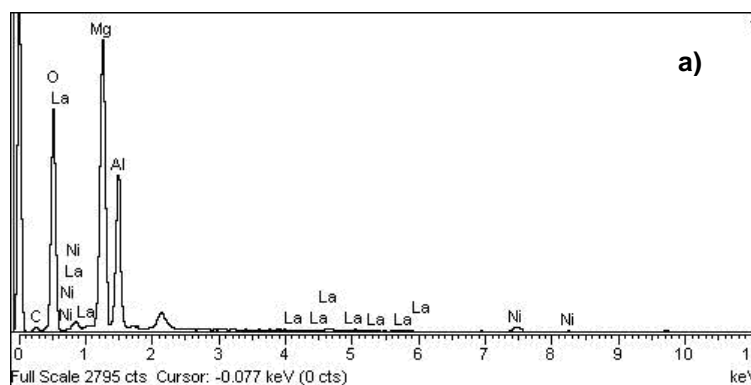


Fig. 6.23. Imágenes SEM: a) LaHT2-750 fresco, b) LaHT2-750 post-reacción, c) LaHT3-750 fresco, d) LaHT3-750 post-reacción.

La composición superficial de los catalizadores tras la reacción se estudió mediante análisis químico por EDX (Fig. 6.24):



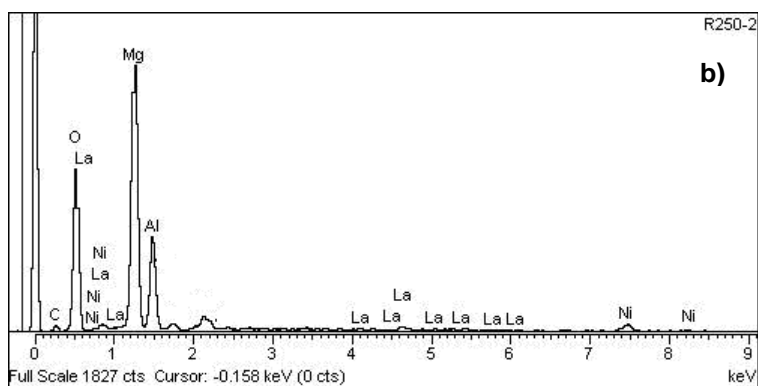


Fig. 6.24. Análisis químico realizado por espectroscopía EDX de los catalizadores: a) LaHT2-750 post-reacción y b) LaHT3-750 post-reacción.

La Tabla 6.15 resume las composiciones molares referidas al contenido de oxígeno por ser el mayoritario. No existen diferencias entre los catalizadores frescos y los usados.

Tabla 6.15. Composiciones molares obtenidas mediante EDX para los catalizadores frescos y post-reacción.

Catalizadores	Fresco					Post-reacción				
	Ni	La	Mg	Al	C	Ni	La	Mg	Al	C
LaHT2-750	0,01	0,003	0,3	0,2	0,4	0,02	0,007	0,3	0,2	0,4
LaHT3-750	0,02	0,004	0,3	0,1	0,3	0,01	0,003	0,3	0,1	0,2

Tras la caracterización post-reacción puede concluirse que:

- Sobre el catalizador de menor relación molar Mg/Al se depositó carbono insaturado o catalítico de morfología filamentososa que provocó una ligera desactivación del catalizador.
- El catalizador LaHT3-750 mostró una baja tasa de deposición de carbono que no pudo detectarse por microscopía SEM debido probablemente a su bajo contenido o a que los filamentos presentes son de bajo diámetro.

6.15 Resumen y conclusiones

El aumento en la relación molar Mg/Al hace que tras la calcinación del precursor se forme una fase MgO más cristalina por lo que puede distinguirse también la fase NiO. Ambas fases interactúan fuertemente formando un óxido mixto donde se incorpora también Al³⁺. La presencia de aluminio en coordinación tetraédrica indica la formación de cluster Mg-Al tipo espinela. Esta coordinación está menos favorecida cuanto mayor es la relación que además coincide con un mayor contenido en lantano que como se indicó en el capítulo 4 favorece la coordinación octaédrica.

El aumento de la relación Mg/Al provoca una mayor estabilidad del óxido mixto y por tanto, una menor reducibilidad de Ni²⁺, debido a la menor presencia de aluminio. A su vez favorece la formación de especies superficiales cuya interacción con el soporte disminuye conforme aumenta esta relación. Esto podría deberse a la menor presencia de aluminio superficial que podría ser el que estabiliza esta fase.

Los tres catalizadores son sólidos mesoporosos de elevada área superficial, siendo menor al aumentar la relación molar Mg/Al. La presencia de mesoporos disminuye posibles problemas difusionales, favoreciendo el proceso catalítico. Estos sólidos son fundamentalmente básicos y más cuanto mayor es la relación molar Mg/Al. El catalizador LaHT3-750 es el que presenta mayor proporción de centros fuertes. Están formados por aglomerados de partículas de tamaños heterogéneos pero de composición homogénea, siendo menor el tamaño cuanto mayor es la relación molar Mg/Al.

El aumento de la relación molar Mg/Al conlleva a una mayor cantidad de H₂ quimisorbido lo que indica mayor cantidad de Ni⁰ superficial o partículas más pequeñas.

El aumento de la relación molar Mg/Al disminuye la actividad, sobre todo a partir de Mg/Al = 2,4. El catalizador LaHT3-750 mostró una buena actividad y estabilidad durante 120 h en reacción con una cantidad de carbono depositada muy baja. Por ello, este será el catalizador empleado para el estudio de las condiciones de operación.

REFERENCIAS BIBLIOGRÁFICAS

- 1 CAVANI, F., TRIFIRÒ, F., VACCARI, A., Hydrotalcite-type anionic clays: Preparation, properties and applications. *Catal. Today*, Vol. 11, 1991, pp: 173-301.
- 2 REICHLE, W.T. The nature of the Thermal Decomposition of a Catalytically Active Anionic Clay Mineral. *Solid State Ionics* Vol. 22, 1986, pp: 135-159.
- 3 TAKEHIRA, K, OHI, T, MIYATA, T, SHIRAGA, M, SANO, T., Steam reforming of CH₄ over Ni-Ru catalysts supported on Mg-Al mixed oxide. *Top. Catal.* Vol. 42, 2007, pp: 471-474.
- 4 KOO, K.Y, ROH, H.-S., SWO, Y.T., SEO, D.J., YOON, W.L., PARK, S.B. Coke study on MgO-promoted Ni/Al₂O₃ catalyst in combined H₂O and CO₂ reforming of methane for gas to liquid (GTL) process. *Appl. Catal. A*. Vol. 340, 2008, pp:b183-190.
- 5 PEREZ-LOPEZ, O.W., SENGER, A., MARCILIO, N.R., LANSARIN, M. A., Effect of composition and thermal pretreatment on properties of Ni-Mg-Al catalysts for CO₂ reforming of methane, *Appl. Catal. A*. Vol. 303, 2006, pp: 234-244.
- 6 BRINKER, C.J., SCHERER, G.W., Sol-gel Science; Academic Press: 1989.
- 7 REY, F., FORNÉS, V., ROJO, J.M., Thermal decomposition of Hydrotalcites. An Infrared and Nuclear Magnetic Resonance Spectroscopic Study, *J. Chem. Soc. Faraday Trans.* Vol. 88, 1992, pp: 2233-2238.
- 8 MACKENZIE, K.J.D., MEINHOLD, R.H., SHERIFF, B.L., SU, Z., ²⁷Al and ²⁵Mg Solid-state Magic-angle Spinning Nuclear Magnetic Resonance Study of Hydrotalcite and its Thermal Decomposition Sequence, *J. Mater. Chem.* Vol. 3, 1993, pp: 1263-1269.
- 9 ROHRER, C.L., ROHRER, G.S., Monte Carlo Simulations of Mg(Al)O Solid Solutions Based on Crystal Chemical Rules, *Chem. Mater.* Vol. 6, 1994, pp: 501-507.
- 10 AKIIT, J. W., Multinuclear Studies of Aluminium Compounds, *Prog. Nucl. Magn. Reson. Spectrosc.* Vol. 21, 1989, pp: 1-149.
- 11 MACKENZIE, A.L., FISHEL, C.T., DAVIS, R.J., Investigation of the Surface Structure and Basic Properties of Calcined Hydrotalcites, *J. Catal.* Vol. 138, 1992, pp:547-561.
- 12 SING, K.S.W., EVERETT, D.H., HAUL, R.A.W., MOSCOU, L., PIEROTTI, R.A., ROUQUEROL, J., SIEMIENIEWSKA, T., Reporting physisorption data for gas/solid systems with special reference to the determination of surface area and porosity, *Pure Appl. Chem.* Vol. 57, 1985, pp: 603-619.
- 13 CANTRELL, D.G., GILLIE, L.J., LEE, A.F., WILSON, K., Structure-reactivity correlations in MgAl hydrotalcite catalysts for biodiesel synthesis, *Appl. Catal. A*, Vol. 287, 2005, pp: 183-190.
- 14 JOHN, C.S., ALMA, N.C.M., HAYS, G.R., Characterization of Transitional Alumina by Solid-state Magic Angle Spinning Aluminium NMR, *Appl. Catal.* Vol. 6, 1983, pp: 341-346.
- 15 PÉREZ-RAMÍREZ, J., ABELLÓ, S., VAN DER PERS, N.M., Influence of the Divalent Cation on the Thermal Activation and Reconstruction of Hydrotalcite-like Compounds, *J. Phys. Chem. C*, Vol. 111, 2007, pp: 3642-3650.
- 16 ABELLÓ, S., MITCHELL, S., SANTIAGO, M., STOICA, G., PÉREZ-RAMÍREZ, J., Perturbing the properties of layered double hydroxides by continuous coprecipitation with short residence time. *J. Mater. Chem.* Vol. 20, 2010, pp: 5878-5887.
- 17 MELONI, D., MONACI, R., SOLINAS, V., AUROUX A., DUMITRIU, E., Characterization of the active sites in mixed oxides derived from LDH precursors by physico-chemical and catalytic techniques. *Appl. Catal. A* Vol. 350, 2008, pp: 86-95.
- 18 SILVA, C.C.C.M., RIBEIRO, N.F.P., SOUZA, M.M.V.M, ARANDA, D.A.G., Biodiesel production from soybean oil and methanol using hydrotalcites as catalyst, *Fuel Processing Technology*, Vol. 91, 2010, pp: 205-210.

