

M^a Pilar Tarifa Sánchez

Catalizadores de Ni soportados sobre Carbón Biomórfico para la Hidrogenación de CO₂

Director/es

Latorre Sierra, María Nieves
Romeo Salazar, Eva

<http://zaguan.unizar.es/collection/Tesis>

Tesis Doctoral

CATALIZADORES DE NI SOPORTADOS SOBRE
CARBÓN BIOMÓRFICO PARA LA
HIDROGENACIÓN DE CO₂

Autor

M^a Pilar Tarifa Sánchez

Director/es

Latorre Sierra, María Nieves
Romeo Salazar, Eva

UNIVERSIDAD DE ZARAGOZA
Escuela de Doctorado

2020



Catalizadores de Ni soportados sobre Carbón Biomórfico para la Hidrogenación de CO₂

**Memoria que para optar al grado de Doctora en ingeniería Química
presenta**

PILAR TARIFA SÁNCHEZ

Dirigida por:

Dra. Eva Romeo Salazar

Dra. Nieves Latorre Sierra

Composición del tribunal

Mario Montes Ramírez

María Jesús Lázaro Elorri

Jesús Arauzo Pérez

Tomás Ramírez Reina

Svetlana Ivanova

Miguel Alejandro Menéndez Sastre (Supl.)

Luis Gandía Pascual (Supl)

Índice

<i>CAPÍTULO 1. INTRODUCCIÓN</i>	2
1.1 DEMANDA ENERGÉTICA Y CO ₂	3
1.1.1 Captura y almacenamiento de CO ₂	3
1.1.2 Transporte y Almacenamiento de CO ₂	5
1.1.3 Utilización de CO ₂	5
1.1.3.1 Producción de syngas.....	6
1.1.3.2 Producción de metanol	7
1.1.3.3 Producción de CH ₄	7
1.1.3.4 Producción de olefinas	9
1.2 BIOMASA	10
1.2.1 Productos obtenidos de la biomasa.....	11
1.2.1.1 Gasificación.....	11
1.2.1.2 Pirólisis.....	12
1.2.1.3 Hidrólisis.....	12
1.3 MINERALIZACIÓN BIOMÓRFICA.....	13
1.3.1 Síntesis de los materiales biomórficos.....	16
1.3.1.1 Impregnación mediante tratamientos químicos.....	16
1.3.1.2 Impregnación mediante tratamientos físicos.....	18
1.3.1.3 Eliminación de la plantilla.....	19
1.3.2 Aplicaciones de los materiales biomórficos.....	20
1.3.2.1 Electrónica.....	21
1.3.2.2 Magnéticas.....	21
1.3.2.3 Ópticas.....	21
1.3.2.4 Biotecnología.....	22
1.3.2.5 Sensores.....	23
1.3.2.6 Filtración.....	23
1.3.2.7 Catálisis.....	23
1.4 OBJETIVOS.....	24
1.5 REFERENCIAS.....	26

CAPÍTULO 2. METODOLOGÍA EXPERIMENTAL

2.1	Materiales y reactivos.....	44
2.2	Preparación de soportes carbonosos y catalizadores.....	44
	2.5.1. Impregnación a humedad incipiente.....	45
	2.5.2. Mineralización biomórfica.....	45
2.3	Hidrogenación catalítica de CO ₂ para la síntesis de metano.....	45
	2.3.1. Sistema experimental.....	46
	2.3.2. Modo de operación.....	49
2.4	Sistema termogravimétrico.....	51
	2.4.1. Sistema experimental.....	51
	2.4.2. Modo de operación.....	54
2.5	Técnicas de caracterización de materiales.....	55
	2.5.1. Adsorción de N ₂	55
	2.5.2. Adsorción de CO ₂	56
	2.5.3. Termogravimetría en atmósfera oxidante (TGA-Aire).....	57
	2.5.4. Difracción de Rayos X (XRD).....	57
	2.5.5. Espectroscopía Raman.....	58
	2.5.6. Espectroscopía fotoelectrónica de rayos X.....	59
	2.5.7. Microscopía electrónica de barrido (SEM).....	60
	2.5.8. Microscopía electrónica de transmisión (TEM).....	60
2.6	Bibliografía.....	61

CAPÍTULO 3. SÍNTESIS DE MATERIALES CARBONOSOS MEDIANTE MINERALIZACIÓN BIOMÓRFICA

3.1	ESTUDIO DE LA INFLUENCIA DE LA MATERIA PRIMA.....	64
	3.1.1 Termogravimetría en atmósfera oxidante (TGA-Aire).....	65
	3.1.2 Adsorción de N ₂	67
	3.1.3 Adsorción de CO ₂	68
	3.1.4 Difracción de Rayos X (XRD).....	69
	3.1.5 Espectroscopía Raman.....	70
	3.1.6 Microscopía electrónica de barrido (SEM).....	76
3.2	ESTUDIO DE LA INFLUENCIA DE LA TEMPERATURA DE SÍNTESIS EN SOPORTES CDC Y CDC DOPADO CON NITRÓGENO.....	78
	3.2.1 Termogravimetría en atmósfera oxidante (TGA-Aire).....	78

3.2.2	Adsorción de N ₂	79
3.2.3	Adsorción de CO ₂	81
3.2.4	Difracción de rayos X (XRD).....	83
3.2.5	Espectroscopía Raman.....	84
3.2.6	Espectroscopía fotoelectrónica de Rayos X (XPS).....	87
3.2.7	Microscopía electrónica de barrido (SEM).....	89
3.3	ESTUDIO DE LA INFLUENCIA DE LA ATMÓSFERA DE REACCIÓN EN LA DESCOMPOSICIÓN TÉRMICA DE LA CELULOSA.....	91
3.3.1	Modelado cinético de la descomposición térmica de la celulosa.....	92
3.3.1.1	Resultados experimentales.....	92
3.3.1.2	Modelado cinético: Reacciones en serie.....	94
3.3.1.3	Modelado cinético: Reacciones en paralelo.....	99
3.3.1.4	Discusión de los resultados obtenidos de los modelos cinéticos..	102
3.3.2	Caracterización del soporte carbonoso.....	104
3.3.2.1	Termogravimetría en atmósfera oxidante (TGA-Aire).....	104
3.3.2.2	Adsorción de N ₂	104
3.3.2.3	Adsorción de CO ₂	106
3.3.2.4	Difracción de Rayos X (XRD).....	107
3.3.2.5	Espectroscopía Raman.....	108
3.3.2.6	Microscopía electrónica de transmisión (SEM).....	109
3.4	ESTUDIO DE LA INFLUENCIA DE LA VELOCIDAD DE CALENTAMIENTO EN LA DESCOMPOSICIÓN TÉRMICA DE LA CELULOSA.....	110
3.4.1	Resultados experimentales.....	111
3.4.2	Modelado cinético: Reacciones en serie.....	112
3.5	Referencias.....	115
<i>CAPÍTULO 4. DESARROLLO DE CATALIZADORES BASADOS EN Ni/CDC PARA SU APLICACIÓN EN LA HIDROGENACIÓN DE CO₂</i>		126
4.1	ESTUDIO TERMODINÁMICO DE LA REACCIÓN DE HIDROGENACIÓN DE CO ₂	127
4.1.1	Influencia de la temperatura de reacción en la K _{eq} y en las fracciones molares en el equilibrio.....	129
4.1.2	Influencia de la relación H ₂ /CO ₂ en las fracciones molares en el equilibrio.....	134
4.2	INFLUENCIA DE LA ADICIÓN DE Mg Y/O Ce EN CATALIZADORES BASADOS EN Ni/CDC EN LA REACCIÓN DE HIDROGENACIÓN DE CO ₂	137
4.2.1	Caracterización de los catalizadores Ni, Mg y/o Ce soportados sobre carbón derivado de celulosa.....	139

4.2.1.1	Termogravimetría en atmósfera oxidante (TGA-Aire).....	139
4.2.1.2	Adsorción de N ₂	141
4.2.1.3	Difracción de rayos X.....	142
4.2.1.4	Espectroscopía Fotoelectrónica de rayos X (XPS).....	144
4.2.1.5	Espectroscopía Raman.....	147
4.2.1.6	Microscopía electrónica de barrido (SEM).....	149
4.2.1.7	Microscopía electrónica de transmisión (TEM).....	150
4.2.2	Aplicación de los catalizadores basados en Ni/CDC a la hidrogenación de CO ₂	152
4.2.2.1	Estudio de la actividad catalítica de los catalizadores.....	153
4.2.2.2	Estudio de la estabilidad de los catalizadores.....	157
4.2.2.3	Caracterización tras la reacción.....	160
4.3	INFLUENCIA DE LA CARGA METÁLICA, TEMPERATURA DE SÍNTESIS Y DOPAJE CON NITRÓGENO EN LOS CATALIZADORES NiMg/CDC.....	165
4.3.1	Influencia de la carga metálica en los catalizadores NiMg/CDC.....	165
4.3.1.1	Caracterización de los catalizadores NiMg soportados sobre carbón derivado de celulosa.....	165
4.3.1.1.1	Termogravimetría en atmósfera oxidante (TGA-Aire)	165
4.3.1.1.2	Adsorción de N ₂	167
4.3.1.1.3	Difracción de rayos X.....	168
4.3.1.1.4	Espectroscopía Fotoelectrónica de rayos X (XPS).....	169
4.3.1.1.5	Espectroscopía Raman.....	170
4.3.1.1.6	Microscopía electrónica de transmisión (TEM).....	172
4.3.1.2	Resultados de actividad y estabilidad de los catalizadores de NiMg/CDC en la hidrogenación de CO ₂	173
4.3.1.3.1	Estudio de la actividad catalítica de los catalizadores...	173
4.3.1.3.2	Estudio de la estabilidad de los catalizadores NiMg/CDC.....	177
4.3.1.3.3	Caracterización tras la reacción.....	180
4.3.2	Influencia de la temperatura de síntesis en los catalizadores NiMg/CDC.....	182
4.3.2.1	Caracterización de los catalizadores NiMg/CDC con un 3,5% Ni.....	183
4.3.3.1.1	Termogravimetría en atmósfera oxidante (TGA-Aire)..	183
4.3.3.1.2	Adsorción de N ₂	184
4.3.3.1.3	Difracción de rayos X.....	185
4.3.3.1.4	Espectroscopía Fotoelectrónica de electrones (XPS)...	187
4.3.3.1.5	Espectroscopía Raman.....	188

4.3.3.1.6	Microscopía electrónica de transmisión (TEM).....	189
4.3.3.2	Resultados de actividad y estabilidad de los catalizadores NiMg/CDC en la hidrogenación de CO ₂ . Influencia de la temperatura de descomposición térmica.....	191
4.3.3.2.1	Estudio de la actividad catalítica de los catalizadores...	191
4.3.3.2.2	Estudio de la estabilidad de los catalizadores....	194
4.3.3.2.3	Estudio del proceso de desactivación de los catalizadores.....	197
4.3.4	Influencia de la temperatura de síntesis en los catalizadores NiMg/CDC-N.....	199
4.3.4.1	Caracterización de los catalizadores.....	199
4.3.5.1.1	Termogravimetría en atmósfera oxidante (TGA-Aire)..	200
4.3.5.1.2	Adsorción de N ₂	202
4.3.5.1.3	Difracción de Rayos X.....	204
4.3.5.1.4	Espectroscopía fotoelectrónica de electrones (XPS)....	205
4.3.5.1.5	Espectroscopía Raman.....	207
4.3.5.1.6	Microscopía Electrónica de Transmisión (TEM).....	209
4.3.5.2	Aplicación de los catalizadores basados en NiMg/CDC-N a la hidrogenación de CO ₂	211
4.3.3.1.1	Resultados experimentos de actividad catalítica.....	212
4.3.3.1.2	Resultados experimentos de estabilidad de los catalizadores.....	216
4.3.3.1.3	Estudio de la desactivación de los catalizadores.....	221
4.4	INFLUENCIA DE LA COMPOSICIÓN DE LOS CATALIZADORES NiMgCe/CDC.....	223
4.4.1	Caracterización de los catalizadores.....	224
4.4.1.1	Termogravimetría en atmósfera oxidante (TGA-Aire).....	224
4.4.1.2	Adsorción de N ₂	226
4.4.1.3	Difracción de rayos X.....	227
4.4.1.4	Espectroscopía Fotoelectrónica de rayos X (XPS).....	229
4.4.1.5	Espectroscopía Raman.....	230
4.4.1.6	Microscopía electrónica de transmisión (TEM).....	232
4.4.2	Resultados de los test catalíticos.....	234
4.4.2.1	Resultados de la actividad catalítica de los catalizadores.....	234
4.4.2.2	Resultados de la estabilidad de los catalizadores.....	239
4.4.2.3	Proceso de desactivación de los catalizadores.....	242
4.5	MODELADO CINÉTICO DE LA HIDROGENACIÓN DE CO ₂ UTILIZANDO EL CATALIZADOR NiMgCe/CDC.....	244

4.5.1	Resultados experimentales.....	245
4.5.2	Mecanismos de Reacción y Modelos Cinéticos de Metanación de CO ₂ ...	249
4.5.2.1	Mecanismos de reacción para la hidrogenación de CO ₂ a CH ₄ ...	250
4.5.2.2	Aplicación de los modelos cinéticos desarrollados. Cálculo de los parámetros.....	255
4.6	REFERENCIAS	261
 <i>CAPÍTULO 5. RESUMEN Y CONCLUSIONES.....</i>		 264
5.1	Resumen.....	265
5.2	Conclusiones.....	267
 <i>ANEXOS.....</i>		 271
ANEXO A.....		271
ANEXO B.....		272
ANEXO C.....		273
ANEXO D.....		277

AGRADECIMIENTOS

Con estas palabras quiero expresar mi más sincero agradecimiento a las personas e instituciones que he tenido el placer de conocer y trabajar. Gracias por el apoyo que me han brindado a lo largo del camino.

En primer lugar, al Ministerio de Economía y Competitividad por la concesión de mi beca FPI (BES-2014-069010) gracias a la cual he podido realizar este Trabajo de Investigación.

En particular, dar las gracias a mis directoras de Tesis, Dra. Eva Romeo y Dra. Nieves Latorre por su gran apoyo durante estos años, por animarme a dar lo mejor de mí y crecer personal y profesionalmente.

Al Grupo de Investigación CREG, concretamente a José Ángel, Javier, Paúl y Jorge donde comencé mi andadura como investigadora y que me animaron a seguir en esta dirección.

En concreto, quiero agradecer a Antonio Monzón su apoyo día a día y quien me ha contagiado su entusiasmo por la investigación. Los retos a los que me ha enfrentado me han permitido superarme a mí misma. Ha sido un honor, gracias.

También quiero agradecer al Instituto de Nanociencia de Aragón por poner a mi disposición los equipos de caracterización con los que ha sido muy fácil trabajar gracias a la profesionalidad del personal técnico.

Por supuesto, a Víctor Sebastián que ha dedicado su esfuerzo en proporcionar las imágenes de microscopía TEM. También, a la Dra. Silvia Irusta y Dra. Nuria Navascués por los análisis XPS que han sido de gran ayuda en este Trabajo.

Agradecer al Prof. Raúl Molina Gil de la Universidad Rey Juan Carlos, Móstoles (Madrid) por su gran ayuda en la resolución del modelo cinético de este Trabajo.

A Patricia Benito quien me acogió en la Universidad de Bolonia y de la que recibí una gran atención. También a Nikola, Andrea y mis compañeras de piso Marleen, Cece y Courtney por hacer de mi estancia predoctoral una gran experiencia.

Por supuesto a mis compañeros de despacho, Fernando y César, por sus excelentes consejos y amistad. Han hecho que el tiempo pase muy rápido. De igual modo a mis compañeros de laboratorio, Lorena, Adelaida, Javi, Carlos..., por esos grandes momentos de charlas despreocupadas. Y a Javi y Lis que siempre buscan hueco para una “cervecica”.

A mis padres por estar siempre ahí, por su paciencia y por apoyarme siempre. Agradecer especialmente a Guille por su gran apoyo y hacer de los malos momentos una gran historia. Habéis sido un pilar fundamental para mí durante estos años.

Y a mis amigas de toda la vida (Ángela, Isa, María Jesús, Sarai, Bea, Lucía, María y Vero) por tantos años de buenos momentos que nunca olvidaré. También a mis compañeras de carrera, Elba, María y Araceli, que son de esas amigas que, aunque no las veas muy a menudo, sabes que están ahí. En especial a Ángela y Elba por esas conversaciones que nunca quieres que acaben.

A todos ellos, gracias por vuestro apoyo y confianza para lograr cualquier propósito.

1 Índice

1.1 DEMANDA ENERGÉTICA Y CO ₂	3
1.1.1 Captura y almacenamiento de CO ₂	3
1.1.2 Transporte y Almacenamiento de CO ₂	5
1.1.3 Utilización de CO ₂	5
1.1.3.1 Producción de syngas	6
1.1.3.2 Producción de metanol	7
1.1.3.3 Producción de CH ₄	7
1.1.3.4 Producción de olefinas	9
1.2 BIOMASA	10
1.2.1 Productos obtenidos de la biomasa	11
1.2.1.1 Gasificación.....	11
1.2.1.2 Pirólisis.....	12
1.2.1.3 Hidrólisis	12
1.3 MINERALIZACIÓN BIOMÓRFICA	13
1.3.1 Síntesis de los materiales biomórficos	16
1.3.1.1 Impregnación mediante tratamientos químicos.....	16
1.3.1.2 Impregnación mediante tratamientos físicos	18
1.3.1.3 Eliminación de la plantilla.....	19
1.3.2 Aplicaciones de los materiales biomórficos	20
1.3.2.1 Electrónica.....	21
1.3.2.2 Magnéticas	21
1.3.2.3 Ópticas.....	21
1.3.2.4 Biotecnología	22
1.3.2.5 Sensores.....	23
1.3.2.6 Filtración	23

1.3.2.7	Catálisis	23
1.4	OBJETIVOS	24
1.5	REFERENCIAS	26

1.1 DEMANDA ENERGÉTICA Y CO₂.

A lo largo de los años, el consumo energético ha ido aumentando en todo el mundo, especialmente con el crecimiento de las nuevas potencias asiáticas (Figura 1.1). Esta demanda está cubierta en la actualidad por el uso de recursos no renovables, principalmente el petróleo, el carbón y el gas natural [1]. Sin embargo, en un futuro, estas reservas de energía no serán suficientes para satisfacer la demanda de energía. Al mismo tiempo, el consumo de estas fuentes contribuye a un aumento del CO₂ en la atmósfera, que produce un elevado impacto, siendo necesario su tratamiento. Esto convierte al CO₂ en un recurso abundante, fácilmente accesible y de carácter renovable. Por todo ello, se deben desarrollar nuevas formas de energía de carácter renovable y, así, reducir su impacto en el CO₂ atmosférico [2].

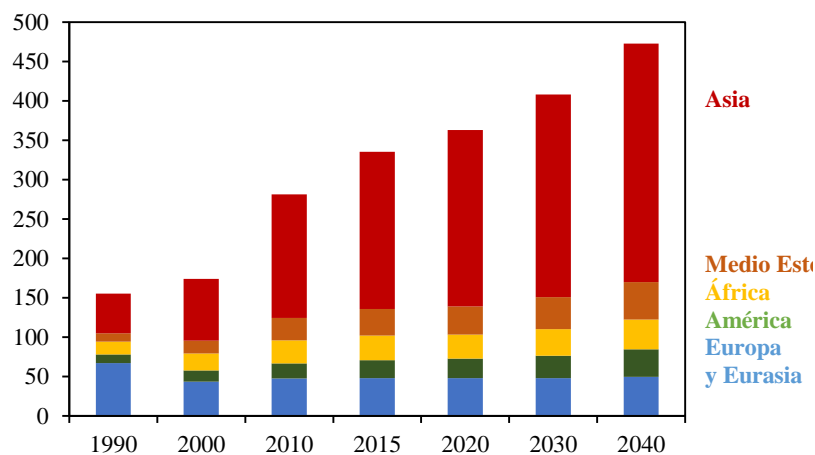


Figura 1.1.- Energía consumida por región (cuatrillones Btu) desde 1990 y predicción de demanda energética hasta el 2040 [3].

Desde el punto de vista de la reducción del CO₂, se han desarrollado múltiples estrategias para reducirlo. Las más importantes son la captura, almacenamiento y utilización como reactivo del dióxido de carbono [4].

1.1.1 Captura y almacenamiento de CO₂

La captura de CO₂ se utiliza, mayoritariamente, en las plantas de generación de energía térmica. Hay tres tipos principales de captura: en pre-combustión, en oxi-combustión y en post-combustión. Actualmente, estas tecnologías están ampliamente instauradas y disponibles en la industria.

La captura en post-combustión es la más usada ya que se puede implementar en la mayoría de centrales térmicas por combustión de carbón existentes y consiste en retirar el CO₂ de la corriente gaseosa después de llevarse a cabo la combustión. La desventaja es que estos gases resultantes

están a presión atmosférica y con baja concentración de CO₂, menos del 15%, por lo que su captura se complica. Principalmente, la captura de CO₂ se realiza mediante la absorción química de CO₂ con aminas para formar compuestos solubles en agua [5], [6]. Hay tres tipos de aminas ordenadas por mayor capacidad de carga: aminas primarias, secundarias y terciarias. También, existen otras tecnologías más novedosas, aunque su uso está menos extendido, como, por ejemplo, la reacción del CO₂ con los sistemas basados en carbonatos, como el K₂CO₃. La ventaja de este sistema es que la energía necesaria para su regeneración es mucho menor que en el sistema basado en aminas. Otro proceso propuesto para la sustitución de los sistemas basados en aminas es el uso de disoluciones de amoníaco, cuyas ventajas son el bajo consumo de energía para su regeneración, su gran capacidad de almacenamiento de CO₂ y su menor degradación durante el proceso o captura de otros contaminantes como SO₂ o NO_x [7]. Las membranas basadas en aminas también son muy utilizadas y estables en la captura de CO₂. Otro tipo de membranas, basadas en redes metalorgánicas (Metal Organic Frameworks, MOF), están teniendo mucho interés en este campo debido a su alta capacidad de almacenamiento y al bajo consumo energético para la regeneración del material [8]. Otro sistema que está generando interés es el uso de reacciones biológicas mediante enzimas o microalgas, las cuales además de capturar el CO₂, lo utilizan como materia prima para producir materia orgánica mediante la fotosíntesis [9].

La captura de CO₂ en pre-combustión consiste en retirar el CO₂ antes de que el combustible sea quemado. En este caso, la presión y la concentración de CO₂ en la corriente son mayores por lo que el coste del equipo y de operación son menores. Esta tecnología consiste en una gasificación del carbón con oxígeno para producir *syngas* (mezcla de H₂ y CO), para después llevar a cabo la reacción de *Water Gas Shift* (WGS) que convierte el CO en CO₂ y así aumentar la presión parcial de CO₂. Esta tecnología se usa sobre todo para plantas de gasificación de carbón.

Por último, la oxi-combustión consiste en la combustión del combustible con oxígeno casi puro, obteniéndose una corriente formada principalmente por CO₂ y H₂O. El agua puede ser retirada fácilmente por condensación y el CO₂ puede ser capturado con muy bajo coste debido a su alta concentración en la corriente. Sin embargo, este método requiere de oxígeno muy puro para llevarse a cabo, lo que encarece el proceso.

Más recientemente se han investigado otras tecnologías como el *Chemical Looping Combustion* (CLC), que consiste en reacciones de combustión/reducción llevadas a cabo en equipos diferenciados mediante un transportador de oxígeno como puede ser el Fe₂O₃. Otras tecnologías menos utilizadas debido a su alto coste, incluyen el uso de membranas para la separación del CO₂ de moléculas más grandes [10] o la destilación criogénica [11]. Esta última tecnología, tiene como ventaja la alta pureza del CO₂ (del 99%), el cual se encuentra comprimido, lo que reduce los costes de almacenamiento y transporte.

1.1.2 Transporte y Almacenamiento de CO₂

Después de su captura, se procede al almacenamiento del CO₂ para evitar su emisión a la atmósfera. Sin embargo, los sitios donde se almacena normalmente se encuentran lejos de la planta donde se captura, por lo que el siguiente paso es el transporte del CO₂ capturado. Esta etapa de transporte requiere el cumplimiento de unos estándares sobre la pureza del CO₂ por motivos de seguridad y coste del transporte, sobre todo si contiene impurezas como agua, H₂S o SO₂ [12]. Otra forma de transporte es mediante un sistema de tuberías hasta el lugar donde se necesite.

Una vez transportado, se almacena principalmente en zonas geológicas cuyas formaciones pueden ser: cavernas en sal o roca cristalina, pozos de petróleo o gas natural agotados, acuíferos profundos en formaciones sedimentarias o lechos de carbón profundos inexplorables. A largo plazo, el almacenamiento en acuíferos salinos es el método más prometedor debido a su alta capacidad de almacenamiento [13]. Sin embargo, estos depósitos requieren de una capa impermeable, o *caprock*, ya que el CO₂ tiene una densidad menor que su entorno lo que podría dar lugar a la migración del CO₂ a la superficie o a percolaciones a través de las rocas. Por ello, se debe evaluar la integridad de la capa impermeable para la seguridad de su almacenamiento [14]. Por otro lado, la inyección en sí misma puede producir una migración del CO₂ a la superficie y modificar las propiedades de las rocas (porosidad y permeabilidad) o variar la temperatura del medio debido a la presión de inyección. Por último, también pueden tener lugar reacciones con la roca que modifiquen las condiciones de la zona de almacenamiento. En cuanto a los pozos agotados, se sabe que tienen alta capacidad de almacenamiento ya que han probado su alta capacidad para almacenar hidrocarburos por largos periodos de tiempo. Además, son zonas que están muy estudiadas geológicamente y la infraestructura puede estar disponible a corto plazo [15].

El almacenamiento geológico conlleva un riesgo de fuga del CO₂ a través de la roca o de los sedimentos salinos. Además, no solo puede fugarse el CO₂, sino también productos químicos como las nitrosaminas o nitroaminas que pueden filtrarse hasta acuíferos de agua potable [16].

1.1.3 Utilización de CO₂

La utilización de CO₂ como reactivo es la vía que tiene un mayor interés a largo plazo debido a que, el aumento de las emisiones lo convierte en una materia prima abundante, de bajo coste y además de carácter renovable [17]. Actualmente, el CO₂ tiene diversas aplicaciones industriales, aunque los productos obtenidos son de bajo tonelaje. Principalmente, se utiliza en la síntesis de urea, ácido salicílico [18], carbonatos inorgánicos [19], [20] y pigmentos [21], [22]. También, mediante la hidrogenación catalítica de CO₂, se pueden obtener diversos productos químicos,

como el ácido fórmico o el formaldehído, y energía en forma de combustibles o syngas (mezcla de H₂ y CO) [23]. También, los microorganismos, en la naturaleza o como combinación con algunos procesos (como post-combustión, [9]), son capaces de convertir el CO₂ en materia orgánica mediante la fotosíntesis. Sin embargo, este proceso requiere de un alto consumo de energía, normalmente solar, y su rendimiento generalmente es bajo [24].

Por otro lado, el CO₂ puede ser utilizado en diferentes procesos, aunque no como reactivo. Por ejemplo, en el sector energético se utiliza para mejorar la extracción de petróleo y gas (*Enhanced Oil Recovery* y *Enhanced Gas Recovery*, EOR) [25]. También, el CO₂ supercrítico se utiliza mediante el ciclo de Brayton o Rankine para recuperación de energía residual de turbinas o compresores el cual ha sido probado a nivel de plantas piloto [26], [27]. En alimentación, se añade CO₂ en fase gas a la comida envasada ya que actúa como atmósfera inerte o en bebidas para su carbonatación (refrescos o cerveza). También, con el CO₂ supercrítico se extrae cafeína del café, sirve como nieve en los extintores o para regular el pH. Por otro lado, el CO₂ criogénico y el hielo seco se pueden utilizar como refrigerantes [1], [6]. Se debe tener en cuenta que, aunque estos usos representan una vía para reutilizar el CO₂, no contribuyen a disminuir su concentración en la atmósfera.

De entre estos usos, la hidrogenación catalítica de CO₂ para obtener combustibles es una ruta prometedora a largo plazo ya que se disminuye la concentración de CO₂ en la atmósfera y, además, se obtiene una fuente de energía de carácter renovable necesaria para cubrir la demanda energética [28]. Además, el CO₂ es una materia prima de carbono de origen renovable, fácilmente accesible y altamente funcionalizable [29] y tiene un gran potencial en diversas áreas como catálisis, biotecnología o ciencias ambientales [30], [31]. Siguiendo esta idea, los principales usos en materia de energía se describen a continuación.

1.1.3.1 Producción de syngas

El reformado seco para la obtención de *syngas* es un proceso muy estudiado ya que es utilizado como materia prima para la obtención de numerosos productos químicos como metanol, olefinas o amoníaco. Este proceso se puede llevar a cabo con diferentes hidrocarburos como alcanos, alcoholes, etanol o glicerol proveniente de la biomasa, carbón o gas natural. Concretamente, el reformado seco de metano ($\text{CO}_2 + \text{CH}_4 \rightarrow 2 \cdot \text{CO} + 2 \cdot \text{H}_2$, *Dry Reforming of Methane*, DRM) es especialmente útil en la valorización del bio-gas (CH₄ y CO₂). Sin embargo, este proceso presenta un bajo rendimiento y una alta desactivación de los catalizadores por deposición de coque debido a las altas temperaturas a las que se produce (> 600 °C). Se suele combinar con el reformado húmedo de metano ($\text{CH}_4 + \text{H}_2\text{O} \rightarrow \text{CO} + 3 \cdot \text{H}_2$, *Steam Reforming of Methane*, SRM), ya que la

presencia de agua disminuye la formación de coque aumentando la vida útil de los catalizadores. Se obtiene un *syngas* con relación de H₂/CO entre 1 (DRM) y 3 (SRM). Este parámetro es clave ya que determina la aplicación de este producto (combustibles líquidos o productos químicos como combustibles obtenidos mediante Fischer-Tropsch, metanol o DME). En este proceso los catalizadores basados en metales nobles son los que mayor actividad y estabilidad ofrecen (Ru ≈ Rh > Ir > Pt > Pd). Sin embargo, tienen un alto coste, por lo que las investigaciones se centran en catalizadores basados en metales no nobles como el Ni o Co. Estos catalizadores sufren en mayor medida la deposición de coque y la sinterización, aunque con la adición de promotores, como Mo o La, se minimizan estos efectos [32].