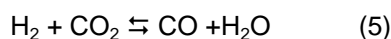
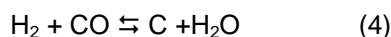
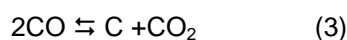
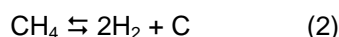
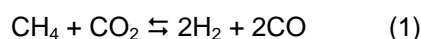
-
- 19 CORMA, A., FORNÉS, V., MARTÍN-ARANDA, R.M., REY, F., Determination of base properties of hydrotalcites: Condensation of benzaldehyde with ethyl acetoacetate. *J. Catal.* Vol. 134, 1992, pp: 58-65.
- 20 CORMA, A., FORNÉS, V. REY, F., Hydrotalcites as Base Catalysts: Influence of the Chemical Composition and Synthesis Conditions on the Dehydrogenation of Isopropanol. *J. Catal.* Vol. 148, 1994, pp: 205-212.
- 21 LEVER, A. B. P., Inorganic Electronic spectroscopy, 2nd Edition, Elsevier, Amsterdam, 1984, pp: 507.
- 22 DAVIDSON, A., TEMPERE, J.F., CHE., M., Spectroscopic Studies of nickel (II) and Nickel(III) Species Generated upon Thermal Treatments of Nickel/Ceria-Supported Materials. *J.Phys.Chem.* Vol. 100, 1996, pp: 4919-4929.
- 23 TEJEDOR-TEJEDOR, M.I., ANDERSON, M.A., HERBILLON, A.J., An Investigation of the Coordination Number of Ni²⁺ in Nickel Bearing Phyllosilicates Using Diffuse Reflectance Spectroscopy. *J. Solid State Chem.* Vol. 50, 1983, pp: 153-162.
- 24 FROST, R.L., SPRATT, H.J., PALMER, S.J., Infrared and near-infrared spectroscopic study of synthetic hydrotalcites with variable divalent/trivalent cationic ratios, *Spectrochim. Acta Part A*, Vol. 72, 2009, pp: 984-988.
- 25 MORA, M. LÓPEZ, M.I., JIMÉNEZ-SANCHIDRIÁN C., RUIZ, J.R., Study of organo-hybrid layered double hydroxides by medium and near infrared spectroscopy, *Spectrochim. Acta Part A*, Vol. 78, 2011, pp: 989-995.
- 26 CAVANI, F., TRIFIRÒ, F., VACCARI, A., Hydrotalcite-type anionic clays: Preparation, properties and applications. *Catal. Today*, Vol. 11, 1991, pp: 173-301.
- 27 PEREZ-LOPEZ, O.W., SENGER, A., MARCILIO, N.R., LANSARIN, M. A., Effect of composition and thermal pretreatment on properties of Ni–Mg–Al catalysts for CO₂ reforming of methane, *Appl. Catal. A*. Vol. 303, 2006, pp: 234-244.
- 28 TAKEHIRA, K., SHISHIDO, T., WANG, P., KOSAKA, T. Kosaka, TKAKI, K., Autothermal reforming of CH₄ over supported Ni catalysts prepared from Mg–Al hydrotalcite-like anionic clay. *J. Catal.* Vol. 221, 2004, pp: 43-54.
- 29 ASCHENBRENNER, O., MCGUIRE, P., ALSAMAQ, S., WANG, J., SUPASITMONGKOL, S., AL-DURI, B., STYRING, P., WOOD, J., Adsorption of carbon dioxide on hydrotalcite-like compounds of different compositions. *Chem. Eng Research and Design*, Vol. 89, 2011, pp: 1711-1721
- 30 WANG, Y-H., LIU, H.M., XUM B-Q., Durable Ni/MgO catalysts for CO₂ reforming of methane: Activity and metal-support interaction., *J. Mol. Catal. A*. Vol. 299, 2009, pp: 44-52.
- 31 LUCRÉDIO, A.F., BELLIDO, J.D.A., ASSAF, E.M., Effects of adding La and Ce to hydrotalcite-type Ni/Mg/Al catalyst precursor on steam reforming reactions, *Appl. Catal. A*, Vol. 388, 2010, pp: 77-85.
- 32 NATESAKHAWAT, S., WATSON, R.B., WANG, X., OZKAN, U.S., Deactivation characteristics of lanthanide-promoted sol-gel Ni/Al₂O₃ catalysts in propane steam reforming, *J. Catal.* Vol. 234, 2005, pp: 496-508.
- 33 WAGNER, C.D., RIGGS, W.M., DAVIS, L.E., MOULDER, J.F., MUILENBERG, G.E., Handbook of X-ray photoelectron spectroscopy, Perkin Elmer Corporation, 1979, pp:80-81.
- 34 CASANAVE, S., MARTINEZ, H., GUIMON, C., AUROUX, A., HULEA, V., CORDONEANU, A., DIMITRIU, E., Acid-base properties of Mg-Ni-Al mixed oxides using LDH precursors, *Thermochimica Acta*, Vol. 379, 2001, pp: 85-93.

- 35 GARCÍA-DIÉGUEZ, M., PIETA, I.S., HERRERA, M.C., LARRUBIA, M.A., ALEMANY, L.J., Nanostructured Pt- and Ni-based catalysts for CO₂-reforming of methane. *J. Catal.* Vol. 270, 2010, pp: 136-145.
- 36 WALKER, G.S., PYKE, D.R., WERRETT, C.R., WILLIAMS, E., BHATTACHARYA, A.K., Surface reactivity of aluminas prepared by different techniques. *Appl. Surf. Sci.* Vol. 147, 1999, pp: 228-234.
- 37 NOVOSSELOV, A., TALIK, PAJACZKOWSKA, A., An X-ray photoelectron spectroscopy study on electron structure of some Ln-containing (Ln = La, Pr, Nd, Gd) oxide crystals, *J. Alloys Compounds.* Vol. 351, 2003, p: 50-53.
- 38 MULLICA, D.F., PERKINS, H.O., LOK, C.K.C., YOUNG, V., The X-ray photoemission spectra of La(OH)₃, *J. Electron Spectrosc. Related Phenom.*, Vol. 61, 1993, pp: 337-355.
- 39 WAGNER, C.D., RIGGS, W.M., DAVIS, L.E., MOULDER, J.F., MUILENBERG, G.E., Handbook of X-ray photoelectron spectroscopy, Perkin Elmer Corporation, 1979, pp:80-81.
- 40 DAZA, C. E., GALLEGRO, J., MORENO, J. A., MONDRAGÓN, F., MORENO, S., MOLINA, R., CO₂ reforming of methane over Ni/Mg/Al/Ce mixed oxides. *Catal. Today.* Vol. 133-135, 2008, pp: 357-366.
- 41 LUCRÉDIO, A.F., BELLIDO, J.D.A., ASSAF, E.M., Effects of adding La and Ce to hydrotalcite-type Ni/Mg/Al catalyst precursor on steam reforming reactions, *Appl. Catal. A*, Vol. 388, 2010, pp: 77-85.
- 42 BAEK, S.-C., BAE, J.-W., CHEON, J.Y., JUN, K.-W., LEE, K.-Y., Combined Steam and Carbon Dioxide Reforming of Methane on Ni/MgAl₂O₄: Effect of CeO₂ Promoter to Catalytic Performance. *Catal. Lett.* Vol. 141, 2011, pp: 224-234.
- 43 ARDIZZONE, S., BIANCHI, C.L., FADONI, M., VERCELLI, B., Magnesium salts and oxide: an XPS overview, *Appl. Surf. Sci.*, Vol. 119, 1997, pp: 253-259.
- 44 LIMA, S.M., PEÑA, M.A., FIERRO, J.L.G., ASSAF, J.M., La_{1-x}Ca_xNiO₃ Perovskite Oxides: Characterization and Catalytic Reactivity in Dry Reforming of Methane, *Catal. Lett.*, Vol. 124, 2008, pp: 195-203.
- 45 LIMA, S.M., PEÑA, M.A., FIERRO, J.L.G., ASSAF, J.M., La_{1-x}Ca_xNiO₃ Perovskite Oxides: Characterization and Catalytic Reactivity in Dry Reforming of Methane, *Catal. Lett.*, Vol. 124, 2008, pp: 195-203.
- 46 BENITO, M., GARCÍA, S., FERREIRA-APARICIO, P., GARCÍA SERRANO, L., DAZA, L., Development of biogas reforming Ni-La-Al catalysts for fuel cells, *J. Power Sources*, Vol. 169, 2007, pp: 177-183.
- 47 ROSTRUP-NIELSEN, J.R., HANSEN, J.H.B., CO₂-reforming of methane over transition metals. *J. Catal.* Vol. 144, 1993, pp: 38-49.
- 48 RUCKENSTEIN, E. HU, Y.H., Carbon dioxide reforming of methane over nickel/ alkaline earth metal oxide catalysts, *Appl Catal A*. Vol. 133, 1995, pp: 149-161.
- 49 IWASA, N., TAKIZAWA, M., ARAI, M., Preparation and application of nickel-containing smectite-type clay materials for methane reforming with carbon dioxide, *App. Catal. A*. Vol. 314, 2006, pp: 32-39.
- 50 WANG, Y.-H., LIU, H.M., XUM B.-Q., Durable Ni/MgO catalysts for CO₂ reforming of methane: Activity and metal-support interaction., *J. Mol. Catal. A*. Vol. 299, 2009, pp: 44-52.
- 51 AL-FATESH, A.S.A., FAKEEHA, A.H., ABASAEED, A.E., Effects of Selected Promoters on Ni/γ-Al₂O₃ Catalysts Performance on Methane Dry Reforming, *Chin. J. Catal.*, Vol. 32, 2011, pp: 1604-1609.

-
- 52 ROH, H.-S., POTDAR, H.S., JUN, K.-W., KIM, J.-W., OH, Y.-S., Carbon dioxide reforming of methane over Ni incorporated into Ce-AlO₂ catalysts. *Appl. Catal. A*. Vol. 276, 2004, pp: 231-239.
- 53 B.-Q., XU, WEI, J.-M., WANG, H.-Y., SUN, K.-Q., ZHU, Q.-M., Nano-MgO: novel preparation and application as support of Ni catalyst for CO₂ reforming of methane. *Catal. Today* Vol. 68, 2001, pp: 217-225.
- 54 YAMAZAKI, O., NOZAKI, T., OMATA, K., FUJIMOTO, K., Reduction of Carbon Dioxide by Methane with Ni-on-MgO-CaO Containing Catalysts. *Chem. Lett.* Vol. 21, 1992, pp: 1953-1958.
- 55 VERYKIOS, X. E., Catalytic Dry Reforming of Natural Gas for the Production of Chemicals and Hydrogen. *Int. J. Hyd. Energy* Vol. 28, 2003, pp: 1045-1063.
- 56 QIAN, L., YUE, B., PEI, S., ZHANG, L., YE, L., CHENG, J., TSANG, S.C., HE, H., Reforming of CH₄ with CO₂ over Rh/H-Beta: Effect of Rhodium Dispersion on the Catalytic Activity and Coke Resistance, *Chin. J. Chem.* Vol. 28, 2010, pp: 1864—1870.
- 57 LIU, B.S., AU, C.T., Sol-gel-generated La₂NiO₄ for CH₄/CO₂ reforming, *Catal. Lett.* Vol. 85, 2003, pp: 165-170.
- 58 GUO, J., LOU, H., ZHENG, X., The deposition of coke from methane on a Ni/MgAl₂O₄ catalyst, *Carbon*, Vol. 45, 2007, pp: 1314-1321.
- 59 POMPEO, F., NICHIO, N. N., SOUZA, M.M.V.M., CESAR, D.V., FERRETTI, O. A., SCHMAL, M., Study of Ni and Pt catalysts supported on α-Al₂O₃ and ZrO₂ applied in methane reforming with CO₂. *Appl. Catal. A* Vol. 316, 2007, pp: 175-183.

7 Influencia de las condiciones de operación y ensayos de vida

Como se comentó en la introducción (apartados 1.4.1.3 y 1.4.1.4), las condiciones de operación tienen gran influencia sobre el rendimiento de la reacción de reformado seco de metano (1), sobre la formación de depósitos carbonosos a partir de las reacciones de descomposición de CH_4 (2), la reacción de Boudouard (3) o la de formación de carbono a partir de gas de síntesis (4), o sobre la reacción de *water-gas-shift* inversa (5):



La reacción de reformado (1) está favorecida a elevadas temperaturas puesto que es endotérmica. Sin embargo, por la misma razón, la reacción (2) también lo está. A partir de 820 °C, la reacción de Boudouard (3) no está favorecida [1] y, por tanto, se minimizaría la formación de carbono por esta vía. Pero a elevadas temperaturas, también la formación de carburos metálicos empieza a ser viable. Desde el punto de vista industrial, interesa trabajar a la menor temperatura posible, puesto que disminuye considerablemente el coste de operación, pero hay que tener en cuenta la contribución de otras reacciones que incidirían directamente en la actividad, selectividad y estabilidad del catalizador.

Cuanto mayor es la relación CO_2/CH_4 menos favorecida está la deposición de carbono [2], pero hay que tener en cuenta la composición típica de biogás, que suele ser deficiente en CO_2 [3].

Velocidades espaciales elevadas también aumentan la resistencia a la formación de carbono; sin embargo, desde el punto de vista industrial, interesa trabajar a velocidades espaciales bajas, es decir, donde puede procesarse mayor caudal de alimentación con una menor masa de catalizador.