1.1.3.2 Producción de metanol

Actualmente, la producción de metanol se realiza mediante la hidrogenación de CO₂ (CO₂+2·H₂→CH₃OH). Este proceso se lleva a cabo entre 250-300 °C y a una presión de entre 5 y 10 MPa, utilizando como catalizador el CuO/ZnO/Al₂O₃. Este proceso también se puede llevar a cabo a partir de *syngas*, aunque este gas es producido en una etapa previa mediante SRM. En estos últimos años se han investigado la adición de promotores para la producción de metanol como Zr y Ga, Mg o Mn, que mejoran la dispersión del Cu. Blanco y cols. [33] sintetizaron un catalizador de CuMn con un 94% de selectividad y 32 mol metanol/kg cat·h a una GHSV 35·10³ L/kgcat·h obteniendo una relación H₂/CO=2. Por otro lado, como optimización del proceso se ha propuesto la utilización de membranas para separar el metanol producido in-situ del resto de compuestos y así, desplazar el equilibrio hacia la formación de metanol [34], [35], [36]. También se han desarrollado procesos más novedosos como la reducción de CO₂ mediante fotocatalisis [37] utilizando catalizadores de Cu/TiO₂ para la producción, además de metanol, obtener otro tipo de combustibles como el metano, hidrógeno, etanol y acetaldehído.

1.1.3.3 Producción de CH₄

El metano es una excelente fuente de energía con una densidad energética de 32,8MJ/m³, superior a los 9,7MJ/m³ que tiene el hidrógeno [38]. La producción de metano o gas natural sintético (SGN, de sus siglas en inglés) se realiza mediante la hidrogenación de CO₂ o reacción de Sabatier (CO₂+4·H₂→CH₄+2·H₂O).

Este método de revalorizar el CO₂ tiene algunas ventajas. En primer lugar, el metano producido se puede utilizar directamente como combustible o inyectarlo a la red de suministro de gas natural existente. En segundo lugar, puede ser utilizado como materia prima para obtener diferentes productos químicos [39].

Además, a nivel operacional, esta reacción también presenta algunas ventajas: se puede llevar a cabo a presión atmosférica y a temperaturas bajas ($< 500\text{ }^{\circ}\text{C}$), es termodinámicamente favorable, ya que es exotérmica ($\Delta H_r = -252,9\text{ kJ/mol}$), y espontánea ($\Delta G = -130,8\text{ kJ/mol}$). Sin embargo, presenta un inconveniente, está cinéticamente limitada debido a que implica la completa reducción y oxidación del C. Es decir, se parte de CO_2 donde el C tiene un estado de oxidación +4 y se obtiene CH_4 donde tiene un estado de oxidación de -4 [40]. Por tanto, este proceso involucra a $8e^-$ por lo que es necesario el uso de un catalizador para alcanzar rendimientos competitivos [41].

La elección del catalizador es clave en este proceso. Su actividad y selectividad, ya que se puede obtener CO como co-producto (mediante la WGS), depende del metal utilizado como fase activa, del tipo de soporte y del método de síntesis empleado, ya que el soporte puede estabilizar los centros activos y mejorar la adsorción de los reactivos [39].

En cuanto a la fase activa del catalizador, en 1975, Vannice y cols. [42], publicaron un estudio sobre la actividad en la metanación de CO de catalizadores con distintos metales. Concluyeron que la actividad aumenta en el siguiente orden: $\text{Ru} > \text{Fe} > \text{Ni} > \text{Co} > \text{Rh} > \text{Pd} > \text{Pt}$, Ir. Aunque el Ru es el metal más activo, se trata de un metal noble con un elevado coste. Por su parte, el Fe [43], aunque es muy activo, muestra una selectividad a CH_4 muy baja, por lo que es más utilizado en procesos Fischer-Tropsch (FT). En cuanto al Ni, es el más utilizado en este tipo de reacciones debido a su relativa alta actividad y bajo coste. Sin embargo, estos catalizadores pueden desactivarse por deposición de coque y/o sinterización de las partículas metálicas [44]. También se ha investigado el uso de Co [45], aunque su precio es superior al del Ni.

La desactivación que sufren los catalizadores basados en Ni se puede mitigar por el soporte y, además, producir un efecto promotor que aumenta la actividad del catalizador. Así, entre los soportes más utilizados se encuentran los óxidos metálicos con alta superficie específica como la Al_2O_3 , o SiO_2 , ZrO_2 o CeO_2 [46], cuyo carácter básico promueve la dispersión del Ni [47]. Le y cols. [48] estudiaron la influencia del soporte en la actividad de catalizadores basados en Ni en la reacción de metanación de CO_2 . La actividad que obtuvieron sigue la siguiente tendencia: $\text{CeO}_2 > \text{ZrO}_2 > \text{TiO}_2 > \text{SiO}_2 > \gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$. La elevada actividad mostrada por el Ni/ CeO_2 se atribuye a la disminución en el tamaño de las partículas metálicas debido a la mayor interacción de las nanopartículas de Ni con el soporte y a una mayor adsorción del CO_2 . Estas propiedades también se obtienen con soportes menos utilizados como el MgO, [38]. Por tanto, estos soportes mejoran la resistencia a la desactivación por sinterización debido a una interacción fuerte Me-soporte [49], [47]. Más recientemente, se están investigando otro tipo de soportes como zeolitas [50], [51], [52], espumas [53], MOFs [54] o biochar [55], con resultados prometedores.

En resumen, los estudios publicados indican que el Ni presenta una gran actividad, aunque se

desactiva durante la reacción. Por ello, la adición de un metal promotor mejora la resistencia a la desactivación y, además, tiene un efecto sinérgico en la actividad y selectividad. La adición de Mg favorece la dispersión del Ni y también la adsorción del CO₂. Este mismo caso se tiene con el Ce aunque, en este caso, también se favorece el transporte electrónico, ya que la presencia de las especies CeO_x produce la movilidad del oxígeno por la estructura [56], lo que facilita la conversión de CO₂ a CH₄. Por otra parte, los materiales carbonosos muestran excelentes propiedades texturales y un gran potencial en su aplicación como soporte en catalizadores. Estos materiales serán comentados más extensamente en el apartado 1.3

1.1.3.4 Producción de olefinas

El CO₂ se puede hidrogenar para formar hidrocarburos de forma directa o indirecta. La ruta directa es una combinación de producción de CO mediante la reacción WGS inversa (*Reverse Water Gas Shift*, RWGS) y la hidrogenación de CO a hidrocarburos por el método *Fischer-Tropsch* (FT). En cambio, la ruta indirecta utiliza el *syngas* para la producción de hidrocarburos, obteniendo como subproducto metanol. La ruta directa es más económica, aunque se obtiene CO y parafinas ligeras como productos mayoritarios.

Con mayor interés, las gasolinas son producidas a partir del petróleo, aunque también se pueden obtener a partir de *syngas* por vía FT o incluso utilizando metanol como materia prima. Algunos estudios han obtenido hidrocarburos en el rango de las gasolinas (C₅-C₁₁) usando un catalizador de Na-Fe₃O₄/HZSM-5. Wei y cols. [57] obtuvieron un 34% de conversión de CO₂ y una selectividad a gasolinas del 73% operando a 320 °C, 3MPa y H₂/CO₂=3 con este catalizador. Otros, como Tan y cols. [58] han optimizado la selectividad a olefinas ligeras alcanzando una selectividad del 77% utilizando catalizadores de In₂O₃/ZrO₂&SAPO operando a 2MPa, 400 °C, 2160 cm³h⁻¹g_{cat}⁻¹. Sin embargo, en general, este proceso tiene conversiones de CO₂ muy bajas, por lo que es una vía en investigación.

En este trabajo se ha llevado a cabo la hidrogenación de CO₂ ya que nos parece una ruta de valorización de CO₂ con mucho potencial. Sin embargo, en los procesos de hidrogenación de CO₂ es necesario el uso de H₂ como reactivo. Para que el producto obtenido sea totalmente renovable, el hidrógeno debe ser obtenido de fuentes renovables. Con esta idea surge el concepto *Power to gas* (*PtG* o *P2G*), el cual aprovecha los excedentes de energía, obtenida mediante fuentes renovables, para llevar a cabo la electrólisis del agua y a continuación utilizar el H₂ producido como materia prima para la hidrogenación de CO₂ (Figura 1.2) [59]. En definitiva, el reciclaje de CO₂ para obtener productos químicos y combustibles supone un uso más sostenible de los recursos, un menor consumo de fuentes fósiles, y todo ello sin introducir más CO₂ en el sistema

global.

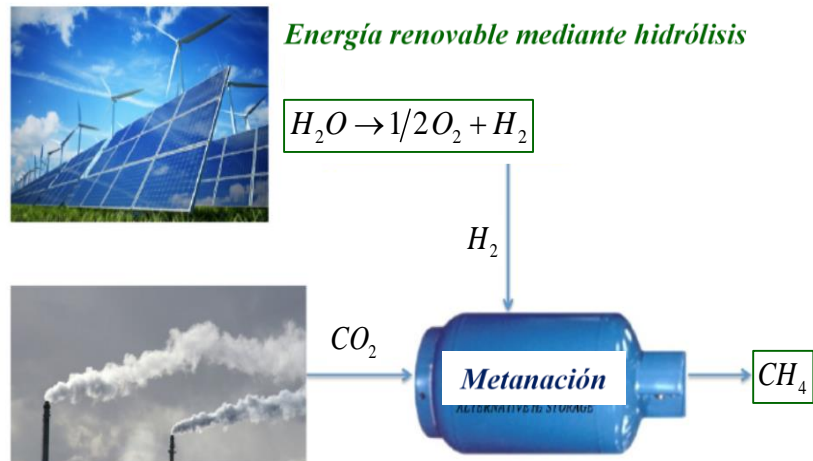


Figura 1.2.-Proceso PtG. Producción de H₂ mediante hidrólisis cuya aplicación es la metanación de CO₂.

1.2 BIOMASA

Como ya se ha comentado en el apartado 1.1, la mayor parte de la energía se obtiene a partir de carbón, petróleo y gas natural cuyo origen es no renovable. La reserva de estos recursos se agotará en un futuro, por lo que es necesario encontrar nuevas fuentes de energía de origen renovable. A este respecto, la biomasa es un excelente candidato, ya que utiliza CO₂ en la fotosíntesis, lo que disminuye la concentración de CO₂ atmosférico y además sirve como materia prima para obtener multitud de productos aplicables a diversos campos que se detallará, en los apartados siguientes (1.2.1 y 1.3.2).

Según la RAE (Real Academia Española), la biomasa es materia orgánica originada en un proceso biológico, espontáneo o provocado, utilizable como fuente de energía. Este término engloba la materia orgánica tanto de origen vegetal como animal. La biomasa más abundante es la biomasa lignocelulósica, la cual es materia orgánica de origen vegetal. Esta biomasa está compuesta por celulosa, lignina, hemicelulosa, componentes orgánicos extraíbles y cenizas [60]. Los porcentajes de cada compuesto varían en función del tipo de planta lo que lo convierte en un material muy heterogéneo. En general, la composición de este tipo de biomasa es 37-48% celulosa, 16-25% lignina, 17-27% hemicelulosa, 3-22% extraíbles y 0-10% cenizas [61], [62]. Además, dependiendo del tratamiento que se le realice se pueden obtener gases, como *syngas*, líquidos como bio-oil o productos químicos y sólidos como biochar o carbón biomórfico.

1.2.1 Productos obtenidos de la biomasa

La aplicación más sencilla de la biomasa es su combustión para obtener energía, aunque existen otras estrategias para obtener un mayor aprovechamiento. En la Figura 1.2 se muestra un esquema de los procesos que se pueden llevar a cabo a partir de biomasa y los productos que se obtienen con cada uno de ellos, principalmente combustibles tanto líquidos como gaseosos, aunque también se puede obtener carbón biomórfico mediante mineralización biomórfica (más información en el apartado 1.3). A continuación, se describen los métodos utilizados para obtener cada uno de ellos.

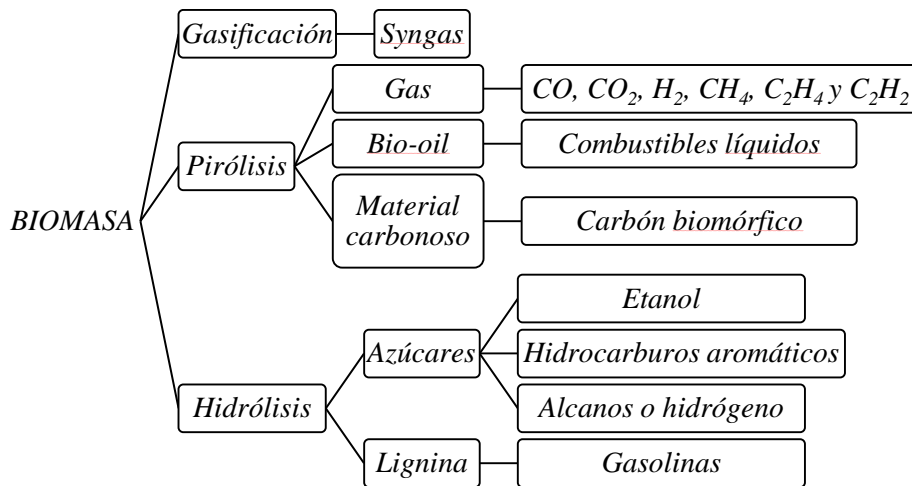


Figura 1.3.- Estrategias para la valorización de la biomasa y productos obtenidos a partir de cada una de ellas. Adaptado de Huber y cols. [62].

1.2.1.1 Gasificación

La gasificación de biomasa consiste en la oxidación parcial de la biomasa con oxígeno, aire o vapor de agua para obtener syngas, aunque también se obtiene CO_2 , CH_4 e incluso N_2 si se usa aire como agente gasificante. Además, este syngas contiene impurezas indeseadas, como alquitranes, NH_3 , HCN , H_2S , HCl , HF , etc. Cuando es utilizado como materia prima (ver apartado 1.1.3), normalmente requiere de etapas previas para eliminar estos compuestos [63]. La composición del gas resultante depende de las condiciones operacionales a las que se lleve a cabo el proceso como la temperatura, la presión o el agente gasificante [64]. Durante la gasificación, además del syngas, se produce hidrocarburos ligeros y alquitranes. En concreto, los alquitranes son ácidos y condensan en el interior de los equipos lo que deteriora y dificulta su funcionamiento [65]. Este proceso es complejo ya que involucra múltiples reacciones simultáneas como reacciones de craqueo, de oxidación, de Boudouard, WGS o reacciones de metanación [66].

1.2.1.2 Pirólisis

Otra estrategia para valorizar la biomasa es la descomposición térmica en ausencia de oxígeno, por la que se obtiene un gas pirolítico, bio-oil y biochar. Normalmente, el bio-oil es el producto de interés de este proceso, aunque su composición es muy heterogénea. Está formado por gran cantidad de agua y diversos compuestos orgánicos como ácidos, alcoholes, cetonas, furanos, fenoles, etc. Por otro lado, también se obtiene biochar, que es el producto sólido de la descomposición térmica, compuesto principalmente por carbono [67]. Este proceso se lleva a cabo a presión atmosférica y temperaturas de entre 450 y 500 °C. Sin embargo, el rendimiento y la composición de los productos varía según las condiciones de operación: temperatura, velocidad de calentamiento, tiempo de residencia, uso de catalizador, tamaño de partícula de la biomasa y, por supuesto, del tipo de biomasa de partida [68]. Los valores obtenidos de rendimiento se encuentran entre 50-70% a bio-oil y entre 30-90% a biochar. Una variante de este proceso es la licuefacción, la cual se lleva a cabo con agua supercrítica o disolventes orgánicos utilizados como catalizadores. Las condiciones típicas de operación de este proceso son temperaturas entre 270-370 °C y presiones de 4-22 MPa. Una ventaja es que en la licuefacción no es necesaria una etapa de secado de la biomasa. No obstante, precisa de la presencia de un catalizador para aumentar su rendimiento y calidad [69] [70].

El bio-oil obtenido puede utilizarse directamente como combustible para generar calor o electricidad. Aunque esta aplicación es la más simple, tras un refinado, el bio-oil puede utilizarse para producción de compuestos químicos como el levoglucosano o fertilizantes, o como combustible. El bio-oil obtenido a partir de la pirólisis de biomasa (el más utilizado) contiene gran cantidad de agua y multitud de compuestos oxigenados que lo hacen un líquido muy ácido, con bajo poder calorífico y de difícil almacenamiento debido a su inestabilidad.

Para mejorar las propiedades del bio-oil, éste es sometido a un proceso de refinado que elimina los grupos oxigenados. Este proceso se puede llevar a cabo mediante hidrodeoxigenación (HDO) [71], [72], [73], craqueado catalítico con zeolitas [74], [75], esterificación [76] o microalgas [77]]. Ambos procesos, la pirólisis y el refino, se pueden llevar a cabo en serie y producir en un proceso de dos etapas gasolinas a partir de biomasa [78].

1.2.1.3 Hidrólisis

Por último, la hidrólisis consiste en la despolimerización de la biomasa en azúcares y lignina en medio acuoso, que pueden ser transformados a biocombustibles o utilizados como materia prima para obtener otros productos químicos. En este proceso, la hidrólisis de los componentes de la biomasa da lugar a diferentes compuestos. Así, mediante la hidrólisis de la hemicelulosa se

produce furfural con xilosa como compuesto intermedio. Por otro lado, la lignina se extrae y se refina para obtener gasolinas. Por último, mediante la hidrólisis progresiva de la celulosa se obtiene glucosa, hidroximetilfurfural (HMF) o ácido levulínico (LA) [79]. En los últimos años se ha mostrado un gran interés en la producción de LA ya que a partir de este compuesto se pueden sintetizar aditivos para gasolinas [80], [81].

Por su parte, los azúcares son utilizados para obtener combustibles líquidos como el etanol que se obtiene mediante fermentación [82]. Esta tecnología está implementada a nivel industrial, de forma que cada año aumentan las plantas de producción de bioetanol. En el último año, 2018, se produjeron 108.000 millones de litros de este combustible [83]. Además, el etanol puede usarse como materia prima para la producción de aditivos para gasolinas como el etil-ter-butil-eter (ETBE) [84]. También, mediante el procesamiento en fase acuosa de los azúcares se pueden obtener líquidos alcanos (C₇-C₁₅) [85].

1.3 MINERALIZACIÓN BIOMÓRFICA

La búsqueda de nuevos materiales tiene su inspiración en la naturaleza, lo que se conoce como biomimética. En este campo, animales y plantas presentan propiedades increíbles y diversas debido a las estructuras complejas que presentan, las cuales sirven de base para el desarrollo de nuevos materiales [86]. Un ejemplo es el diseño de aviones como el Concorde, el cual llegó a ser uno de los aviones más rápidos y cuyas alas están inspiradas en el vuelo de los pájaros y las aletas en el nado de las focas. Otro ejemplo es la imitación del movimiento de los girasoles para maximizar su exposición al sol, que puede ser aplicable en la energía fotovoltaica [87]. En años más recientes, los científicos han puesto la mirada en las nanoestructuras de plantas y animales, aunque en la naturaleza existen estructuras muy complejas cuya réplica de manera artificial resulta una operación muy compleja. Con este propósito se desarrolló la técnica de mineralización biomórfica, que consiste en utilizar materiales naturales como bio-plantilla o *bio-template* para producir materiales inorgánicos que conserven la morfología de las estructuras naturales de partida [88].

Esta técnica presenta muchas ventajas. En primer lugar, su implementación es sencilla, no contaminante y las condiciones de operación empleadas son moderadas, por lo que es una técnica económica [89]. Además, se puede emplear como materias primas una amplia variedad de productos naturales como ADN, proteínas, virus, plantas o animales. En concreto, la biomasa despierta gran interés como materia prima ya que se encuentra fácilmente en la naturaleza y es de carácter renovable. Por otra parte, las propiedades del material obtenido dependen del material de partida, pero también, de las condiciones a las que se lleva a cabo la mineralización [90]. Por otro lado, mediante esta técnica y cambios sencillos en las variables de operación, se pueden obtener

materiales con un gran abanico de propiedades.

Biomoléculas como el ADN, las proteínas o los virus, las cuales presentan estructuras complejas y de múltiples escalas (nano-, micro-), se han utilizado para sintetizar diversos materiales [91]. A partir de ADN se han obtenido nanopartículas metálicas de Cu, Ag, Au, Pb o Zn [92] que muestran la estructura de doble hélice que caracterizan al ADN. Por otro lado, las proteínas también se utilizan como bio-plantillas ya que presentan gran versatilidad y se adaptan a diferentes estructuras en las que se puede incluir un metal [93]. Por ejemplo, Pulsipher y cols. [94] sintetizaron nanopartículas de Au de diferentes tamaños encapsulando el metal en ferritina. Otro ejemplo son las proteínas provenientes de los virus. Lee y cols. [95] sintetizaron CuCl_2 a partir del virus de mosaico de tabaco, el cual tiene una estructura en espiral. En cuanto a los microorganismos, los más utilizados son los hongos o bacterias debido a su estructura más simple. Por ejemplo, Tian y cols. [96] usan levaduras para sintetizar fosfato de circonio. El Zr y los fosfatos se depositan en la superficie de la levadura y, tras la calcinación, se obtienen partículas con la estructura de la levadura.

Por otro lado, la materia orgánica de origen vegetal es la más utilizada como bio-plantilla debido a su amplia disponibilidad, obteniendo lo que se denomina como carbón biomórfico (CB). Además, esta biomasa presenta estructuras complejas, jerarquizadas de formas muy diversas (madera, tallos, polen, raíces...). Únicamente mediante una impregnación previa a la calcinación con metales precursores (Ni, Pd, Al, Mg, Ce, Fe, Mn, Co, etc.) se pueden obtener catalizadores con la estructura del material de partida. Zhang y cols. [97] prepararon materiales biomórficos con Zn, Ni, Fe y Co utilizando raíces de cebolleta como bio-plantilla. Además, con el Zn estudiaron la influencia de la temperatura y concentración de sales precursoras, obteniendo materiales cuyas estructuras fueron diferentes. Yang y cols. [98] sintetizaron nanohojas de Co_3O_4 a partir de pétalos de rosas, consiguiendo un material con muy buena actividad fotovoltaica. Uno de los materiales más utilizado como bio-plantilla es la madera. Así, Adam y cols. [99] sintetizaron SiC con diferentes concentraciones de Si a partir de madera de abedul (*Betula verrucosa*). En la Figura 1.4 se muestran las imágenes SEM que obtuvieron del material resultante donde se observa una disminución de la porosidad debido al taponamiento de los poros por el Si. Cazaña y cols. [100] realizaron un estudio de la temperatura y tiempo de descomposición térmica en la síntesis de catalizadores de Pd-Al/CB que, posteriormente, fueron probados en la reacción de hidrogenación de ciclohexeno en fase líquida [101].

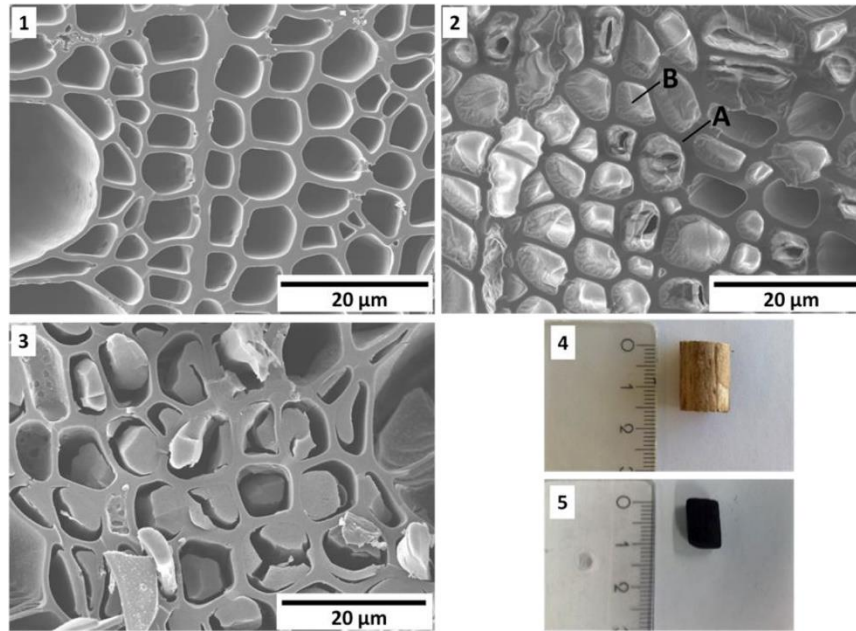


Figura 1.4.- Carburo derivado de madera impregnado con una disolución que contiene Si en varias concentraciones. 2A: pared de la celda y 2B: la celda llena [99].

Otro tipo de bio-plantillas son las que provienen de animales que, sobre todo, sirven como modelo para desarrollar nuevas superficies. Por ejemplo, las alas de mariposa tienen una estructura fotónica (ver Figura 1.4) que proporciona colores intensos, son aerodinámicas, ligeras, regulan la temperatura, presentan superhidrofobia y autolimpieza. Por ello, se está estudiando su aplicación en sensores de gas ópticos, filtros y dispositivos en placas solares [102], [103]. También se ha puesto especial interés en el esqueleto del erizo de mar para la síntesis de materiales con estructura microporosa cuyo tamaño de poro está bien definido y se puede moldear. Así, se sintetizaron cerámicas con plantilla de erizo de mar con Al, Si, Mg, Ti [104], Zn [105] o Sn [106].

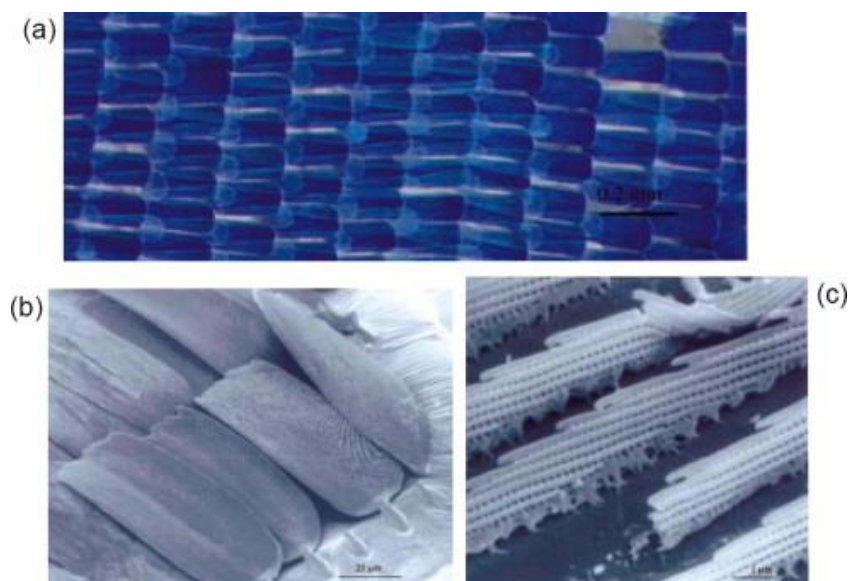


Figura 1.5.- Imágenes a diferentes escala de la estructura de las alas de una mariposa [88].

1.3.1 Síntesis de los materiales biomórficos

Los materiales biomórficos se pueden preparar por diferentes estrategias, aunque todas ellas siguen la misma ruta. En primer lugar, se impregna la plantilla, lo cual puede llevarse a cabo mediante dos tipos de tratamientos: químicos o físicos.

Una vez preparado el material precursor, los materiales biomórficos pueden sintetizarse por dos mecanismos: reactivo o de moldeo. En el primero de ellos, la plantilla reacciona durante la síntesis y forma parte del producto final. En el segundo, la plantilla actúa únicamente como molde, no interviene en las reacciones que tienen lugar durante la preparación y, una vez sintetizado el material, la plantilla puede ser eliminada o no.

En el mecanismo reactivo la plantilla es muy importante ya que no solo forma parte del producto final, sino que las reacciones que tienen lugar durante la síntesis definen su morfología final. Un ejemplo muy claro es la síntesis de carburos metálicos y carbones biomórficos, en los que el precursor de carbono es la propia plantilla. Se suele utilizar biomasa vegetal (madera, raíces, tallos, restos vegetales en general), rica en carbono, como bio-plantilla la cual, durante la síntesis, se descompone hasta obtener un material inorgánico [107], [108]. Si, además, se impregna esta biomasa con una disolución que contenga los precursores metálicos, tras la descomposición térmica en atmósfera inerte o reductora se obtiene un catalizador constituido por un soporte carbonoso y una fase metálica dispersa [109].

Por otro lado, el mecanismo de moldeo es más flexible y se pueden sintetizar mayor número de compuestos ya que la plantilla no reacciona con los precursores, por lo que no interviene en las reacciones que se producen durante la formación del material final. Este mecanismo es más empleado cuando se utilizan plantillas orgánicas, ya sean microorganismos o compuestos orgánicos.

1.3.1.1 Impregnación mediante tratamientos químicos

Técnica en fase líquida

El método sol-gel consiste en preparar una disolución (acuosa, orgánica o mezclas) con los metales precursores que seguidamente se seca hasta obtener una solución. A continuación, se introduce la plantilla y se vuelve a secar para obtener un gel. En este método es esencial que el contacto entre la plantilla y los precursores sea excelente para que el material final mantenga la estructura de la plantilla. Mediante esta técnica se han sintetizado multitud de compuestos: óxidos [110], carburos [111], nitruros [112] o composites [113].

Otro método es por precipitación y puede ser utilizado para todo tipo de plantillas: biomoléculas, plantas y animales. Este método consiste en preparar una disolución con los metales precursores y la plantilla y después ajustar el pH de la disolución de forma que los metales precipiten. Mediante este método se han sintetizado aleaciones, sulfuros, carbonatos y composites [114].

También se pueden sintetizar zeolitas utilizando plantillas como molde mediante una síntesis hidrotermal. Típicamente se utilizan diatomeas como plantilla ya que son una fuente de Si que reacciona fácilmente. Sin embargo, en años recientes, se están investigando el uso de otras plantillas como caolinita, metacaolinita o cascara de arroz [115]. Esta síntesis se lleva a cabo en medio acuoso, a pH básicos, para favorecer la disolución de los compuestos, y a temperaturas moderadas (~200 °C). Además de las zeolitas, mediante esta vía también se pueden preparar otros materiales, como sulfuros [116].

Otra vía de síntesis en fase líquida es la denominada sonoquímica. Esta técnica se sirve de la energía aportada por la sonicación para favorecer las reacciones químicas. Por ejemplo, Church y cols. [117] sintetizaron β -SiC a partir de fibras de celulosa, corteza de árbol, bambú, ala de mariposa y hueso de sepia. Sabu y cols. [118] prepararon hidroxiapatita a partir de membrana de huevo como bio-plantilla. En este caso, se utilizó el calentamiento por medio de un microondas convencional para producir el material final.