Para estudiar la influencia de las condiciones de operación en la reacción de reformado seco de metano y establecer unas condiciones óptimas, se empleó el catalizador LaHT3-750, por ser el que mejor estabilidad mostró en los ensayos catalíticos previos. En este capítulo se presenta el estudio de la influencia de tres variables: velocidad espacial, temperatura de reacción y composición de alimentación.

Una vez establecidas las condiciones óptimas de reacción, se realizaron ensayos de larga duración con la intención de estudiar el comportamiento del catalizador de cara a una posible utilización industrial del mismo.

7.1 Influencia de la velocidad espacial

Para el estudio de la influencia de la velocidad espacial, medida como el cociente entre la masa de catalizador y el caudal de reactivos (W/F), se evaluaron relaciones entre 0,8 y 28 $\text{mg}\cdot\text{min}\cdot\text{cm}^{-3}$, manteniendo la reacción durante 2 h a cada una de las velocidades espaciales en estudio. Cabe mencionar que, en todos los casos, el catalizador se mantuvo estable. Los resultados que se muestran a continuación son el valor medio de conversión, relación de conversiones CH_4/CO_2 y relación molar H_2/CO a cada velocidad espacial (Fig. 7.1). La reacción se llevó a cabo a 700 °C y una alimentación $\text{CH}_4:\text{CO}_2$ 1:1.

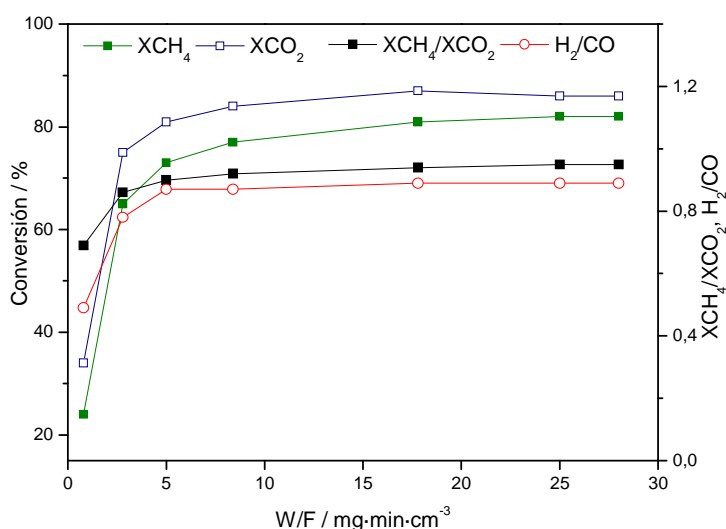


Fig. 7.1. Influencia de la velocidad espacial sobre las conversiones de CH_4 y CO_2 y las relaciones $X_{\text{CH}_4}/X_{\text{CO}_2}$ e H_2/CO . Condiciones de reacción: Temperatura = 700 °C, $\text{CH}_4:\text{CO}_2$ 1:1.

Se observa un aumento en la conversión conforme aumenta la velocidad espacial hasta valores en torno a 25 $\text{mg}\cdot\text{min}\cdot\text{cm}^{-3}$, a partir del cual se mantiene estable, siendo la conversión del 82 %.

La relación H_2/CO también aumenta con la velocidad espacial, manteniéndose constante a partir de 5 $\text{mg}\cdot\text{min}\cdot\text{cm}^{-3}$, en valores inferiores a la unidad, lo que indica que la participación de la reacción RWGS (5)

En cuanto a la distribución de productos (Fig. 7.2), la cantidad de H₂O formada disminuye al aumentar la relación W/F, lo que confirma la menor participación de la reacción RWGS. La distribución de productos obtenida al alcanzar el equilibrio termodinámico (W/F = 25 mg·min·cm⁻³) es 37,7% H₂, 41,8% CO, 9,6% CH₄, 7,7% CO₂ y 3,2% H₂O

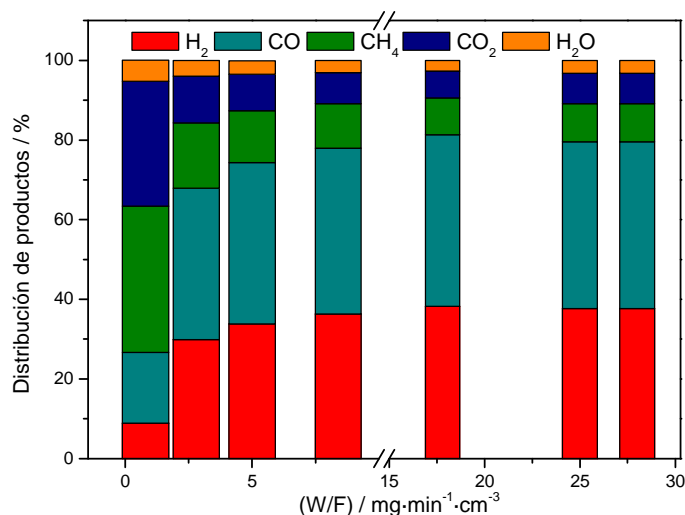


Fig. 7.2. Influencia de la relación W/F sobre la distribución de productos. Condiciones de reacción: Temperatura = 700 °C, CH₄:CO₂ 1:1.

Por tanto, para obtener una máxima conversión de metano en la reacción de reformado seco operando a 700 °C y una relación CH₄:CO₂ 1:1, habrá que operar a velocidades espaciales superiores a 25 mg·min·cm⁻³.

7.2 Influencia de la temperatura de reacción

Para el estudio de la influencia de la temperatura, se operó en condiciones integrales (de conversión máxima), es decir, a una W/F de 25 mg·min·cm⁻³. El rango evaluado fue entre 450 y 800 °C en intervalos de 50 °C, manteniéndose cada condición durante 2 h sin observarse desactivación (Fig. 7.3). A continuación, el reactor se enfrió a 700 °C, comprobándose que mantenía la conversión previamente obtenida a esa temperatura. Al igual que en el caso anterior, los valores mostrados en la figura son el valor medio de conversión durante 2 h a cada temperatura.

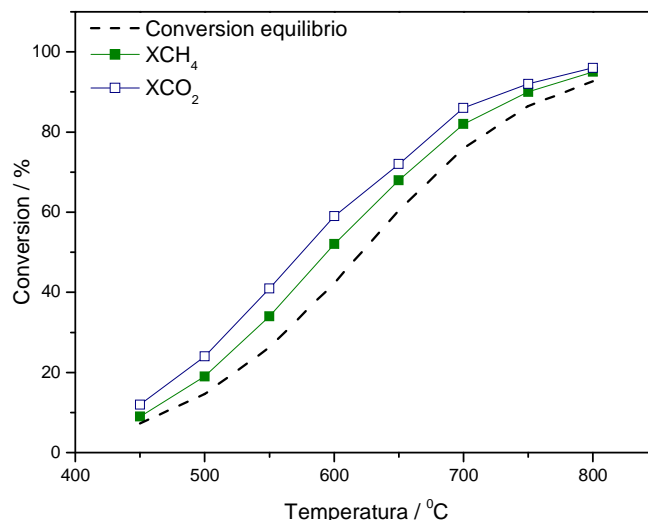


Fig. 7.3. Influencia de la temperatura de reacción sobre las conversiones de CH₄ y CO₂. Condiciones de reacción: W/F = 25 mg·min·cm⁻³, CH₄:CO₂ 1:1.

El incremento de la temperatura de reacción provoca un aumento en las conversiones debido a que la reacción de reformado seco de metano es endotérmica.

Las conversiones de CH₄ y CO₂ son superiores a las que predice el equilibrio termodinámico, teniendo en cuenta únicamente la reacción de reformado seco de metano. Las mayores conversiones alcanzadas indican la participación de otras reacciones secundarias, como las de formación de carbono (2) y (3) [4,5] y la reacción de RWGS (6) [6]. La participación de esta última reacción provoca, además, que las conversiones de CO₂ sean mayores que las de CH₄.

La proporción de productos (H₂ y CO) aumenta conforme aumenta la temperatura de reacción debido a la mayor conversión alcanzada (Fig. 7.4).

Teóricamente, cuanto mayor es la conversión, inducida por una mayor temperatura, menor es la cantidad de CO₂ disponible para que se produzca la reacción de RWGS. Sin embargo, esta reacción también es endotérmica por lo que está favorecida a mayores temperaturas. Esta podría ser la razón por la que se detecta un máximo de formación de H₂O a 600 °C, que debe ser la temperatura a la que la reacción está lo suficientemente favorecida tanto por la termodinámica como por la concentración de CO₂ disponible. Otros autores han sugerido la participación de la reacción entre H₂ y CO para dar C y H₂O [6]. Djinović y col. [7] atribuyeron esta disminución en la proporción de H₂O formada a la participación de la reacción de reformado con vapor de agua (CH₄ + H₂O ⇌ 3H₂ + CO).

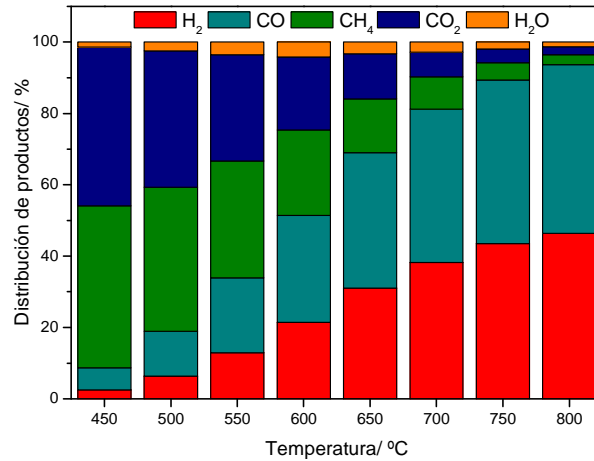


Fig. 7.4. Influencia de la temperatura de reacción sobre la distribución de productos. Condiciones de reacción: $W/F = 25 \text{ mg}\cdot\text{min}\cdot\text{cm}^{-3}$, $\text{CH}_4:\text{CO}_2$ 1:1.

Conforme aumenta la temperatura de reacción, mayor es la relación H_2/CO y la relación $\text{XCH}_4/\text{XCO}_2$, debido a la menor participación de la reacción RWGS (Fig. 7.5). Djinović y col. [7] también lo justifican por la participación de la reacción de reformado con vapor.

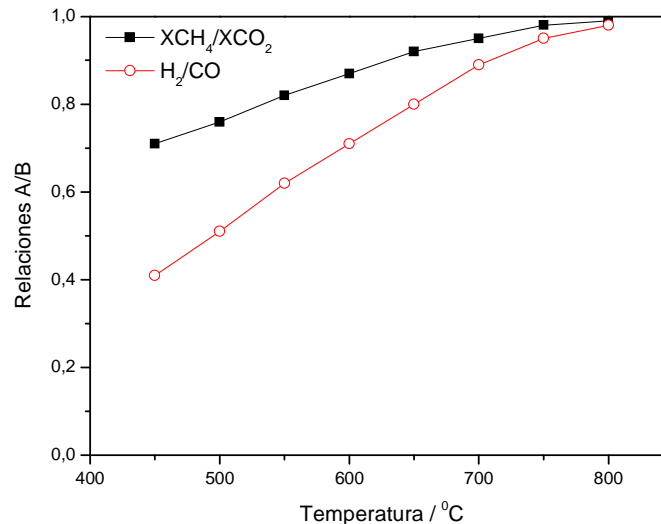


Fig. 7.5. Influencia de la temperatura de reacción sobre las relaciones $\text{XCH}_4/\text{XCO}_2$ e H_2/CO . Condiciones de reacción: $W/F = 25 \text{ mg}\cdot\text{min}\cdot\text{cm}^{-3}$, $\text{CH}_4:\text{CO}_2$ 1:1.

A partir de 700 °C, está favorecida la reacción de reformado seco (1) frente a la reacción RWGS (5), alcanzándose relaciones H_2/CO próximas a la unidad (0,9). Como se puede observar (Fig. 7.4), disminuye la formación de agua que puede ser debido tanto a una menor contribución de la reacción RWGS (5), como a la participación de la reacción de reformado con vapor de agua.

Por tanto, podría seleccionarse 700-750 °C como rango adecuado de operación en el que se obtiene una conversión de CH_4 superior al 80 % y un máximo en la producción de hidrógeno. Lógicamente a 800 °C la reacción de reformado seco está favorecida, pero también el coste de operación es mayor.

7.3 Influencia de la composición de la alimentación

La composición típica del biogás puede variar entre una relación $\text{CH}_4:\text{CO}_2$ de 1:0,44 a 1:0,65. Estas relaciones son poco favorables debido a que se trabaja en defecto de oxidante; sin embargo, son aquéllas en las que no se requeriría aporte extra de CO_2 . La mayoría de los estudios sobre la reacción de reformado seco de metano se realizan empleando un exceso de oxidante [8], a pesar de que, desde el punto de vista industrial, interesa trabajar a relaciones próximas a la unidad o menores. Por ello, se estudiaron las relaciones $\text{CH}_4:\text{CO}_2$ 1:1,5; 1:1,2; 1:1; 1:0,65; 1:0,44. Estos experimentos se llevaron a cabo a 700 °C en condiciones integrales, siendo la velocidad espacial $W/F = 25 \text{ mg}\cdot\text{min}\cdot\text{cm}^{-3}$. En cada una de las condiciones de alimentación, el catalizador se mantuvo durante 2 h, sin que se observase desactivación en ningún caso (figuras no mostradas). En la Fig. 7.6 se presentan los resultados obtenidos de la variación de la conversión y de las relaciones $X\text{CH}_4/X\text{CO}_2$ e H_2/CO en función de la relación $\text{CH}_4:\text{CO}_2$.

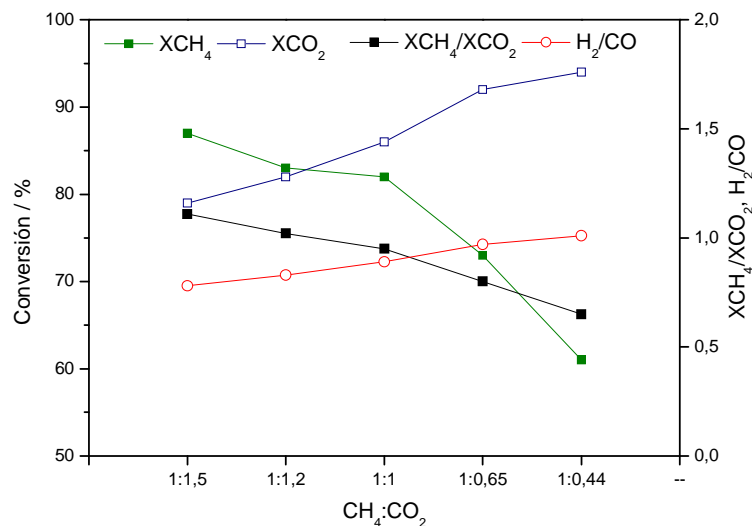


Fig. 7.6. Influencia de la composición de la alimentación sobre las conversiones de CH_4 y CO_2 y las relaciones $X\text{CH}_4/X\text{CO}_2$ e H_2/CO . Condiciones de reacción: $T = 700 \text{ °C}$ y $W/F = 25 \text{ mg}\cdot\text{min}\cdot\text{cm}^{-3}$.

La conversión de CH_4 es máxima cuando se emplea exceso de CO_2 ($\text{CH}_4:\text{CO}_2$ 1:1,5) siendo la conversión de este último menor. En estas condiciones, existe mayor participación de la reacción RWGS (5), lo que se traduce en una mayor formación de hidrógeno..

Cuando se opera en exceso de CH_4 (relaciones $\text{CH}_4:\text{CO}_2$ 1:0,65 y 1:0,44), su conversión disminuye, mientras que la de CO_2 aumenta. En estas condiciones la reacción RWGS está menos favorecida por lo que aumenta la relación H_2/CO , alcanzando el valor teórico para la reacción de reformado seco de metano (1). Se observa una disminución de la relación $X\text{CH}_4/X\text{CO}_2$ debido a la baja conversión de CH_4 y a la alta conversión de CO_2 .

En la distribución de productos a la salida del reactor (Fig. 7.7), puede observarse que conforme aumenta la cantidad alimentada de CO_2 disminuye la concentración de CH_4 a la salida y aumenta la proporción de productos (H_2 y CO). Como la participación de la reacción de RWGS es mayor, se forma mayor cantidad de H_2O .

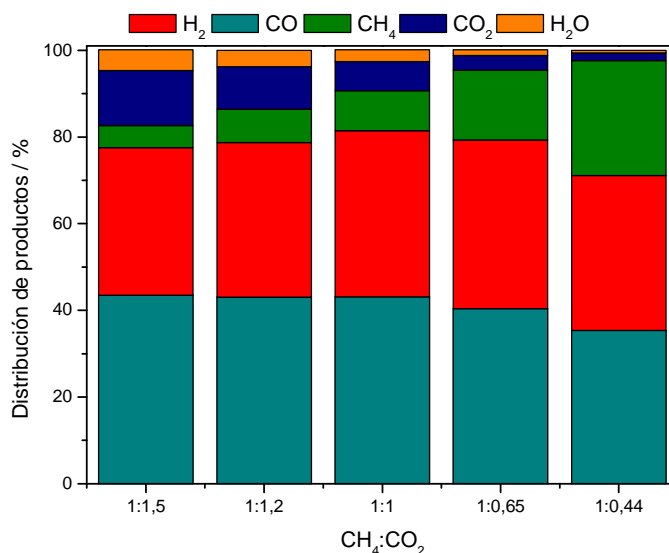


Fig. 7.7. Influencia de la composición de la alimentación sobre la distribución de productos. Condiciones de reacción: $T = 700\text{ }^\circ\text{C}$ y $W/F = 25\text{ mg}\cdot\text{min}\cdot\text{cm}^{-3}$.

En defecto de CO_2 disminuye la cantidad de agua formada, prácticamente no detectándose para relaciones $\text{CH}_4:\text{CO}_2$ 1:0,44 ($\text{H}_2\text{O}:0,6\%$). Las proporciones de H_2 y CO son ligeramente inferiores debido a la menor conversión de CH_4 y que, por tanto, está en mayor proporción en la corriente de salida.

La concentración de H_2 es máxima cuando las condiciones de alimentación de $\text{CH}_4:\text{CO}_2$ son 1:1 ó 1:0,65. Sin embargo, mientras que con una alimentación de 1:1 no se detectó formación de carbono durante 120 h en reacción, al operar en condiciones 1:0,65, se observó deposición de carbono habiendo estado únicamente 2 h en reacción. Por tanto, la composición óptima de alimentación es $\text{CH}_4:\text{CO}_2$ 1:1.

7.4 Ensayos de vida

Los ensayos de vida se realizaron con el catalizador LaHT3-750 que fue el que mejores estabilidad catalítica presentó (Capítulo 6). Con objeto de estudiar la estabilidad del catalizador en largos tiempos de operación, se han llevado a cabo ensayos de vida durante 300 h. Las condiciones de reacción seleccionadas fueron: $W/F = 25\text{ mg}\cdot\text{min}\cdot\text{cm}^{-3}$ (condiciones integrales)

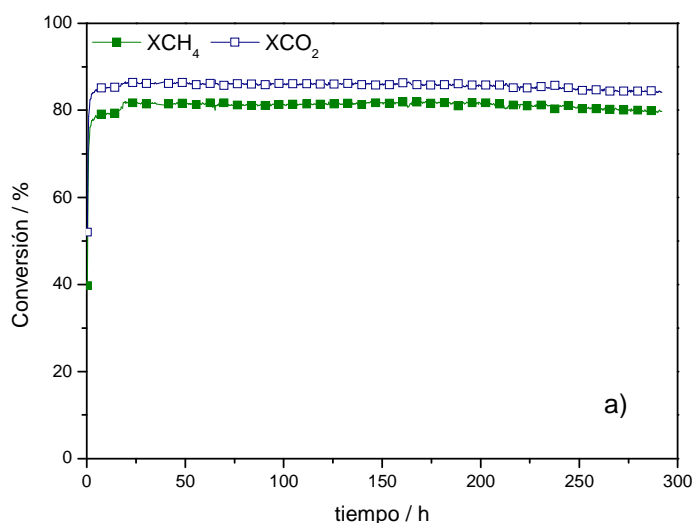
y relación $\text{CH}_4:\text{CO}_2$ 1:1 de acuerdo a lo establecido en el apartado anterior. El rango óptimo de operación se situó entre 700 y 750 °C.

7.4.1 Ensayos catalíticos

En ambos ensayos, en las primeras horas en reacción se observó un aumento de las conversiones (Fig. 7.8), debido probablemente a la formación de nuevos centros activos al exponer al catalizador a la mezcla de reacción [9,10]. Estos nuevos centros activos pueden ser el resultado de la migración de Ni^0 o Ni^{2+} , y su posterior reducción, hacia la superficie o bien la reducción de Ni^{2+} superficial.

En el ensayo realizado a 700 °C (Fig. 7.8a) no se observaron signos de desactivación durante las primeras 200 h en reacción, siendo las conversiones de CH_4 y CO_2 de 82 y 86 %, respectivamente. Posteriormente, se observó una disminución paulatina en la actividad, siendo la tasa de desactivación (k_d) de $2,3 \cdot 10^{-4} \text{ h}^{-1}$.

En el ensayo a 750 °C (Fig. 7.8b), inicialmente se operó a 700 °C para confirmar que los resultados obtenidos eran equivalentes a los del ensayo anterior. Posteriormente, se aumentó la temperatura a 750 °C lo que condujo a un aumento de las conversiones de metano y dióxido de carbono (90 y 92 %, respectivamente). El catalizador se mantuvo estable durante las 300 h de reacción, sin presentar signos de desactivación, lo que parece indicar la elevada resistencia de este catalizador a la deposición de carbono.



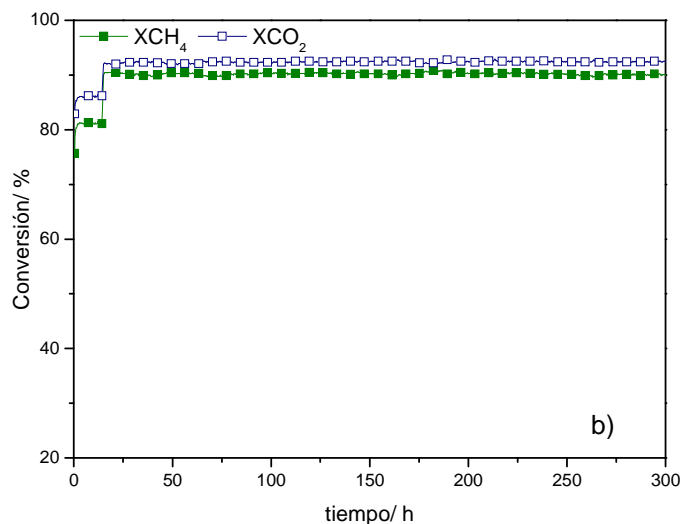


Fig. 7.8. Conversiones de CH₄ y CO₂. Condiciones de reacción: W/F = 25 mg·min·cm⁻³ y Temperatura de reacción: a) T = 700 °C y a) T = 750 °C.

Las relaciones X_{CH_4}/X_{CO_2} e H_2/CO en ambos ensayos fueron inferiores a 1 debido a la participación de la reacción RWGS (5) (Fig. 7.9). En el ensayo realizado a 750 °C son mayores (0,98 y 0,95, respectivamente) que en el llevado a cabo a 700 °C (0,95 y 0,90, respectivamente). Esto indica una menor participación de la reacción RWGS a 750 °C, debido probablemente a una menor cantidad de CO₂ disponible en el medio, o a la participación de la reacción de reformado con vapor, tal como se discutió en el apartado 7.2. La menor participación de esta reacción secundaria conduce a una mayor selectividad a la formación de H₂.