Por último, otra vía de síntesis mediante disoluciones es una biomineralización modificada, que consiste en introducir elementos en diatomeas. Este proceso se realiza en dos etapas. En primer lugar, se cultivan las diatomeas con una disolución de Si como alimento. Cuando el Si ha sido incorporado se añade una disolución con los metales de interés que es asimilada por las Si-diatomeas. Por último, se calcinan para obtener el material final [119].

Técnica de infiltración reactiva

Esta técnica se utiliza mayoritariamente para la síntesis de composites. Consiste en poner en contacto dos plantillas de distinta naturaleza (por ejemplo, Si y C) y someterlas a temperaturas muy elevadas (> 1000 °C) de forma que reaccionan entre sí dando lugar a materiales cerámicos. Los materiales más comúnmente sintetizados son los composites formados por Si y C, [120], [121], [122], ya que presentan temperaturas de fusión elevadas. Sin embargo, en años recientes, los carburos metálicos han despertado gran interés ya que muestran una capacidad catalítica similar a catalizadores convencionales basados en metales nobles y, además, son muy estables a altas temperaturas. Así, se han preparado composites mediante esta técnica con carburos metálicos de Mo, Zr o Cu [123], [124]. Por otro lado, se han probado distintas técnicas de calentamiento como por ejemplo mediante calentamiento por microondas [125].

Técnica en fase vapor

También, se puede realizar la impregnación de los reactivos en fase vapor. En este caso, un método muy utilizado y versátil es la deposición química en fase vapor (*chemical vapor deposition*, CVD) o por infiltración (*chemical vapor infiltration*, CVI). Mediante esta técnica se obtienen materiales con muy buena calidad en la interfase manteniendo la plantilla intacta [126]. Un ejemplo es el recubrimiento de fibras de Hi-Nicalon tipo S con SiC como refuerzo preparadas por Sathiyamoorthy y cols. [127] en las cuales las fibras se mantienen en el interior de la estructura de SiC después de la síntesis.

Otra técnica similar al CVD es la deposición en capa atómica (ALD, de sus siglas en inglés) aunque, en este caso, el sustrato se deposita capa a capa. En esta técnica es clave una etapa de purga del reactor para eliminar reactivos sin reaccionar y así evitar reacciones secundarias y la formación de subproductos. La deposición del sustrato se realiza capa a capa, por lo que las condiciones de reacción deben estar muy controladas para que únicamente se produzca la reacción del sustrato con la plantilla. Esto hace que esta técnica sea utilizada a escala de laboratorio. Mediante esta técnica se han recubierto bio-plantillas como virus, proteínas, fibras naturales, alas de mariposa, espinas de erizo, etc [128].

Por último, otro método llevado a cabo en fase gas es la sustitución de los átomos metálicos de la plantilla por el sustrato mediante reacciones con reemplazamiento gas/sólido. En esta línea, se conocen los trabajos realizados por Sandhage y cols. [129], [130], [131] en los que se sustituyen los átomos de Si que conforman las diatomeas por MgO o anatasa mediante reacciones en las que el Mg o Ti están en fase vapor y reaccionan con el SiO₂ de las diatomeas.

Métodos de ensamblaje

Otro método para preparar el material precursor es por ensamblaje. Este método consiste en poner en contacto moléculas o compuestos para que se produzca su ensamblaje mediante interacciones moleculares. Estas interacciones pueden ser químicas (iónicas, covalentes, de hidrógeno, no covalentes, enlaces metal-ligando) o, a mayor escala, pueden tener un carácter físico (capilaridad, coloides, eléctricas, magnéticas). En la mineralización biomórfica, normalmente se producen interacciones químicas [88]. Este método ha sido muy utilizado en ensamblaje de nanopartículas metálicas en biomoléculas como ADN [132], péptidos [133] o proteínas [134].

1.3.1.2 Impregnación mediante tratamientos físicos

Técnica de evaporación física y deposición

Esta técnica es principalmente empleada para sintetizar composites, obteniéndose un material con capas diferenciadas de pequeño espesor. El método consiste en evaporar un elemento que, después, se deposita en una plantilla a baja temperatura. Dubkov y cols. [135] sintetizaron mediante esta técnica composites de Au-Cu y In-Sn sobre carbón amorfo, obteniendo tamaños de partícula de unos 20 nm. También, a partir de diatomeas o ADN se puede depositar Au o Ag [88].

Técnica de revestimiento

El revestimiento es una técnica muy simple y consiste en la deposición de metales en la superficie de la plantilla. Realizando sucesivos ciclos, se obtienen laminas con un grosor controlado. Es especialmente útil para obtener estructuras micro- y mesoporosas cuyos poros están muy bien definidos. Así, Meldrum y cols. [136] depositaron partículas de Au utilizando el esqueleto del erizo de mar como plantilla, aunque aseguran que esta técnica es aplicable con otros elementos.

Técnica de infiltración

Esta técnica sigue los mismos principios que la técnica de infiltración reactiva descrita en los tratamientos químicos del apartado anterior. Sin embargo, en este caso, la infiltración se lleva a cabo por procesos físicos. Gómez-Martín y cols. [137] sintetizaron un composite de SiC/Si mediante infiltración de Si por capilaridad en los poros de carbón derivado de madera. Wilkes y cols. [138] sintetizaron composites de Al-Si-Mg utilizando carbón derivado de madera como plantilla mediante infiltración por presión.

1.3.1.3 Eliminación de la plantilla

Como ya se ha comentado, el material biomórfico puede sintetizarse mediante el mecanismo reactivo o de moldeo. En la síntesis mediante mecanismo de moldeo, tras la síntesis del material, se puede llevar a cabo la eliminación de la plantilla (si se desea) por diferentes métodos. Los más utilizados son mediante calcinación, disolución selectiva o sonicación.

Calcinación

Este método consiste en elevar la temperatura en atmósfera oxidante, inerte o reductora, de forma que se elimina la plantilla y se fijan los metales en la estructura que conforma el material. Este método es útil en materiales con plantillas orgánicas o carbonosas. Sin embargo, en materiales con nanopartículas este método puede ser perjudicial ya que un aumento de la temperatura favorece la sinterización de las partículas. El tratamiento térmico da lugar a

reacciones químicas cuyos productos varían en función del material calcinado y las condiciones operacionales. Un ejemplo es la síntesis de materiales biomórficos a partir de biomasa lignocelulósica. Durante la calcinación se produce la descomposición térmica de la biomasa en la que se producen gases y líquidos pirolíticos que favorecen la formación de materiales porosos. Además, el carbono procedente de la madera reacciona con los metales precursores, pudiendo dar lugar a la formación de carburos metálicos. Las propiedades del material biomórfico formado pueden moldearse cambiando las condiciones a las que se lleva a cabo la calcinación de los precursores (temperatura, velocidad de calentamiento, tiempo a la temperatura máxima o atmósfera reaccionante, entre otras).

Disolución selectiva

En este caso, la eliminación de la plantilla se lleva a cabo por corrosión. El material sintetizado se añade a una disolución a pH extremo, de forma que la plantilla se descompone manteniendo su morfología intacta. Por este método se eliminan plantillas orgánicas como diatomeas o esqueletos de animales. Sandhage y cols. [129] eliminaron las diatomeas mediante una disolución de NaOH a 85 °C durante 2h para la síntesis de ZrO₂. Park y cols. [114] eliminan el esqueleto de erizos de mar introduciendo el material sintetizado en una disolución de HCl, obteniendo un material polimérico con la estructura del esqueleto del erizo inicial. Sin embargo, el material obtenido presenta una contaminación de los compuestos utilizados para la corrosión de la plantilla. Este efecto puede minimizarse con el uso de disolventes en los que los compuestos sean fácilmente solubles.

Sonicación

Por último, la eliminación de la plantilla puede llevarse a cabo mediante sonicación, en la que se lleva a cabo la ruptura de biomoléculas, virus o bacterias utilizando una fuente de ultrasonidos. Esta fuente de energía también ha sido utilizada para la síntesis de materiales ya que se promueven las reacciones químicas (técnica denominada sonoquímica). Además, tiene la ventaja de que no es necesario el uso de compuestos corrosivos y se opera a bajas temperaturas, por lo que la sinterización de las partículas no está favorecida. Un ejemplo es el trabajo de Yang y cols. [139] en el que se sintetizaron microesferas de Ag utilizando una bacteria como plantilla. Tras la síntesis, la bacteria fue eliminada mediante sonicación obteniendo unas esferas huecas de Ag.

1.3.2 Aplicaciones de los materiales biomórficos

Como se ha visto en los apartados anteriores, se pueden obtener materiales biomórficos con gran variedad de estructuras. Su morfología depende en gran medida de la biomasa de partida y los

precursores utilizados, pero también de las condiciones de operación a las que se lleva a cabo la síntesis, lo que modifica las propiedades del material final. Esto da lugar a un sinnúmero de materiales con distintas composiciones, morfologías, etc que pueden ser aplicados en campos muy diversos como la electrónica, magnética, óptica, biotecnología, sensores, filtración o aplicaciones catalíticas. A continuación, se comentarán cada uno de ellos con más detalle.

1.3.2.1 *Electrónica*

Los materiales biomórficos pueden ser fácilmente implantados en dispositivos electrónicos. Concretamente, el ADN para la síntesis de nanohilos funcionalizados con diferentes metales tiene propiedades conductoras. Braun y cols. [140] sintetizaron nanohilos de Ag conductores a partir de ADN. Esta funcionalización también se pueden realizar con otros metales como Au, Pt o Cu, [141].

1.3.2.2 *Magnéticas*

Los materiales ferromagnéticos tienen gran interés en el campo de la electrónica ya que, gracias a sus propiedades magnéticas, son capaces de almacenar información. En este campo se han utilizado nanopartículas de CoPt, FePt y combinaciones con Ag y Au [142] o nanopartículas de FePt/core-shell [143]. Sin embargo, con los métodos tradicionales de síntesis, el tamaño de partícula y su disposición son difíciles de controlar y conllevan un alto precio. Por tanto, desde el punto de vista económico y operacional, la síntesis de este tipo de materiales mediante técnicas de mineralización es muy atractiva. Así, por ejemplo, Mayes y cols. [144] sintetizaron nanopartículas de CoPt a partir de apoferritina con las que obtuvieron unas densidades de 30Gb/cm².

En este campo, los materiales carbonosos presentan grandes ventajas en el apantallamiento de ondas electromagnéticas. Además de sus múltiples estructuras, se pueden sintetizar composites para combinarlos con diferentes materiales, como por ejemplo polímeros, lo que mejora su rendimiento. Así, se han sintetizado carbones negros, CNF, CNT, nano-hojas de grafeno, óxido de grafeno y composites [145].

1.3.2.3 *Ópticas*

Una de las aplicaciones ópticas de los materiales biomórficos es la síntesis de cristales fotónicos. Estos materiales presentan una estructura periódica que permite la propagación de los fotones.

Gracias a sus propiedades son utilizados en dispositivos ópticos: iluminación, comunicaciones ópticas, super-ordenadores o espejos [146]. Un ejemplo clásico en este tipo de materiales son las alas de mariposa, cuya estructura tiene multitud de propiedades. Entre ellas destacan su color estructural, superhidrofobicidad y variación óptica con la temperatura entre otras [147]. Por ejemplo, Xiong y cols. [148] sintetizaron nanoestructuras fotónicas de GeO_2 utilizando alas de mariposa como plantilla con muy buenas propiedades fotónicas.

Además, los materiales biomórficos pueden ser utilizados en el campo de la fotocatalisis. Debido a sus propiedades conductoras, estos materiales actúan como soporte de catalizadores que son utilizados para la degradación de contaminantes, [98], [149], [150] o el aumento del rendimiento de paneles solares [151], [102], [105], [131].

Su uso en paneles solares no solo se limita a su función como fotocatalizador, también pueden ser utilizados como material para los electrodos [96] debido a su alta área superficial y porosidad.

1.3.2.4 Biotecnología

Los materiales biomórficos son biocompatibles, lo que es muy atractivo en el campo de la biotecnología. Se utilizan para marcar biomoléculas o para realizar una bioimagen, lo que resulta especialmente útil para realizar un diagnóstico temprano. Un ejemplo es el uso de nanopartículas de Cu utilizando ADN como plantilla para marcar ácido nucleico, proteínas o enzimas [152]. Por otro lado, un material que está siendo muy estudiado para estas aplicaciones son los *quantum dots* (QDs) debido a sus propiedades ópticas y electrónicas [153]. Concretamente, se han probado QDs decorados con Ag, Pb, In y Cd para bioimagen in vivo con radiaciones en el segundo infrarrojo cercano (NIR-II), cuya longitud de onda de entre 1000 y 1700 nm es muy útil en medicina [154].

Otra aplicación interesante de estos materiales es en ingeniería de tejidos [133]. En este campo, los materiales biomórficos actúan como andamios o soportes facilitando el crecimiento de las células sobre ellos. Concretamente los materiales lignocelulósicos son muy apropiados para este uso debido a que son biocompatibles y se pueden obtener diferentes estructuras en función del tejido y la forma que se vaya a regenerar (huesos, cartílago o músculo blando) [155].

Por último, los materiales magnéticos también son utilizados en este campo. El Fe_3O_4 (magnetita) es una de las nanopartículas más comunes y se utiliza en imagen por resonancia magnética, hipertermia y transporte de fármacos [156]. Estas nanopartículas pueden modificarse introduciendo otros elementos. Por ejemplo, Wang y cols. [157] sintetizaron un composite formado por Fe_2O_3 recubierto de CdSn/ZnS QDs, con el que consiguen marcar células cancerígenas del cáncer de mama para después llevar a cabo un tratamiento de hipertermia.

1.3.2.5 Sensores

Los sensores son muy importantes en muchos campos ya que se utilizan para la detección de moléculas. Los materiales biomórficos son muy apropiados para esta aplicación debido a que su alta superficie y estructura definida mejoran la adsorción del compuesto, lo que resulta en un dispositivo más sensible. Por ello, se han desarrollado sensores basados en óxidos metálicos (SnO_2 , ZnO , TiO_2 , Fe_2O_3 , ZrO_2 , y WO_3) para detectar diferentes compuestos, por ejemplo, la detección de compuestos gaseosos como propanol con CuO [158], de hidrógeno con SnO_2 [159] o de acetona con LaFeO_3 [160], entre otros. Además, son muy empleados en medicina para la detección de biomoléculas, como por ejemplo, de la glucosa mediante un sensor compuesto por ZnO [161].

Por otro lado, la técnica Surface-Enhanced Raman Scattering (SERS de sus siglas en inglés) permite aumentar las señales Raman de una sustancia, lo que facilita su detección, aunque se encuentre en bajas concentraciones. Muchos metales son utilizados para llevar a cabo esta técnica, cuyos resultados se han mejorado gracias a su combinación con materiales naturales. Así, por ejemplo, Liu y cols. ([162] sintetizaron SnO_2 /Carbón Biomórfico (CB) a partir de alas de mariposa decoradas con Ag, el cual dio buenos resultados en la detección de rodamina 6G (R6G) ampliando la señal hasta en un factor de 10^6 .