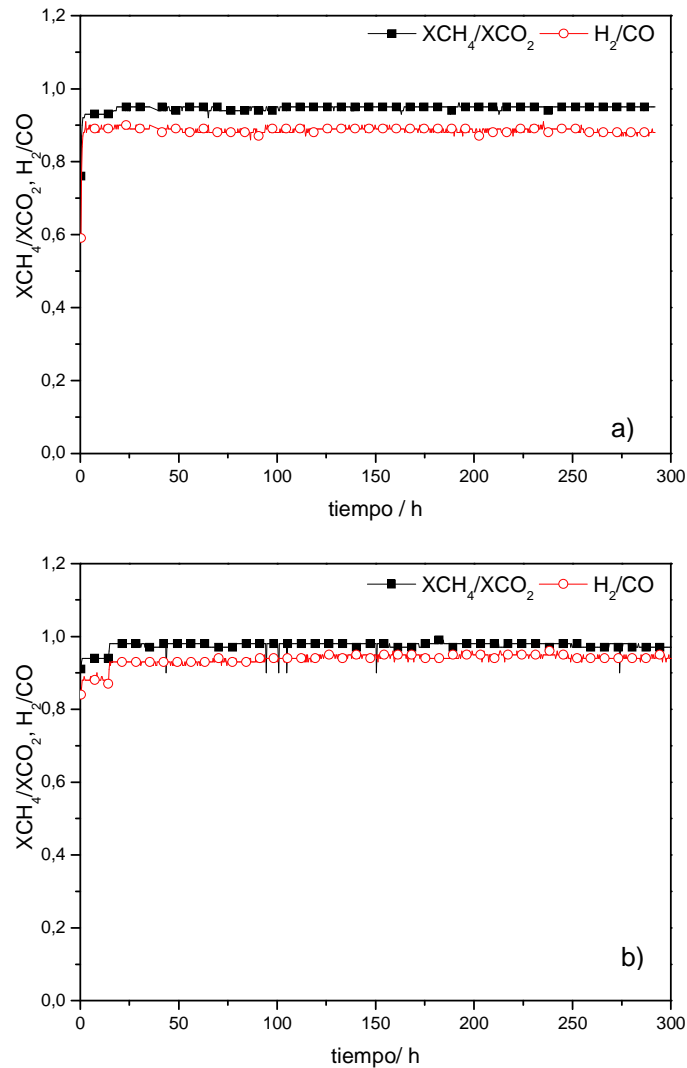


Fig. 7.9. Relaciones X_{CH_4}/X_{CO_2} e H_2/CO . Condiciones de reacción: $W/F = 25\text{ mg}\cdot\text{min}\cdot\text{cm}^{-3}$ y Temperatura de reacción: a) $T = 700\text{ °C}$ y a) $T = 750\text{ °C}$.

La presencia de H_2O en la distribución de productos (Fig. 7.10) confirma la participación de la reacción RWGS. En el ensayo a 700 °C (Fig. 7.10a), la distribución de productos (H_2 : 38 %, CO : 43%, CO_2 : 7%, CH_4 : 9%, H_2O : 3%) se mantuvo estable durante las primeras 200 h en reacción. A partir de ahí se observa una ligera desactivación del catalizador hasta las 300 h en operación, con un descenso en la formación de los productos principales de reacción (H_2 : 37 %, CO : 42%); no se aprecia variación en la formación de agua (H_2O : 3%).

Cuando se opera a 750 °C (Fig. 7.10b), se observa un aumento en la formación de productos principales de reacción (H_2 : 43 %, CO : 46%), un descenso en la formación de agua (H_2O : 2%) como consecuencia de la menor contribución de la reacción RWGS y/o participación de la reacción de reformado con vapor, y una disminución de los reactivos de alimentación (CO_2 : 4%, CH_4 : 5%) por aumento de la conversión.

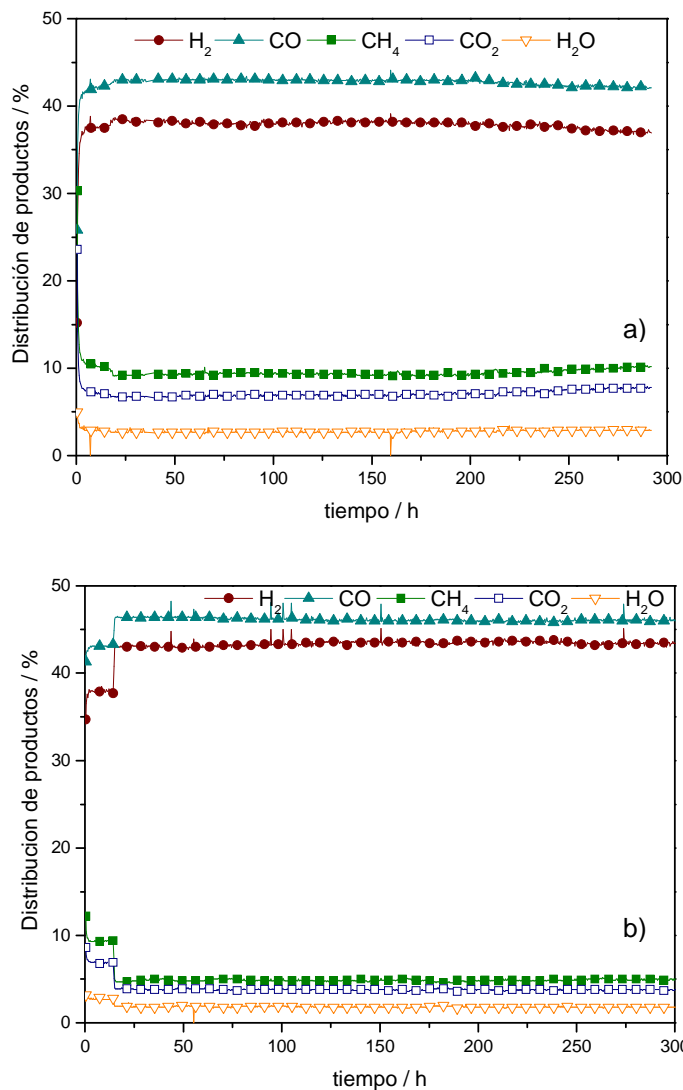


Fig. 7.10. Distribución de productos obtenidos en la reacción de reformado seco de metano. Condiciones de reacción: $W/F = 25 \text{ mg}\cdot\text{min}\cdot\text{cm}^{-3}$ y Temperatura de reacción: a) $T = 700 \text{ }^\circ\text{C}$ y a) $T = 750 \text{ }^\circ\text{C}$.

7.4.2 Caracterización post-reacción

Para determinar la posible deposición de carbono durante la reacción, los catalizadores que estuvieron en reacción durante 300 h, tanto a $700 \text{ }^\circ\text{C}$ como a $750 \text{ }^\circ\text{C}$, se caracterizaron mediante TPO-MS, microscopía SEM-EDX, espectroscopía XPS, isothermas de adsorción-desorción de N_2 , XRD y espectroscopía Raman.

TPO-MS

En ambos catalizadores post-reacción se observa un pico ancho entre 500 y 750 °C (Fig. 7.11), relacionado con carbono catalítico [11], que, de acuerdo a la temperatura a la que se desgasifica, podría relacionarse con C_γ , responsable de la desactivación del catalizador.

En el catalizador del ensayo realizado a 750 °C este pico está desplazado ligeramente a temperaturas inferiores (Fig. 7.11b). Además aparecen varios picos entre 190 y 450 °C que podrían corresponderse con C_α , la especie responsable de la formación del gas de síntesis y C_β [11].

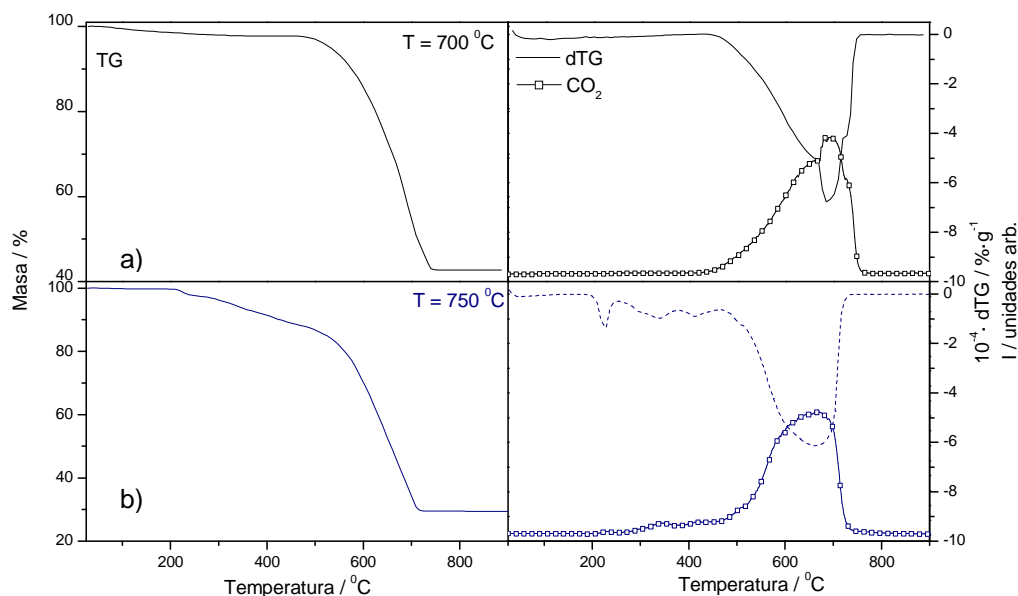


Fig. 7.11. TPO-MS del catalizador LaHT3-750 tras los ensayos de vida a 700 y 750 °C.

Para el cálculo de la tasa de formación de carbono se tuvieron en cuenta todas las especies de carbono depositadas. En ambos casos esta tasa fue de $0,2 \text{ g}_C \cdot \text{g}_{\text{cat}}^{-1} \cdot \text{h}^{-1}$. A pesar de que la cantidad de carbono depositado durante ambos ensayos fue la misma, el catalizador ensayado a 750 °C se mantuvo estable durante 300 horas en reacción, mientras que a 700 °C empezó a desactivarse tras 200 horas.

SEM-EDX

Los catalizadores también se caracterizaron mediante microscopía SEM-EDX y se compararon con el catalizador fresco (Fig. 7.12). Puede observarse que durante la reacción de reformado seco de metano a 700 °C se formó gran cantidad de filamentos de carbono cubriendo la superficie del catalizador, mientras que a 750 °C los filamentos son más pequeños y menos apreciables. También son filamentos más largos, lo que podría indicar que en el ensayo a 700 °C se han fracturado, dando lugar probablemente a la rotura de la partícula de Ni lo que provocaría su desactivación [12].