1.3.2.6 Filtración

En procesos de filtración, la efectividad del material depende de la superficie y el diámetro de poro, ya que los filtros permiten el paso de partículas más pequeñas que los poros que lo conforman. Como ya se ha comentado, los materiales biomórficos presentan una estructura jerarquizada y tamaños de poro en un amplio rango, de macro- a nanoescala, lo que permite la síntesis de materiales específicos para las necesidades de cada proceso. Un ejemplo es el filtrado de los gases calientes resultantes de procesos de combustión, que contienen materia particulada, mediante filtros de SiC/CB sintetizados a partir de madera [163].

1.3.2.7 Catálisis

Uno de los usos más interesantes de estos materiales es como soporte para catalizadores. El desarrollo de la técnica de síntesis mediante mineralización biomórfica ha hecho posible la combinación de metales con materiales naturales de manera que se obtienen catalizadores que se aplican a todo tipo de procesos. Algunas aplicaciones catalíticas ya han sido comentadas a lo largo de este apartado como la fotocatalisis.

Los materiales biomórficos también han sido empleados para mejorar el rendimiento de diferentes reacciones químicas. Por ejemplo, Liu y cols. [108] sintetizaron catalizadores de Co o Pt basados en carbón que se emplearon en la reacción de reducción de oxígeno (ORR, *Oxygen Reduction Reaction*) en las pilas de combustible. Otro ejemplo es el estudio de Zhang y cols. [109], en el que sintetizaron Ni/CB para la obtención de H₂ mediante descomposición catalítica de metano. Por otro lado, Luo y cols. [110] llevaron a cabo la combustión de metano utilizando catalizadores biomórficos de CuO/ZrO₂. Estos catalizadores presentan una mejor distribución de tamaño de partícula que el catalizador convencional y también mejores propiedades redox debido a una mejor movilidad del oxígeno. También para la producción de H₂, Church y cols. [117] sintetizaron catalizadores de Ni/CB a partir de materiales lignocelulósicos mediante la pirólisis de la celulosa. En nuestro grupo de investigación también se han desarrollado catalizadores Ni-Cu soportados en carbón derivado de celulosa y carbón biomórfico derivado de sarmiento aplicados en la producción de materiales nanocarbonosos (grafito, FLG, grafeno) mediante la descomposición catalítica de metano [164] y [165]. Además de reacciones en fase gas, también se han utilizado en reacciones en fase líquida, como el uso de catalizadores de Pd-Al en la hidrogenación de ciclohexeno [101].

1.4 OBJETIVOS

El objetivo principal de este trabajo es el desarrollo de catalizadores metálicos soportados sobre carbón biomórfico derivado de material lignocelulósico, para maximizar el rendimiento de la reacción de hidrogenación catalítica de CO₂. Para conseguir este objetivo principal, a lo largo de este trabajo se han desarrollado las siguientes etapas:

- ✓ Elección de la materia prima y optimización del método de preparación de los materiales carbonosos para su uso como soporte en catalizadores.
- ✓ Caracterización fisicoquímica mediante distintas técnicas (Adsorción de N₂ y CO₂, TGA-Aire, XRD, XPS, espectroscopía Raman, SEM-EDX y TEM) de los soportes y selección de las condiciones óptimas del método de síntesis.
- ✓ Estudio y modelado cinético de la descomposición térmica de la celulosa asumiendo mecanismos de reacción en serie o en paralelo.
- ✓ Estudio de la actividad, selectividad y estabilidad de catalizadores de Ni, modificados con Mg y/o Ce, en la hidrogenación catalítica de CO₂ para la obtención de gas natural sintético.
- ✓ Estudio del efecto de la adición de urea durante la etapa de síntesis del catalizador (modificación del soporte) sobre las prestaciones catalíticas.
- ✓ Caracterización fisicoquímica de los catalizadores antes y después de reacción.

✓ Estudio y modelado cinético de la hidrogenación de CO₂ a metano con el catalizador NiMgCe/CDC. Este estudio, tanto teórico como experimental, incluye el desarrollo y aplicación de modelos cinéticos de tipo Langmuir-Hinshelwood basados en mecanismos de reacción, que consideran la naturaleza de los centros activos metálicos (Ni), de los promotores (Mg, Ce) y del soporte (carbón).

En cuanto a la estructura seguida a lo largo de la presente memoria, en el Capítulo 2 se describen los métodos experimentales y equipos utilizados para la preparación de los soportes y los catalizadores. También, se describen los protocolos seguidos para la obtención de los distintos resultados experimentales. Por último, se describen las técnicas de caracterización empleadas y los resultados obtenidos con cada una de ellas.

En el Capítulo 3 se presentan los resultados con las distintas materias primas utilizadas para la síntesis de soportes carbonosos biomórficos: celulosa, quitosano y lignina. Se ha analizado el efecto de la temperatura de síntesis y del tipo (reductor o inerte) de atmósfera de descomposición térmica, sobre las propiedades de los materiales obtenidos. Además, se realiza un estudio cinético para determinar la influencia de la atmósfera de reacción y la velocidad de calentamiento sobre el proceso de descomposición térmica de la celulosa. Así mismo, se han desarrollado modelos cinéticos que consideran la descomposición mediante una serie de reacciones en serie o en paralelo.

En el Capítulo 4 se presenta el estudio de los catalizadores basados en Ni soportado en carbón derivado de celulosa. Aquí, se realiza un estudio de la influencia de la composición del catalizador, la carga metálica, la temperatura de síntesis y la modificación con urea en las propiedades del soporte y del catalizador. También se realiza un estudio de la influencia de estas variables en la actividad y estabilidad obtenida durante la hidrogenación de CO₂. A partir de estos resultados, para el catalizador NiMgCe/CDC, se desarrolla un modelo cinético de tipo Langmuir-Hinshelwood basado en el mecanismo de reacción, que considera las etapas más relevantes de la reacción de metanación de CO₂.

En el Capítulo 5 se presenta el resumen de este trabajo y las conclusiones más relevantes que se han alcanzado en vista de los resultados presentados.

Finalmente, en los Anexos A y B se incluyen resultados complementarios a los presentados en la memoria respecto a los obtenidos con los soportes carbonosos (Anexo A, Capítulo 3), y de los catalizadores de metanación de CO₂ (Anexo B, Capítulo 4).

1.5 REFERENCIAS

- [1] C. Song, «Global challenges and strategies for control, conversion and utilization of CO₂ for sustainable development involving energy, catalysis, adsorption and chemical processing,» *Catalysis Today*, pp. 115, 1-4, 2006.
- [2] S. E. Schwartz, «Uncertainty in climate sensitivity: Causes, consequences, challenges,» *Energy & Environmental Science*, pp. 1, 430-453, 2008.
- [3] L. Capuano, «U.S. Energy Information Administration,» 2018. [En línea]. Available: <https://www.eia.gov/outlooks/ieo/>.
- [4] A. Dindi, D. V. Quang, L. F. Vega, E. Nashef y M. R. M. Abu-Zhara, «Applications of fly ash for CO₂ capture, utilization, and storage,» *Journal of CO₂ Utilization*, pp. 29, 82-102, 2019.
- [5] J. D. Figueroa, T. Fout, S. Plasynski, H. McIlvried y R. D. Srivastava, «Advances in CO₂ capture technology—The U.S. Department of Energy’s Carbon Sequestration Program,» *International Journal of Greenhouse Gas Control*, vol. 2, pp. 9-20, 2008.
- [6] E. I. Koytsoumpa, C. Bergins y E. Kakaras, «The CO₂ economy: Review of CO₂ capture and reuse technologies,» *The Journal of Supercritical Fluids*, vol. 132, pp. 3-16, 2018.
- [7] P. Luis, «Use of monoethanolamine (MEA) for CO₂ capture in a global scenario: Consequences and alternatives,» *Desalination*, vol. 380, p. 93–99, 2016.
- [8] J. Li, W.-J. Li, S.-C. Xu, B. Li, Y. Tang y Z.-F. Lin, «Porous metal-organic framework with Lewis acid–base bifunctional sites for high efficient CO₂ adsorption and catalytic conversion to cyclic carbonates,» *Inorganic Chemistry Communications*, vol. 106, pp. 70-75, 2019.
- [9] C. Song, Q. Liu, Y. Qi, G. Chen, Y. Song, Y. Kansha y Y. Kitamura, «Absorption-microalgae hybrid CO₂ capture and biotransformation strategy: A review,» *International Journal of Greenhouse Gas Control*, vol. 88, pp. 109-117, 2019.

- [10] X. He, J. A. Lie, E. Sheridan y M. B. Hägg, «CO₂ Capture by Hollow Fibre Carbon Membranes: Experiments and Process Simulations,» *Energy Procedia*, vol. 1, pp. 261-268, 2009.
- [11] C. Song, Q. Liu, S. Deng, H. Li y Y. Kitamura, «Cryogenic-based CO₂ capture technologies: State-of-the-art developments and current challenges,» *Renewable and Sustainable Energy Reviews*, vol. 101, pp. 265-278, 2019.
- [12] R. T. Porter, M. Fairweather, M. Pourkashanian y R. M. Woolley, «The range and level of impurities in CO₂ streams from different carbon capture sources,» *International Journal of Greenhouse Gas Control*, vol. 36, pp. 161-174, 2015.
- [13] F. Guo, S. Aryanaa, Y. Wang, . J. F. McLaughlin y K. Coddington, «Enhancement of storage capacity of CO₂ in megaporous saline aquifers using nanoparticle-stabilized CO₂ foam,» *International Journal of Greenhouse Gas Control*, vol. 87, pp. 134-141, 2019.
- [14] S. Iglauer, «Optimum storage depths for structural CO₂ trapping,» *International Journal of Greenhouse Gas Control*, vol. 77, pp. 82-87, 2018.
- [15] P. Liu, T. Zhang y S. Sun, «A tutorial review of reactive transport modeling and risk assessment for geologic CO₂ sequestration,» *Computers and Geosciences*, vol. 127, pp. 1-11, 2019.
- [16] M. Hillebrand, S. Pflugmacher y A. Hahn, «Toxicological risk assessment in CO₂ capture and storage technology,» *International Journal of Greenhouse Gas Control*, vol. 55, pp. 118-143, 2016.
- [17] E. V. Kondratenko, G. Mul, J. Baltrusaitis, G. O. Larrazábal y J. Pérez-Ramírez, «Status and perspectives of CO₂ conversion into fuels and chemicals by catalytic, photocatalytic and electrocatalytic processes,» *Energy & Environmental Science*, pp. 6, 3112-3135, 2013.
- [18] M. Aresta y A. Dibenedetto, «Utilisation of CO₂ as a chemical feedstock: opportunities and challenges,» *Dalton Transactions*, p. 2975–2992, 2007.
- [19] P. G. Jessop, F. Joó y C.-C. Tai, «Recent advances in the homogeneous hydrogenation of carbon dioxide,» *Coordination Chemistry Reviews*, vol. 248, pp. 2425-2442, 2004.

- [20] G. Centi y S. Perathoner, «Opportunities and prospects in the chemical recycling of carbon dioxide to fuels,» *Catalysis Today*, vol. 148, pp. 191-205, 2009.
- [21] T. Sakakura y K. Kohno, «The synthesis of organic carbonates from carbon dioxide,» *Chemical Communications*, p. 1312–1330, 2009.
- [22] T. Sakakura, J. C. Choi y H. Yasuda, «Transformation of Carbon Dioxide,» *Chemical Reviews*, vol. 107, pp. 2365-2387, 2007.
- [23] I. Omae, «Aspects of carbon dioxide utilization,» vol. 115, pp. 33-52, 2006.
- [24] M. Grover, M. Maheswari, S. Desai, K. Gopinath y B. Venkateswarlu, «Elevated CO₂: Plant associated microorganisms and carbon sequestration,» *Applied Soil Ecology*, vol. 95, pp. 73-85, 2015.
- [25] B. Chen y R. J. Pawar, «Characterization of CO₂ storage and enhanced oil recovery in residual oil zones,» *Energy*, vol. 183, pp. 291-304, 2019.
- [26] K. Mohammadi y J. G. McGowan, «Thermoeconomic analysis of multi-stage recuperative Brayton cycles: Part II– Waste energy recovery using CO₂ and organic Rankine power cycles,» *Energy Conversion and Management*, vol. 185, pp. 920-934, 2019.
- [27] A. Uusitalo, A. Ameli y T. Turunen-Saaresti, «Thermodynamic and turbomachinery design analysis of supercritical Brayton cycles for exhaust gas heat recovery,» *Energy*, vol. 167, pp. 60-79, 2019.
- [28] R. W. Dorner, D. R. Hardy, F. W. Williams y H. D. Willauer, «Heterogeneous catalytic CO₂ conversion to value-added hydrocarbons,» *Energy & Environmental Science*, vol. 3, pp. 884-890, 2010.
- [29] H. Arakawa, Aresta M., J. Armor, M. A. Barteau, E. J. Beckman, A. T. Bell, J. E. Bercaw, C. Creutz, E. Dinjus, D. A. Dixon, K. Domen, D. L. DuBois, J. Eckert, E. Fujita, D. H. Gibson, W. Goddard, J. Keller, G. J. Kubas, H. H. Kung, J. E. Lyons, L. E. Manzer, T. J. Marks, k. Morokuma, K. M. Nicholas, R. Periana, L. Que, J. Rostrup-Nielson, W. M. Sachtler, L. D. Schmidt, A. Sen, G. A. Somorjai, P. Stair , B. R. Stults y W. Tumas, «Catalysis research of relevance to carbon management: progress, challenges, and opportunities.,» *Chemical Reviews*, vol. 101, pp. 953-996, 2001.

- [30] W. Wang, S. Wang, X. Ma y J. Gong, «Recent advances in catalytic hydrogenation of carbon dioxide,» *Chemical Society Reviews*, vol. 40, pp. 3703-3727, 2011.
- [31] G. Centi, E. A. Quadrelli y S. Perathoner, «Catalysis for CO₂ conversion: a key technology for rapid introduction of renewable energy in the value chain of chemical industries,» *Energy & Environmental Science*, vol. 6, pp. 1711-1731, 2013.
- [32] M. . . . Aziz, H. Setiabudi, L. Teh, N. Annuar y A. . . . Jalil, «A review of heterogeneous catalysts for syngas production via dry reforming,» *Journal of the Taiwan Institute of Chemical Engineers*, vol. 101, pp. 139-158, 2019.
- [33] H. Blanco, . S. H. Lima, V. de Oliveira Rodrigues, L. A. Palacio y A. da Costa Faro Jr., «Copper-manganese catalysts with high activity for methanol synthesis,» *Applied Catalysis A, General*, vol. 579, pp. 65-74, 2019.
- [34] F. Gallucci, «Chapter 18 - Inorganic Membrane Reactors for Methanol Synthesis,» *Methanol*, pp. 493-518, 2018.
- [35] J. Gorbe, J. Lasobras, E. Francés, J. Herguido, M. Menéndez, I. Kumakiri y H. Kita, «Preliminary study on the feasibility of using a zeolite A membrane in a membrane reactor for methanol production,» *Separation and Purification Technology*, vol. 200, pp. 164-168, 2018.
- [36] K. Ountaksinkul, P. Vas-Ummuay, . N. Kasempremchit, P. Bumroongsakulsawat, P. Kim-Lohsoontorn, T. Jiwanuruk y S. Assabumrungrat, «Performance comparison of different membrane reactors for combined methanol synthesis and biogas upgrading,» *Chemical Engineering & Processing: Process Intensification*, vol. 136, pp. 191-200, 2019.
- [37] F. Almomani, R. Bhosale, M. Khraisheh, A. Kumar y M. Tawalbeh, «Photocatalytic conversion of CO₂ and H₂O to useful fuels by nanostructured composite catalysis,» *Applied Surface Science*, vol. 483, pp. 363-372, 2019.
- [38] N. Bette, J. Thielemann, M. Schreiner y F. Mertens, «Methanation of CO₂ over a (Mg,Al)O_x Supported Nickel Catalyst Derived from a (Ni,Mg,Al)-Hydrotalcite-like Precursor,» *ChemCatChem Communications*, vol. 8, pp. 1-5, 2016.
- [39] M. A. A. Aziz, A. A. Jalil, S. Triwahyono y A. Ahmad, «CO₂ methanation over heterogeneous catalysts: recent progress and future prospects,» *Green Chemistry*, vol.