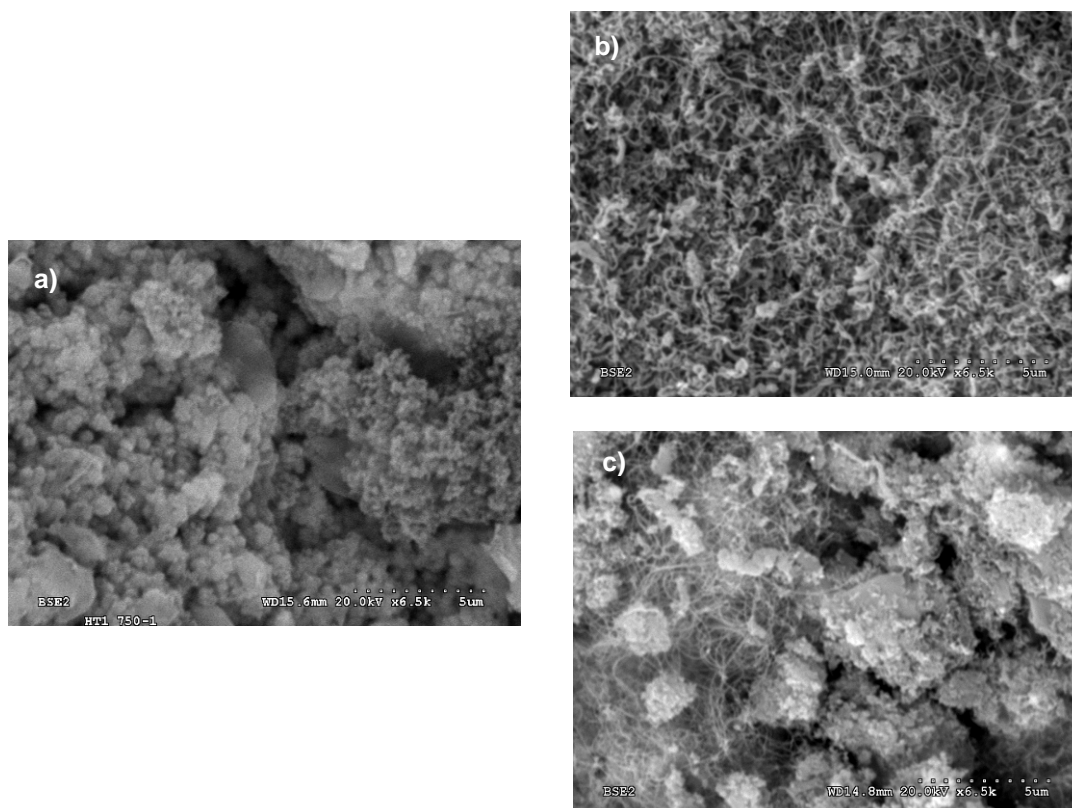


Fig. 7.12. Imágenes SEM: a) LaHT3-750 fresco, b) LaHT3-750 tras ensayo a 700 °C y c) LaHT3-750 tras ensayo a 750 °C.

Mientras que la única señal observada al hacer EDX sobre la muestra ensayada a 700 °C fue C, la composición del catalizador tras el ensayo a 750 °C, no fue homogénea en toda la superficie. En algunas zonas se observó un 60-80% de carbono, mientras que en otras no se llegó al 6%.

Caracterización textural

Tras ambos ensayos catalíticos se midieron las áreas superficiales y volumen de poro, observándose una disminución en ambos casos, siendo mayor tras el ensayo a 750 °C. Esta disminución no es muy elevada y puede ser causada por el carbono depositado sobre la superficie que no permitió el acceso de la molécula de N₂ a los poros del catalizador.

Tabla 7.1. Propiedades texturales de LaHT3-750 tras la reacción de reformado seco de metano a 700 y 750°C.

	LaHT3-750 fresco	LaHT3-750 post-reacción a 700 °C	LaHT3-750 post-reacción a 750 °C
Área superficial (m ² ·g ⁻¹)	110	91	77
V _{poro} (cm ³ ·g ⁻¹)	0,5	0,3	0,3

Por tanto, no parece que sea la disminución del área superficial y la consiguiente sinterización de níquel, la causante de la desactivación del catalizador en el ensayo a 700 °C, puesto que su reducción fue superior tras el ensayo a 750 °C.

DRX

En los difractogramas de rayos X de las muestras ensayadas (Fig. 7.13b y Fig. 7.13c) se observa la aparición de nuevos picos a 2θ 26° y 54° correspondientes a los planos cristalográficos (002) y (006) de carbono gráfico. También se observan dos picos a 30° y 52° relacionados con los planos cristalográfico hk 10 y 11, respectivamente.

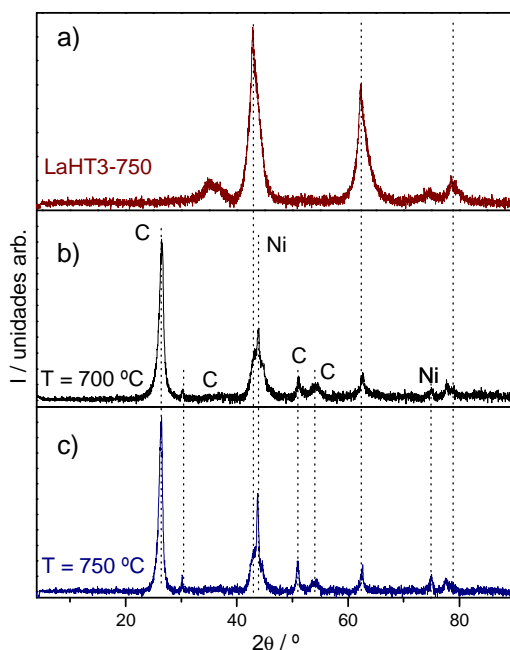


Fig. 7.13. Difractogramas de rayos X de: a) LaHT3-750 fresco, b) LaHT3-750 tras ensayo a 700°C y c) LaHT3-750 tras ensayo a 750°C .

También pueden observarse picos relativos a Ni metálico producidos tras la reducción de níquel a 45° , 43° y 77° , correspondientes a los planos cristalográficos (111), (200) y (220). El pico a 44° es muy asimétrico debido a que se encuentran solapados los picos correspondientes a MgO (200), NiO (200), Ni (200) y C (111).

A pesar de que en el ensayo a 700°C , el catalizador sufrió una ligera desactivación y en el ensayo a 750°C no se detectó, no existen diferencias significativas entre los patrones de difracción de los carbonos formados, lo que indica que ambos poseen la misma estructura cristalina.

Espectroscopía XPS

Tampoco se observan diferencias entre los espectros XPS de los catalizadores post-reacción, siendo, sin embargo, muy distintos al del catalizador fresco (Fig. 7.14). En este catalizador se observaba un pico a $284,6\text{ eV}$ relativo a carbono gráfico proveniente de contaminación, un pico a menor energía de ligadura correspondiente a carbono insaturado resultante de la deshidrogenación del carbono proveniente de contaminación [13], y dos picos a mayores

energías de ligadura correspondiente a los aniones carbonato adsorbidos sobre la superficie [14,15].

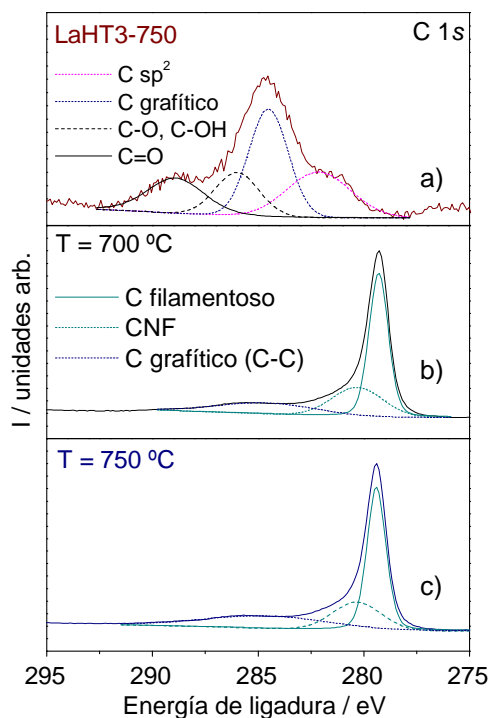


Fig. 7.14. Espectros XPS de C 1s del catalizador LaHT3-750: a) fresco y tras los ensayos de vida a b) 700 °C y c) 750 °C.

El pico de carbono proveniente de contaminación en los catalizadores post-reacción disminuye mucho en intensidad en comparación con las dos nuevas especies de carbono: CNFs y carbono filamentoso, que aparecen a 279,3 y 280,3 eV [15,16]. Estas especies aparecen a una energía de ligadura inferior a la del carbono grafitico debido a que presentan un efecto de carga diferencial como consecuencia de la menor interacción con la superficie del catalizador [16].

Puede descartarse la presencia de carburo de níquel, puesto que no aparece ningún pico a 283,9 eV [17].

Espectroscopía Raman

La espectroscopía Raman es una técnica muy efectiva para estudiar las propiedades cristalinas de los carbonos. El carbono puede poseer dos tipos de estructura: estructura diamante o estructura grafito, existiendo además un amplio rango de estructuras desordenadas. El espectro Raman de la estructura cúbica centrada en las caras (diamante) es muy simple, consistiendo en una única banda a 1332 cm^{-1} , característica de los enlaces $\text{C sp}^3\text{-C sp}^3$ [18]. El espectro Raman de la estructura hexagonal del grafito consiste en una banda denominada G (graphite) y se relaciona con la vibración por elongación de los enlaces C–C en un mismo plano (simetría E_{2g}). Cuando se introduce desorden en la estructura, las bandas existentes se

ensanchan y aparecen nuevas bandas a 1357 cm^{-1} (D: *disorder*), a 1620 cm^{-1} (D') y 2450 y 3250 cm^{-1} (2D) [19].

En la Fig. 7.15 se presentan los espectros Raman de los catalizadores tras los ensayos a 700 y 750°C . Puede observarse la presencia de todas las bandas atribuidas a carbono, que se detallaron anteriormente, lo que indica que en ambos casos la estructura es desordenada.

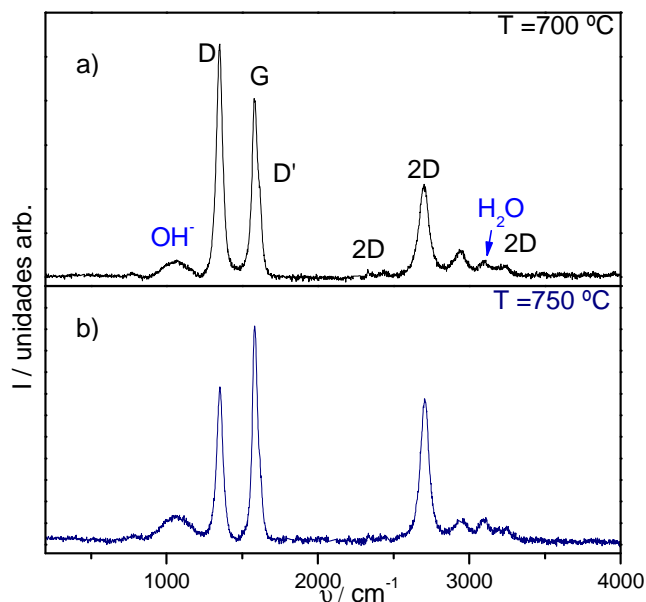


Fig. 7.15. Espectros Raman del catalizador LaHT3-750 tras los ensayos de vida a: a) $700\text{ }^\circ\text{C}$ y b) $750\text{ }^\circ\text{C}$.

Además de los picos relativos a C, se observa una banda ancha a 1054 cm^{-1} que se puede relacionar con el modo de vibración por flexión del enlace O-H de grupos hidroxilos presentes [20] y otra a 3100 cm^{-1} asociada con el modo de vibración de elongación del enlace O-H de los grupos hidroxilo o de agua fisisorbida [21].

Mientras que en el catalizador ensayado a $700\text{ }^\circ\text{C}$ la banda D es más intensa que G, en el catalizador ensayado a $750\text{ }^\circ\text{C}$ se produce una inversión en dicha banda. Para poder comparar mejor ambas bandas se presenta de nuevo el espectro únicamente en el rango entre 1200 y 1800 cm^{-1} (Fig. 7.16). Los picos G y D' se encuentran solapados lo que indica la presencia de cristales de C pequeños o desordenados [19].

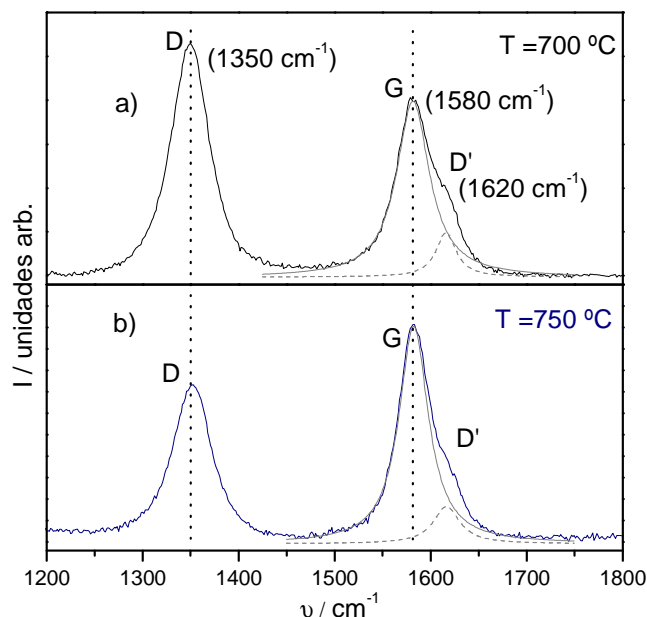


Fig. 7.16. Región 1200-1800 cm^{-1} de los espectros Raman del catalizador LaHT3-750 tras los ensayos de vida a: a) 700 $^{\circ}\text{C}$ y b) 750 $^{\circ}\text{C}$.

La relación entre las intensidades relativas a los picos D y G (I_D/I_G) se muestran en la Tabla 7.2. Para la estimación de las intensidades se llevó a cabo la deconvolución del pico resultante del solapamiento de las bandas G y D'. Mientras que no se observan diferencias significativas en las anchuras a media altura (FWHM) entre los catalizadores tras los dos ensayos, puede observarse una disminución considerable de la relación I_D/I_G .

Tabla 7.2. Propiedades texturales de LaHT3-750 tras la reacción de reformado seco de metano a 700 y 750 $^{\circ}\text{C}$.

T_r ($^{\circ}\text{C}$)	I_D	FWHM_D	I_G	FWHM_G	I_D/I_G
700	5087	46	3810	42	1,3
750	3501	46	4932	37	0,7

Estos resultados parecen indicar que la naturaleza más desordenada del carbono depositado contribuye a la desactivación del catalizador. Este hecho parece venir confirmado por los resultados de Suelves y col. [22], que reportaron gran desactivación de sus catalizadores para la descomposición termocatalítica de sus catalizadores y al caracterizar el carbono depositado mediante espectroscopía Raman obtuvieron relaciones I_D/I_G del orden de las obtenidas en el ensayo a 700 $^{\circ}\text{C}$ o incluso superiores.

7.5 Resumen y conclusiones

Los ensayos de la influencia de las condiciones de operación sobre la actividad y selectividad del catalizador LaHT3-750 mostraron que el aumento de la velocidad espacial, medido como masa de catalizador entre caudal de metano alimentado, provoca un aumento en las

conversiones alcanzándose las conversiones de metano del 82 %. El aumento en la conversión conduce a una mayor selectividad a hidrógeno, medida como una mayor relación H_2/CO , debida a una menor presencia de dióxido de carbono en el medio de reacción, lo que provoca una menor participación de la reacción de RWGS (5). Como consecuencia de la menor participación de esta reacción, la cantidad de agua formada disminuyó conforme se aumentaba la velocidad espacial.

El aumento de la temperatura de reacción condujo a un aumento en las conversiones debido a la endotermicidad de la reacción de reformado seco de metano. En todos los casos, las conversiones fueron superiores a las que predice el equilibrio termodinámico, debido probablemente a la participación de otras reacciones tales como la de descomposición térmica de CH_4 (2) o la reacción de Boudouard (3). La mayor conversión de CO_2 respecto a la de metano indica también la participación de la reacción RWGS. A pesar de que esta última reacción también es endotérmica por lo que está favorecida con la temperatura, el aumento en las conversiones de la reacción de reformado seco de metano (1), hace que haya menos CO_2 en el medio y por tanto, no se encuentre tan favorecida. El máximo de formación de H_2O se observa a 600 °C y por tanto, la selectividad a esta temperatura debería ser mínima. Sin embargo, la relación H_2/CO aumenta constantemente, sin observarse ese punto de inflexión, esto podría indicar la participación de la reacción de reformado con vapor de CH_4 , tal como sugirieron otros autores.

La composición de la alimentación tiene una gran influencia sobre los resultados catalíticos. Mientras que un exceso de CO_2 favorece la conversión de metano, la selectividad a H_2 disminuye debido a la mayor participación de la reacción de RWGS. Un exceso de CH_4 minimiza esta reacción alcanzándose relaciones H_2/CO de 1 pero disminuye la conversión de metano y favorece la formación de carbono.

Tras estos estudios se concluyó que las condiciones óptimas de operación sería una W/F de 25 $mg \cdot min \cdot cm^{-3}$, una composición de $CH_4:CO_2$ 1:1 y una temperatura de reacción entre 700 y 750 °C. En estas condiciones se llevó a cabo dos ensayos de reacción (uno a 700 y otro a 750 °C) de larga duración (300 h). En el ensayo a 700 °C se observó una ligera desactivación, mientras que a 750 °C, el catalizador se mantuvo estable durante 300 h. La caracterización post-reacción no mostró diferencias salvo en la morfología del carbono formado, siendo filamentos más finos y largos en el catalizador ensayado a 750 °C y en las propiedades cristalinas medidas por espectroscopía Raman pudiéndose asociar una mayor desactivación con un mayor grado de desorden.

Son remarcable las buena estabildades observada en este catalizador ensayado a 700 y 750 °C puesto que no se han encontrado muchos ejemplos de estabildades comparables. El único ejemplo encontrado fue el reportado por Xu y col. [23], los cuales obtuvieron un catalizador

(7Ni3Co/LaAl) que se mantuvo estable durante 300 h en reacción operando a 800 °C y 6000 mL·g_{cat}⁻¹·h⁻¹, con una tasa de formación de carbono de 0,0946 mg·g_{cat}⁻¹·h⁻¹. Esta tasa de formación de carbono es inferior a la obtenida en nuestro catalizador, pero debe tenerse en cuenta que la temperatura de reacción fue superior y tal como se observó en nuestros experimentos, un incremento en la temperatura de 50 °C supone mucha diferencia en la reacción de reformado seco de metano. Otros ensayos de estabilidad encontrados fueron los de Kang y col. [24], los cuales sintetizaron un catalizador Ni/Al₂O₃ con estructura *core-shell* que se mostró estable durante 150 h en reacción trabajando a temperaturas comprendidas entre 700 y 800 °C a pesar de que como en nuestro caso, también detectó formación de carbono filamentosos.

En bibliografía se han sugerido diversas explicaciones a la obtención de buenas estabilidades a pesar de haber detectado deposición de carbono. Gennequin y col. [25] atribuyen esta aparente estabilidad a que el carbono depositado favorece el contacto entre el nuevo carbono y el metal, actuando como colector de CH_x y reduciendo el tiempo de residencia de las especies de carbono sobre la superficie, lo que limita el proceso de desactivación. Pompeo y col. [26] sugieren la formación de filamentos de carbono que crecen manteniendo la partícula de Ni en su extremo superior, por lo que sigue siendo activo catalíticamente.

REFERENCIAS BIBLIOGRÁFICAS

- 1 WANG, S., LU, G.Q., MILLAR, G.J., Carbon dioxide reforming of methane to produce synthesis gas over metal-supported catalysts: State of the art. *Energy Fuels*, Vol. 10, 1996, pp: 896-904
- 2 GADALLA, A.M., BOWER, B., The role of catalyst support on the activity of nickel for reforming methane with CO₂, *Chem. Eng. Sci.*, Vol. 43, 1988, pp. 3049-3062.
- 3 MURADOV, N., SMITH, F., T-RAISSI, A., Hydrogen production by catalytic processing of renewable methane-rich gases, *Int. J. Hydrogen Energy*, Vol 33, 2008, pp: 2023-2035.
- 4 ÁVILA-NETO, C.N., DANTAS, S.C., SILVA, F.A., FRANCO, T.V., ROMANIELO, L.L., HORI, C.E., ASSIS, A.J., Hydrogen production from methane reforming: Thermodynamic assessment and autothermal reactor design, *J. Nat. Gas Sci. Eng.* Vol. 1, 2009, pp: 205-215.
- 5 HAAG, S., BURGARD, M., ERNST, B., Beneficial effects of the use of a nickel membrane reactor for the dry reforming of methane: Comparison with thermodynamic predictions, *J. Catal.* Vol. 252, 2007, pp: 190-204.
- 6 GENNEQUIN, C., SAFARIAMIN, M., SIFFERT, S., ABOUKAÏS, A., ABI-AAD, E., CO₂ reforming of CH₄ over Co-Mg-Al mixed oxides prepared via hydrotalcite like precursors, *Catal. Today*, Vol.176, 2011, pp: 139-143.
- 7 DJINOVIĆ, P. BATISTA, J., PINTAR, A., Efficient catalytic abatement of greenhouse gases: Methane reforming with CO₂ using novel and thermally stable Rh-CeO₂ catalyst, *Int. J. Hyd. Energy*, Vol. 37, 2012, pp: 2699-2707.
- 8 LUO, J.Z., YU, Z.L., NG, C.F., AU, C.T., CO₂/CH₄ Reforming over Ni-La₂O₃/5A: An investigation on Carbon Deposition and Reaction Steps. *J. Catal.* Vol. 194, 2000, pp: 198-210.
- 9 ROSTRUP-NIELSEN, J.R., HANSEN, J.H.B., CO₂-reforming of methane over transition metals. *J. Catal.* Vol. 144,1993, pp: 38-49.
- 10 RUCKENSTEIN, E. HU, Y.H., Carbon dioxide reforming of methane over nickel/ alkaline earth metal oxide catalysts, *Appl Catal A*. Vol. 133, 1995, pp: 149-161.
- 11 GUO, J., LOU, H., ZHENG, X., The deposition of coke from methane on a Ni/MgAl₂O₄ catalyst, *Carbon*, Vol. 45, 2007, pp: 1314-1321.
- 12 AVDEEVA, L.B., RESHETENKO, T.V., FENELONOV, V.B., CHUVILIN, A.L., ISMAGILOV, Z.R., Gasification behavior of catalytic filamentous carbon, *Carbon* Vol. 42, 2004, pp: 2501-2507.
- 13 WALKER, G.S., PYKE, D.R., WERRETT, C.R., WILLIAMS, E., BHATTACHARYA, A.K., Surface reactivity of aluminas prepared by different techniques. *Appl. Surf. Sci.* Vol. 147, 1999, pp: 228-234.
- 14 CASANAVE, S., MARTINEZ, H., GUIMON, C., AUROUX, A., HULEA, V., CORDONEANU, A., DIMITRIU, E., Acid-base properties of Mg-Ni-Al mixed oxides using LDH precursors, *Therm. Acta*, Vol. 379, 2001, pp: 85-93.
- 15 GARCÍA-DIÉGUEZ, M., PIETA, I.S., HERRERA, M.C., LARRUBIA, M.A., ALEMANY, L.J., Nanostructured Pt- and Ni-based catalysts for CO₂-reforming of methane. *J. Catal.* Vol. 270, 2010, pp: 136-145.
- 16 PAWELEC, B., DAMYANOVA, S., ARISTIROVA, K., FIERRO, J.L.G, PETROV, L., Structural and surface features of PtNi catalysts for reforming of methane with CO₂, *Appl. Catal. A* Vol. 323, 2007, pp:188-201.
- 17 CHOONG, C.K.S., HUANG, L., ZHONG, Z., LIN, J., HONG, L., CHEN, L., Effect of calcium addition on catalytic ethanol steam reforming of Ni/Al₂O₃: II. Acidity/basicity, water adsorption and catalytic activity. *Appl. Catal A*, Vol. 407 (2011) pp:145-162.
- 18 NAKAMOTO, K., Infrared and Raman spectra of inorganic and coordination compounds. New York: Wiley, 1997.