- 17, pp. 2647-2663, 2015.
- [40] I. Kuznecova y J. Gusca, «Property based ranking of CO and CO₂ methanation catalysts,» *Energy Procedia*, vol. 128, pp. 255-260, 2017.
- [41] W. Wang y J. Gong, «Methanation of carbon dioxide: an overview,» *Frontiers of Chemical Science and Engineering*, vol. 5, pp. 2-10, 2011.
- [42] M. A. Vannice, «The Catalytic Synthesis of Hydrocarbons from H₂/CO Mixtures over the Group VIII Metals,» *JOURNAL OF CATALYSIS*, vol. 37, pp. 462-473, 1975.
- [43] I. G. María, C. de Vries y M. C. G. Schaub, «Chemical energy storage in gaseous hydrocarbons via iron Fischer–Tropsch synthesis from H₂/CO₂—Kinetics, selectivity and process considerations,» *Catalysis Today*, vol. 242, pp. 184-192, 2015.
- [44] J. Barrientos, M. Lualdi, R. Suárez París, V. Montes, M. Boutonnet y S. Järås, «CO methanation over TiO₂-supported nickel catalysts: A carbon formation study,» *Applied Catalysis A: General*, vol. 502, pp. 276-286, 2015.
- [45] E. Kok, J. Scott, N. Cant y D. Trimm, «The impact of ruthenium, lanthanum and activation conditions on the methanation activity of alumina-supported cobalt catalysts,» *Catalysis Today*, vol. 164, pp. 297-301, 2011.
- [46] S. Rönsch, J. Schneider, S. Matthischke, M. Schlüter, M. Götz, J. Lefebvre, P. Prabhakaran y S. Bajohr, «Review on methanation – From fundamentals to current projects,» *Fuel*, vol. 166, pp. 279-296, 2016.
- [47] P. Frontera, A. Macario, M. Ferraro y P. Antonucci, «Supported Catalysts for CO₂ Methanation: A Review,» *Catalysts*, vol. 7, p. 59, 2017.
- [48] T. A. Le, M. S. Kim, S. H. Lee, T. W. Kim y E. D. Park, «CO and CO₂ methanation over supported Ni catalysts,» *Catalysis Today*, Vols. %1 de %2293-294, pp. 89-96, 2017.
- [49] Y. Yan, Y. Dai, H. He, Y. Yu y Y. Yang, «A novel W-doped Ni-Mg mixed oxide catalyst for CO₂methanation,» *Applied Catalysis B: Environmental*, vol. 196, pp. 108-116, 2016.
- [50] A. Westermann, B. Azambre, M. Bacariza, I. Grac, a, M. Ribeiro, J. Lopes y C. Henriques, «Insight into CO₂ methanation mechanism over NiUSY zeolites: An operando IR study,» *Applied Catalysis B: Environmental*, Vols. %1 de %2174-175, pp.

- 120-125, 2015.
- [51] M. Bacariza, I. Graça, S. Bebiano, J. Lopes y C. Henriques, «Micro- and mesoporous supports for CO₂ methanation catalysts: A comparison between SBA-15, MCM-41 and USY zeolite,» *Chemical Engineering Science*, vol. 175, pp. 72-83, 2018.
- [52] X. Wang, L. Zhu, Y. Liu y S. Wang, «CO₂ methanation on the catalyst of Ni/MCM-41 promoted with CeO₂,» *Science of the Total Environment*, vol. 625, pp. 686-695, 2018.
- [53] Z. Q. C. R. Z. G. L. Y. L. Y. Li Y, «Structured Ni-CeO₂-Al₂O₃/Ni-Foam Catalyst with Enhanced Heat Transfer for Substitute Natural Gas Production by Syngas Methanation,» *Chem Cat Chem*, vol. 9, pp. 1427-1431, 2015.
- [54] T. Zhao, Y. Hui y . N. Z. Li, «Controllable preparation of ZIF-67 derived catalyst for CO₂ methanation,» *Molecular Catalysis*, vol. 474, p. 110472, 2019.
- [55] L. Zhu, S. Yin, Q. Yin, H. Wang y S. Wang, «Biochar: a new promising catalyst support using methanation as a probe reaction,» *Energy Science & Engineering*, vol. 3, pp. 126-134, 2015.
- [56] A. K. Sinha y K. Suzuki, «Preparation and Characterization of Novel Mesoporous Ceria-Titania,» *The Journal of Physical Chemistry B*, vol. 109, pp. 1708-1714, 2005.
- [57] J. Wei, Q. Ge, R. Yao, Z. Wen, C. Fang, L. Guo, H. Xu y J. Sun, «Directly converting CO₂ into a gasoline fuel,» *Nature Communications*, pp. 1-8, 2017.
- [58] L. Tan, P. Zhang, Y. Cui, Y. Suzuki, H. Li, L. Guo, G. Yang y N. Tsubaki, «Direct CO₂ hydrogenation to light olefins by suppressing CO by-product formation,» *Fuel Processing Technology*, vol. 196, pp. 106-174, 2019.
- [59] M. Götz, A. McDaniel Koch y F. Graf, «State of the Art and Perspectives of CO₂ Methanation Process Concepts for Power-to-Gas Applications,» de *International Gas Union Research Conference*, Copenhagen, 2014.
- [60] F. Rego, A. P. Soares Dias, M. Casquilho, F. C. Rosa y A. Rodrigues, «Fast determination of lignocellulosic composition of poplar biomass by thermogravimetry,» *Biomass and Bioenergy*, vol. 122, pp. 375-380, 2019.
- [61] P. Prinsen, A. Gutiérrez y J. C. del Río, «Composición química de diversos materiales lignocelulósicos de interés industrial y análisis estructural de sus ligninas,» CSIC,

Universidad de Sevilla, Sevilla, 2010.

- [62] G. W. Huber, S. Iborra y A. Corma, «Synthesis of Transportation Fuels from Biomass: Chemistry, Catalysts, and,» *Chemical Reviews*, vol. 106, pp. 4044-4098, 2006.
- [63] N. Abdoulmoumine, S. Adhikari, A. Kulkarni y S. Chattanathan, «A review on biomass gasification syngas cleanup,» *Applied Energy*, vol. 155, pp. 294-307, 2015.
- [64] R. Gonçalves dosSantos y A. Cardoso Alencar, «Biomass-derived syngas production via gasification process and its catalytic conversion into fuels by Fischer Tropsch synthesis: A review,» *International Journal of Hydrogen Energy*, 2019.
- [65] S. Safarian, R. Unnþórsson y C. Richter, «A review of biomass gasification modelling,» *Renewable and Sustainable Energy Reviews*, vol. 110, pp. 378-391, 2019.
- [66] Y. Zhang, P. Xu, S. Liang, B. Liu, Y. Shuai y B. Li, «Exergy analysis of hydrogen production from steam gasification of biomass: A review,» *International Journal of Hydrogen Energy*, vol. 44, pp. 14290-14302, 2019.
- [67] X. Hu y M. Gholizadeh, «Biomass pyrolysis: A review of the process development and challenges from initial researches up to the commercialisation stage,» *Journal of Energy Chemistry*, vol. 39, pp. 109-143, 2019.
- [68] W. N. R. W. Isahak, M. W. Hisham, M. A. Yarmo y T.-y. Y. Hin, «A review on bio-oil production from biomass by using pyrolysis method,» *Renewable and Sustainable Energy Reviews*, vol. 16, pp. 5910-5923, 2012.
- [69] J. Yang, Q. He y L. Yang, «A review on hydrothermal co-liquefaction of biomass,» *Applied Energy*, vol. 250, pp. 926-945, 2019.
- [70] J. A. Ramirez y T. J. Rainey, «Comparative techno-economic analysis of biofuel production through gasification, thermal liquefaction and pyrolysis of sugarcane bagasse,» *Journal of Cleaner Production*, vol. 229, pp. 513-527, 2019.
- [71] H. Pourzolfaghar, F. Abnisa, W. M. A. W. Daud y M. K. Aroua, «Atmospheric hydrodeoxygenation of bio-oil oxygenated model compounds: A review,» *Journal of Analytical and Applied Pyrolysis*, vol. 133, pp. 117-127, 2018.
- [72] S. Xiu y A. Shahbazi, «Bio-oil production and upgrading research: A review,»

Renewable and Sustainable Energy Reviews, vol. 16, pp. 4406-4414, 2012.

- [73] H. A. Baloch, S. Nizamuddin, M. Siddiqui, S. Riaz, A. S. Jatoi, D. K. Dumbre, N. Mubarak, M. Srinivasan y G. Griffin, «Recent advances in production and upgrading of bio-oil from biomass: A critical review,» *Journal of Environmental Chemical Engineering*, vol. 6, pp. 5101-5118, 2018.
- [74] S. Zhang, H. Zhang, X. Liu, S. Zhu, L. Hu y Q. Zhang, «Upgrading of bio-oil from catalytic pyrolysis of pretreated rice husk over Femodified ZSM-5 zeolite catalyst,» *Fuel Processing Technology*, vol. 175, pp. 17-25, 2018.
- [75] J. Peng, P. Chen, H. Lou y X. Zheng, «Catalytic upgrading of bio-oil by HZSM-5 in sub- and super-critical ethanol,» *Bioresource Technology*, vol. 100, pp. 3415-3418, 2009.
- [76] P. Prasertpong y N. Tippayawong, «Upgrading of biomass pyrolysis oil model compound via esterification: Kinetic study using heteropoly acid,» *Energy Procedia*, vol. 160, pp. 253-259, 2019.
- [77] H. K. S. Panahi, M. Tabatabaei, M. Aghbashlo, M. Dehghani, M. Rehan y A.-S. Nizami, «Recent updates on the production and upgrading of bio-crude oil from microalgae,» *Bioresource Technology Reports*, vol. 7, p. 100216, 2019.
- [78] N. Shamsul, S. Kamarudin y N. Rahman, «Conversion of bio-oil to bio gasoline via pyrolysis and hydrothermal: A review,» *Renewable and Sustainable Energy Reviews*, vol. 80, pp. 538-549, 2017.
- [79] S. Kang, J. Fu y G. Zhang, «From lignocellulosic biomass to levulinic acid: A review on acid-catalyzed hydrolysis,» *Renewable and Sustainable Energy Reviews*, vol. 94, pp. 340-362, 2018.
- [80] C. R. Mehrer, J. M. Rand, M. R. Incha, T. B. Cook, B. Demir, A. H. Motagamwala, D. Kim, J. A. Dumesic y B. F. Pfleger, «Growth-coupled bioconversion of levulinic acid to butanone,» *Metabolic Engineering*, vol. 55, pp. 92-101, 2019.
- [81] K. Lappalainen y Y. Dong, «Simultaneous production of furfural and levulinic acid from pine sawdust via acid-catalysed mechanical depolymerization and microwave irradiation,» *Biomass and Bioenergy*, vol. 123, pp. 159-165, 2019.

- [82] M. Smuga-Kogut, T. Piskier, B. Walendzik y D. Szymanowska-Powalowska, «Assessment of wasteland derived biomass for bioethanol production,» *Electronic Journal of Biotechnology*, vol. 41, pp. 1-8, 2019.
- [83] «Renewable fuels association,» 2019. [En línea]. Available: <https://ethanolrfa.org/statistics/annual-ethanol-production/>.
- [84] C. Fité, M. Iborra, J. Tejero, J. F. Izquierdo y F. Cunill, «Kinetics of the Liquid-Phase Synthesis of Ethyl tert-Butyl Ether (ETBE),» *Ind. Eng. Chem. Res.*, vol. 33, pp. 581-591, 1994.
- [85] G. W. Huber, J. N. Chheda, C. J. Barrett y J. A. Dumesic, «Production of Liquid Alkanes by Aqueous-Phase Processing of Biomass-Derived Carbohydrates,» *Science*, vol. 308, pp. 1446-1450, 2005.
- [86] S. Mann, «Molecular tectonics in biomineralization and biomimetic materials chemistry,» *Nature*, vol. 365, pp. 499-505, 1993.
- [87] Y. Bar-Cohen, «Biomimetics—using nature to inspire human innovation,» *BIOINSPIRATION & BIOMIMETICS*, vol. 1, pp. 1-12, 2006.
- [88] T.-X. Fan, S.-K. Chow y D. Zhang, «Biomorphic mineralization: From biology to materials,» *Progress in Materials Science*, vol. 54, pp. 542-659, 2009.
- [89] B. M. J. H. J.A. Dahl, «Toward greener nanosynthesis,» *Chemical Reviews*, vol. 107, pp. 2228-2269, 2007.
- [90] B. Matovich, D. Nikolic, N. Labus, S. Illic, V. Maksimovic, J. Lukovic y D. Bucevac, «Preparation and properties of porous, biomorphic, ceria ceramics for immobilization of Sr isotopes,» *Ceramics International*, vol. 39, pp. 9645-9649, 2013.
- [91] M. K. K. F. H. E. J. V. E. B. K. Spinde, «Biomimetic silicification of fibrous chitin from diatoms,» *Chemical Materials*, vol. 23, pp. 2973-2978, 2011.
- [92] Z. Qing, A. Bai, S. Xing, Z. Zou, X. He, K. Wang y R. Yang, «Progress in biosensor based on DNA-templated copper nanoparticles,» *Biosensors and Bioelectronics*, vol. 137, pp. 96-109, 2019.
- [93] J. Bailey, R. Subramanian, L. Churchfield y F. Tezcan, «Chapter Eleven - Metal-Directed Design of Supramolecular Protein Assemblies,» *Methods in Enzymology*, vol.