-
- 19 RESHETENKO, T.V., AVDEEVA, L.B., ISMAGILOV, A.R., PUSHKAREV, V.V., CHEREPANOVA, S.V., CHUVILIN, A.L., LIKHOLBOV, V.A., Catalytic filamentous carbon Structural and textural properties. *Carbon* Vol. 41, 2003, pp: 1605-1615.
- 20 PÉREZ-RAMÍREZ, J., MUL, G., MOULIJN, J.A., In situ Fourier transform and laser Raman spectroscopic study of the thermal decomposition of Co-Al and Ni-Al hydrotalcites, *Vibrational Spectroscopy* Vol. 27, 2001, pp: 75-88.
- 21 CAVANI, F., TRIFIRÒ, F., VACCARI, A., Hydrotalcite-type anionic clays: Preparation, properties and applications. *Catal. Today*, Vol. 11, 1991, pp: 173-301.
- 22 SUELVE, I., LÁZARO, M.J., MOLINER, R., CORBELLA, B.M., PALACIOS, J.M., Hydrogen production by thermo catalytic decomposition of methane on Ni-based catalysts: influence of operating conditions on catalyst deactivation and carbon characteristics, *Int. J. Hyd. Energy*. Vol. 30, 2005, pp: 1555-1567.
- 23 XU, J., ZHOU, W., LI, Z., WANG, J., MA, J., Biogas reforming for hydrogen production over nickel and cobalt bimetallic catalysts. *Int. J. Hyd. Energy*. Vol. 34, 2009, pp: 6646-6654.
- 24 KANG, K.-M., KIM, H.-W, SHIM, I.-W-, KWAK, H.-Y., Catalytic test of supported Ni catalysts with core/shell structure for dry reforming of methane. *Fuel Proc. Tech.* Vol. 92, 2011, pp: 1236-1243.
- 25 GENNEQUIN, C., SAFARIAMIN, M., SIFFERT, S., ABOUKAÏS, A., ABI-AAD, E., CO₂ reforming of CH₄ over Co-Mg-Al mixed oxides prepared via hydrotalcite like precursors, *Catal. Today* Vol. 176, 2011, pp: 139- 143.
- 26 POMPEO, F., NICHIO, N. N., SOUZA, M.M.V.M., CESAR, D.V., FERRETTI, O. A., SCHMAL, M., Study of Ni and Pt catalysts supported on α -Al₂O₃ and ZrO₂ applied in methane reforming with CO₂. *Appl. Catal. A* Vol. 316, 2007, pp: 175-183.

8 Conclusiones

El objetivo de este trabajo ha sido el desarrollo de catalizadores derivados de la estructura hidrotalcita, que permitan la obtención de hidrógeno a partir de biogás mediante la reacción de reformado de metano con dióxido de carbono.

Tras una amplia revisión bibliográfica, se han considerado tres variables a estudiar en el diseño de catalizadores: el contenido en lantano, la temperatura de calcinación y la relación molar Mg/Al. Tanto los precursores, como los catalizadores sintetizados a partir de ellos, fueron caracterizados por diversas técnicas físico-químicas para determinar la influencia que cada una de esas variables ejerce sus propiedades composicionales, texturales y estructurales. Los catalizadores fueron evaluados en la reacción de reformado de metano con dióxido de carbono en diversas condiciones de reacción, estudiando el comportamiento de cada uno de ellos en función de sus propiedades físico-químicas. Con el catalizador que presentó mejores prestaciones en cuanto a actividad, selectividad y estabilidad (LaHT3), se llevó a cabo un estudio de la influencia de diversas variables de operación (velocidad espacial, temperatura de reacción, composición de la alimentación) con objeto de optimizar las condiciones de reacción. Finalmente, se llevaron a cabo ensayos de larga duración y posterior caracterización para evaluar la estabilidad y resistencia a la desactivación.

Las conclusiones más relevantes del trabajo recogido en la presente Memoria son las siguientes:

- La adición de lantano sobre los precursores tipo hidrotalcita no provoca cambios significativos en la estructura, salvo una reducción en el tamaño de partícula, con la consiguiente disminución de tamaño de poro y área superficial, y la formación de precursores menos cristalinos, pudiéndose descartar su introducción en la estructura. La presencia de lantano aumenta la estabilidad térmica de los precursores, estabiliza los grupos hidroxilo y los aniones carbonato, pero disminuye la estabilidad del CO₂ quimisorbido en los centros más básicos. En los catalizadores, induce la segregación de Ni²⁺ de la estructura o su posicionamiento superficial dentro del óxido mixto Mg(Ni,Al)O, permaneciendo en un entorno octaédrico pero con mayor distorsión de red. Produce una disminución de la proporción de aluminio en coordinación tetraédrica y del área superficial, debido probablemente a un recubrimiento parcial de los poros. Tras el proceso de reducción, se obtienen catalizadores con una buena estabilidad, debido, probablemente, a una mayor dispersión metálica, con una estructura superficial que inhibe su sinterización. Una adición excesiva de lantano (% La ≥ 3 %) puede provocar una disminución importante en la actividad catalítica, que quizá se pueda atribuir a un recubrimiento de níquel por parte de la especie de lantano. Aunque previo a su puesta en reacción el lantano se encuentra como La₂O₃, tras su contacto con el CO₂ presente

en la reacción estará formando, muy probablemente, la especie $\text{La}_2\text{O}_2\text{CO}_3$, que debido a su bajo contenido no ha podido ser detectada. La buena estabilidad observada en el catalizador LaHT2-750 podría atribuirse a la estabilización de las partículas de Ni^0 en el óxido mixto $\text{Mg}(\text{Ni},\text{Al})\text{O}$, que disminuyen la capacidad donadora de electrones de Ni^0 minimizando su posible interacción con la molécula de CO y, por tanto, su consiguiente desproporción. Por otra parte, la basicidad añadida hace que los depósitos carbonos generados por la descomposición térmica de metano (CH_x) se gasifiquen más rápidamente, impidiendo su deposición y posterior bloqueo de centros activos. A la vista de los resultados obtenidos, se propone como catalizador más adecuado para llevar a cabo la reacción de reformado seco de metano el catalizador denominado LaHT2-750.

- La calcinación de los precursores provoca la pérdida de la estructura hidrotalcita formándose inicialmente un intermedio deshidratado. A partir de 350 °C empieza a formarse el óxido mixto $\text{Mg}(\text{Ni},\text{Al})\text{O}$, el cual va formando una estructura más cristalina y estable cuanto mayor es la temperatura, lo que disminuye su reducibilidad. También se observó un aumento paulatino en la proporción de aluminio en coordinación tetraédrica, es decir, se favorece la formación de clusters de Mg-Al tipo espinela inversa. La mayor estabilidad del óxido mixto favorece la estabilización del Ni^0 superficial o segregado, lo que da lugar a catalizadores con mayor resistencia a la formación de carbono. El aumento de dicho parámetro también condujo a la formación de mayor número de centros activos superficiales que, sin embargo, no provocó un aumento significativo en las actividades catalíticas, a excepción del catalizador LaHT2-350, que presentó una continua activación. Salvo con el catalizador calcinado a 750 °C (LaHT2-750), en todos los casos se observó la formación y crecimiento de filamentos de carbono que, en el caso del catalizador LaHT2-350, no bloquean los centros activos superficiales, debido probablemente a que los filamentos de carbono crecían manteniendo la partícula de níquel libre para catalizar la reacción de reformado seco de metano. En el resto de catalizadores, a excepción del LaHT2-750, se observa una paulatina desactivación en función del tiempo; puede atribuirse a la rotura de los filamentos de carbono que se van formando, haciendo que éste, o bien, se deposite sobre la superficie (lo que podría encapsular el centro activo), o bien, conduce a la rotura de la partícula que lo ha generado. Por tanto, la temperatura de calcinación más adecuada para la obtención de un catalizador activo y estable a la reacción de reformado seco de metano es 750 °C.
- Las relaciones molares Mg/Al teóricas entre las que se pueden sintetizar precursores con estructura hidrotalcita están comprendidas entre 2 y 4. Sin embargo, el precursor que se preparó con una relación molar Mg/Al nominal de 4, mostró una mezcla entre las fases hidrotalcita e hidromagnesita. El aumento de esta relación conduce a la formación de sólidos menos cristalinos formados por cristales más pequeños, lo que

conlleva un menor tamaño de poro. Se detectó también un aumento en la estabilidad de los grupos hidroxilo y los aniones carbonato. El precursor de relación molar Mg/Al nominal de 3,5 presentó menor homogeneidad en su composición, lo que puede ser consecuencia del comienzo de una segregación de fases; en efecto se pudieron observar zonas de estructura hidrotalcita y otras donde hay un enriquecimiento de magnesio. Respecto a los catalizadores derivados, se observa que, conforme aumenta la relación molar Mg/Al, se forman fases más cristalinas, pudiendo diferenciarse las fases MgO y NiO. La proporción de aluminio en coordinación tetraédrica disminuye, siendo mínima en el precursor de relación molar Mg/Al nominal de 3; es decir, disminuye el número de clusters de Mg-Al tipo espinela inversa. A partir de esta relación molar nominal, aparece un segundo grupo de mesoporos de menor tamaño, disminuyendo, sin embargo, el área superficial. Conforme aumenta la relación molar Mg/Al aumenta la acidez del catalizador, y también su basicidad, siendo su fortaleza mayor en el precursor LaHT3-750. Pudo observarse una mayor estabilización del óxido mixto, lo que disminuye su reducibilidad, pero, sin embargo, disminuye la interacción entre el Ni²⁺ segregado y el óxido mixto Mg(Ni,Al)O. Además, en el catalizador LaHT3,5-750 existe poca proporción de Ni²⁺ segregado, estando fundamentalmente integrado en el óxido mixto. Esto hizo que este catalizador no mostrase actividad catalítica cuando se redujo a 450 °C. Sin embargo, al reducirse a 700 °C, se alcanzaron conversiones elevadas, siendo la estabilidad del catalizador muy baja, lo que confirma la disminución de la estabilidad cuando se reduce el Ni²⁺ presente en el óxido mixto. El catalizador que mostró mayor estabilidad es el de una relación molar Mg/Al nominal de 3 (LaHT3-750), el cual permaneció estable durante 120 h en reacción, probablemente debido a su mayor fortaleza básica, lo que favorece la quimisorción de CO₂ gasificando así los depósitos carbonosos. El número de centros activos es máximo en este catalizador, aunque su actividad catalítica fue ligeramente inferior a la del catalizador LaHT2-750. La tasa de formación de carbono fue muy pequeña, no observándose filamentos de carbono por microscopía SEM. Por tanto, la relación molar Mg/Al nominal más adecuada para la obtención de un catalizador activo y estable a la reacción de reformado seco de metano es 3.

- En el estudio de la influencia de la velocidad espacial se observó que, a partir de 25 mg·min·cm⁻³, se alcanzan una conversión de metano del 82%, siendo ésta superior a la que marca el equilibrio termodinámico, lo que indica la participación de reacciones de formación de carbono. La presencia de H₂O como subproducto indica también la participación de la reacción de *water-gas-shift* inversa (RWGS). El aumento de la temperatura de reacción condujo a un aumento en las conversiones debido a la endotermicidad de la reacción de reformado seco de metano. A partir de 600 °C, la reacción de reformado de metano con vapor se ve favorecida, lo que hace que parte del agua generada por la reacción RWGS se consuma para formar H₂ y CO, lo que

hace que la selectividad medida como relación H_2/CO aumente. Aunque temperaturas de 700 y 750 °C son adecuadas para la obtención de rendimientos elevados sin desatender los criterios de coste de operación, con 750 °C se detectó una mayor estabilidad. Mientras que un exceso de CO_2 favorece la conversión de metano, la selectividad a H_2 disminuye debido a la mayor participación de la reacción de RWGS. Un exceso de CH_4 minimiza esta reacción alcanzándose relaciones H_2/CO de 1, pero disminuye la conversión de metano y favorece la formación de carbono. Por tanto, la composición más adecuada es la relación $CH_4:CO_2$ 1:1.

- El catalizador LaHT3-750 de composición (Mg/Al = 2,2, 2,8% Ni y 1,9% La) presentó buena actividad y selectividad, manteniéndose estable durante 300 h en reacción sin presentar signos aparentes de desactivación cuando se operó a 750 °C, una velocidad espacial de 25 $mg \cdot min \cdot cm^{-3}$ y una relación $CH_4:CO_2$ 1:1. Las conversiones de metano y dióxido de carbono alcanzadas fueron del 90 y 92%, respectivamente, con una distribución de productos de: H_2 : 43 %, CO : 46%, CO_2 : 4%, CH_4 : 5% y H_2O : 2%.