- 580, pp. 223-250, 2016.
- [94] K. w. Pulsipher, S. Honig, S. Deng y I. J. Dmochowski, «Controlling gold nanoparticle seeded growth in thermophilic ferritin protein templates,» *Journal of Inorganic Biochemistry*, vol. 174, pp. 169-176, 2017.
- [95] S.-Y. Lee, J. N. Culver y M. T. Harris, «Effect of CuCl₂ concentration on the aggregation and mineralization of Tobacco mosaic virus biotemplate,» *Journal of Colloid and Interface Science*, vol. 297, p. 554–560, 2006.
- [96] X. Tian, W. He, J. Cui, X. Zhang, W. Zhou, S. Yan, X. Sun, X. Han, S. Han y Y. Yue, «Mesoporous zirconium phosphate from yeast biotemplate,» *Journal of Colloid and Interface Science*, vol. 343, pp. 344-349, 2010.
- [97] M. Zhang, X.-F. Zhang, Z.-P. Deng, L.-H. Huo y S. Gao, «Synthesis and characterization of novel hierarchical metal oxide using scallion root as biotemplate,» *Materials Letters*, vol. 223, pp. 61-64, 2018.
- [98] J. Yang, M. Wang, S. Zhao, Y. Liu, W. Zhang, B. Wu y Q. Liu, «Petal-biotemplated synthesis of two-dimensional Co₃O₄ nanosheets as photocatalyst with enhanced photocatalytic activity,» *international journal of hydrogen energy*, vol. 44, pp. 870-879, 2019.
- [99] M. Adam, M. Oschatz, W. Nickel y S. Kaskel, «Preparation of hierarchical porous biomorphic carbide-derived carbon by polycarbosilane impregnation of wood,» *Microporous and Mesoporous Materials*, vol. 210, pp. 26-31, 2015.
- [100] F. Cazaña, A. Galetti, C. Meyer, V. Sebastián, M. A. Centeno, E. Romeo y A. Monzón, «Synthesis of Pd-Al/biomorphic carbon catalysts using cellulose as carbon precursor,» *Catalysis Today*, vol. 301, p. 226–238, 2018.
- [101] F. Cazaña, M. Jimaré, E. Romeo, V. Sebastián, S. Irusta, N. Latorre, C. Royo y A. Monzón, «Kinetics of liquid phase cyclohexene hydrogenation on Pd–Al/biomorphic carbon catalysts,» *Catalysis Today*, vol. 249, pp. 127-136, 2015.
- [102] H. Niu, R. Zhou, C. Cheng, G. Zhang, Y. Hu, B. Huang, S. Zhang, X. Shang, M. Xia y J. Xua, «Magnetron sputtering in the creation of photonic nanostructures derived from Sasakia Charonda Formosana-butterfly wings for applied in dye-sensitized solar cells,» *Journal of Power Sources*, vol. 325, pp. 598-608, 2016.

- [103] S. Niu, B. Li, Z. Mu, M. Yang, J. Zhang, Z. Han y L. Ren, «Excellent Structure-Based Multifunction of Morpho Butterfly Wings: A review,» *Journal of Bionic Engineering*, vol. 12, pp. 170-189, 2015.
- [104] H. Yu, J. Li, J. Li, Y. Chen, X. Hou, S. Chen y H. Yang, «Biomimetic preparation of a ceramic combined with sea urchin stereom structure and nacre mineral bridge structure,» *Materials & Design*, vol. 178, p. 107844, 2019.
- [105] Y. Zhou, M. Li, Y. Wang, Q. Yi, X. Li y C. Liu, «Synthesis of sea urchin-like ZnO by a simple soft template method and its photoelectric properties,» *Materials Science in Semiconductor Processing*, vol. 27, pp. 1050-1056, 2014.
- [106] C. Li, J. Zhang, X. Ren, Y. Zhao y H. Zhao, «Facile synthesis and gas sensing properties of hollow urchin-like SnO₂ nanospheres synthesized by template-free hydrothermal route,» *Materials Letters*, vol. 254, pp. 324-328, 2019.
- [107] C. Zollfrank, R. Kladny, H. Sieber y P. Greil, «Biomorphous SiOC/C-ceramic composites from chemically modified wood templates,» *Journal of the European Ceramic Society*, vol. 24, pp. 479-487, 2004.
- [108] X. Liu y L. Dai, «Carbon-based metal-free catalysts,» *Nature Reviews Materials*, vol. 1, p. 16064, 2016.
- [109] J. Zhang, Z. Li, W. Xie, Q. Hao, H. Chen y X. Ma, «Handy synthesis of robust Ni/carbon catalysts for methane decomposition by selective gasification of pine sawdust,» *International Journal of Hydrogen Energy*, vol. 43, pp. 19414-19419, 2018.
- [110] J. Luo, H. Xu, Y. Liu, W. Chu, C. Jiang y X. Zhao, «A facile approach for the preparation of biomorphic CuO–ZrO₂ catalyst for catalytic combustion of methane,» *Applied Catalysis A: General*, Vols. %1 de %2423-424, pp. 121-129, 2012.
- [111] H. Wu, T. Zhang y Y. Li, «Fabrication of biomorphic ZrC/C ceramics by sol–gel and carbothermal reduction processing,» *Ceramics International*, vol. 41, pp. 13034-13041, 2015.
- [112] U. Kusari, Z. Bao, Y. Cai, G. Ahmad, K. H. Sandhage y L. G. Sneddon, «Formation of nanostructured, nanocrystalline boron nitride microparticles with diatom-derived 3-D shapes,» *Chemical Communications*, pp. 1177-1179, 2007.

- [113] M. Singh y B.-M. Yee, «Reactive processing of environmentally conscious, biomorphic ceramics from natural wood precursors,» *Journal of the European Ceramic Society* 24, vol. 24, p. 209–217, 2004.
- [114] R. J. Park y F. C. Meldrum, «Shape-constraint as a route to calcite single crystals with complex morphologies,» *Journal of Materials Chemistry*, vol. 14, pp. 2291-2296, 2004.
- [115] M. Król, «Hydrothermal synthesis of zeolite aggregate with potential use as a sorbent of heavy metal cations,» *Journal of Molecular Structure*, vol. 1183, pp. 353-359, 2019.
- [116] J. Gautam, D. T. Tran, T. I. Singh, N. H. Kim y J. H. Lee, «Mesoporous iron sulfide nanoparticles anchored graphene sheet as an efficient and durable catalyst for oxygen reduction reaction,» *Journal of Power Sources*, vol. 427, pp. 91-100, 2019.
- [117] T. L. Church, S. Fallani, J. Liu, M. Zhao y A. T. Harris, «Novel biomorphic Ni/SiC catalysts that enhance cellulose conversion to hydrogen,» *Catalysis Today*, vol. 190, pp. 98-106, 2012.
- [118] U. Sabu, G. Logesh, M. Rashad, A. Joy y M. Balasubramanian, «Microwave assisted synthesis of biomorphic hydroxyapatite,» *Ceramics International*, vol. 45, pp. 6718-6722, 2019.
- [119] C. C. L. S. J. C. J. J. H. J. Rorrer GL, «Biosynthesis of silicon-germanium oxide nanocomposites by the marine diatom *Nitzschia frustulum.*,» *Journal Nanoscience Nanotechnology*, vol. 5, pp. 41-49, 2005.
- [120] Y. Tong, S. Bai, X. Liang, Q. H. Qin y J. Zhai, «Reactive melt infiltration fabrication of C/C-SiC composite: Wetting and infiltration,» *Ceramics International*, vol. 42, pp. 17174-17178, 2016.
- [121] M. López-Robledo, A. Gómez-Martín, J. Ramírez-Rico y J. Martínez-Fernández, «Sliding wear resistance of porous biomorphic sic ceramics,» *International Journal of Refractory Metals and Hard Materials*, vol. 59, pp. 26-31, 2016.
- [122] J. Qian, J. Wang, G. Hou, G. Qiao y Z. Jin, «Preparation and characterization of biomorphic SiC hollow fibers from wood by chemical vapor infiltration,» *Scripta Materialia*, vol. 53, pp. 1363-1368, 2005.
- [123] B.-W. Chen, D.-W. Ni, J.-X. Wang, Y.-L. Jiang, Q. Ding, L. Gao, X.-Y. Zhang, Y.-S.

- Ding y S.-M. Dong, «Ablation behavior of Cf/ZrC-SiC-based composites fabricated by an improved reactive melt infiltration,» *Journal of the European Ceramic Society*, 2019.
- [124] D. Wang, Y. Wang, W. Deng, G. Song y Y. Zhou, «Microstructure and mechanical properties of Mo-ZrC-Cu composites synthesized by reactive melt infiltration of Zr-Cu melt into porous Mo₂C preforms at 1300 °C,» *Materials Chemistry and Physics*, vol. 212, pp. 51-59, 2018.
- [125] E. Padovano, M. Giorcelli, G. Bianchi, S. Biamino, M. Rovere, A. Tagliaferro y A. Ortona, «Graphite-Si-SiC ceramics produced by microwave assisted reactive melt infiltration,» *Journal of the European Ceramic Society*, vol. 39, pp. 2232-2243, 2019.
- [126] F. Langlais y G. Vignoles, «Chemical Vapor Infiltration Processing of Ceramic Matrix Composites,» *Comprehensive Composite Materials II*, vol. 5, pp. 86-129, 2018.
- [127] R. Sathiyamoorthy, K. Soorya Prakash, C. Sathishkumar y . P. Gropal, «Investigation on SiCf / SiC Composites with SiBN Interface Processed through Chemical Vapor Infiltration,» *Materials Today: Proceedings*, vol. 3, pp. 4220-4225, 2016.
- [128] K. Gregorczyk y M. Knez, «Hybrid nanomaterials through molecular and atomic layer deposition: Top down, bottom up, and in-between approaches to new materials,» *Progress in Materials Science*, vol. 75, p. 1–37, 2016.
- [129] K. H. Sandhage, S. M. Allan, M. B. Dickerson, C. S. Gaddis, S. Shian, M. R. Weatherspoon, Y. Cai, G. Ahmad, M. S. Haluska, R. L. Snyder, R. R. Unocic, F. M. Zalar, Y. Zhang, R. A. Rapp, M. Hildebrand y B. P. Palenik, «Merging Biological Self-Assembly with Synthetic Chemical Tailoring: The Potential for 3-D Genetically Engineered Micro/Nano-Devices (3-D GEMS),» *International Journal of Applied Ceramic Technology*, pp. 317-326, 2005.
- [130] M. S. Haluska, I. C. Dragomir , K. Sandhage y R. Snyder , «X-ray diffraction analyses of 3D MgO-based replicas of diatom microshells synthesized by a low-temperature gas/solid displacement reaction,» *Power Diffraction*, vol. 20, pp. 306-310, 2005.
- [131] R. R. Unocic, F. M. Zalar, P. M. Sarosi, Y. Cai y K. H. Sandhage, «Anatase assemblies from algae: coupling biological self-assembly of 3-D nanoparticle structures with synthetic reaction chemistry,» *Chemical Communications*, pp. 796-797, 2004.

- [132] K. L. Jungjohann, D. R. Wheeler, R. Polsky, S. M. Brozik, J. A. Brozik y A. R. Rudolph, «Liquid-cell scanning transmission electron microscopy and fluorescence correlation spectroscopy of DNA-directed gold nanoparticle assemblies,» *Micron*, vol. 119, pp. 54-63, 2019.
- [133] M. J. Sis y M. J. Webber, «Drug Delivery with Designed Peptide Assemblies,» *Trends in Pharmacological Sciences*, 2019.
- [134] J. M. Slocik y R. R. Naik, «Sequenced defined biomolecules for nanomaterial synthesis, functionalization, and assembly,» *Current Opinion in Biotechnology*, vol. 46, pp. 7-13, 2017.
- [135] S. Dubkov, D. Gromov, A. Savitskiy, A. Trifonov y S. Gavrilov, «Alloying effects at bicomponent Au-Cu and In-Sn particle arrays formation by vacuum-thermal evaporation,» *Materials Research Bulletin*, vol. 112, pp. 438-444, 2019.
- [136] F. C. Meldrum y S. Seshadri, «Porous gold structures through templating by echinoid skeletal plates,» *Chemical Communications*, pp. 29-30, 2000.
- [137] A. Gómez-Martín, M. Orihuela, J. Ramírez-Rico, R. Chacartegui y J. Martínez-Fernández, «Thermal conductivity of porous biomorphic SiC derived from wood precursors,» *Ceramics International*, vol. 42, pp. 16220-16229, 2016.
- [138] T. Wilkes, J. Pastor, J. Llorca y K. T. Faber, «Mechanical properties of wood-derived SiC aluminum-alloy composites as a function of temperature,» *Journal of Materials Research*, vol. 23, pp. 1732-1743, 2008.
- [139] D.-P. Yang, S. Chen, P. Huang, X. Wang, W. Jiang, O. Pandoli y D. Cui, «Bacteria-template synthesized silver microspheres with hollow and porous structures as excellent SERS substrate,» *Green Chemistry*, vol. 12, p. 2038–2042, 2010.
- [140] E. Braun, Y. Eichen, U. Sivan y G. Ben-Yoseph, «DNA-templated assembly and electrode attachment of a conducting silver wire.,» *Nature*, vol. 19, pp. 775-778, 1998.
- [141] J. Richter, M. Mertig y W. Pompe, «Construction of highly conductive nanowires on a DNA template,» *Applied Physics Letters*, vol. 78, p. 536, 2001.
- [142] X. Sun, Y. Huang y D. E. Nikles, «FePt and CoPt magnetic nanoparticles film for future high density data storage media,» *International Journal Nanotechnology*, vol. 3, pp. 328-

346, 2004.

- [143] C. Zeng, J. Li, Z. Wang, J. Liu y S. Sun, «Bimagnetic Core/Shell FePt/Fe₃O₄ Nanoparticles,» *Nano Letters*, vol. 4, pp. 187-190, 2004.
- [144] E. Mayes, A. Bewick, D. Gleeson, J. Hoinville, R. Jones, O. Kasyutich , A. Nartowski, B. Warne, J. Wiggins y K. Wong, «Biologically derived nanomagnets in self-organized patterned media,» *IEEE TRANSACTIONS ON MAGNETICS*, vol. 39, pp. 624-627, 2003.
- [145] C. Wang, V. Murugadoss, J. Kong, Z. He, X. Mai, Q. Shao, Y. Chen, L. Guo, C. Liu, S. Angaiah y Z. Guo, «Overview of carbon nanostructures and nanocomposites for electromagnetic wave shielding,» *Carbon*, vol. 140, pp. 696-733, 2018.
- [146] M. Li, X. Lai, C. Li y Y. Song, «Recent advantages of colloidal photonic crystals and their applications for luminescence enhancement,» *Materials Today Nano*, vol. 6, pp. 1000-1039, 2019.
- [147] S. Niu, B. Li, Z. Mu, M. Yang, J. Zhang, Z. Han y L. Ren, «Excellent Structure-Based Multifunction of Morpho Butterfly Wings: A Review,» *Journal of Bionic Engineering*, vol. 12, pp. 170-189, 2015.
- [148] D.-B. Xiong, W. Yi, L. Wu, C. Guo, W. Zhang y D. Zhang, «Germanium-dioxide periodic nanostructure from inverse replication of butterfly wings,» *Materials Letters*, vol. 227, pp. 55-57, 2018.
- [149] J. Chen, H. Su, F. Song, W.-J. Moon, Y.-S. Kim y D. Zhang, «Bioinspired Au/TiO₂ photocatalyst derived from butterfly wing (Papilio Paris),» *Journal of Colloid and Interface Science*, vol. 370, pp. 117-123, 2012.
- [150] B. Su, K. Wang, N. Dong, H. Mu, Z. Lei, Y. Tong y J. Bai, «Biomorphic synthesis of long ZnO hollow fibers with porous walls,» *Journal of Materials Processing Technology*, vol. 209, pp. 4088-4092, 2009.
- [151] A. Quarta, R. M. Novais, S. Bettini, M. Iafisco, R. C. Pullar y C. Piccirillo, «A sustainable multi-function biomorphic material for pollution remediation or UV absorption: Aerosol assisted preparation of highly porous ZnO-based materials from cork templates,» *Journal of Environmental Chemical Engineering*, vol. 7, pp. 1029-1036, 2019.

- [152] R. Liu, C. Wang, J. Hu, Y. Su y Y. Lv, «DNA-templated copper nanoparticles: Versatile platform for label-free bioassays,» *TrAC Trends in Analytical Chemistry*, vol. 105, pp. 436-452, 2018.
- [153] Z. Ranjbar-Navazi, Y. Omid, M. Eskandani y S. Davaran, «Cadmium-free quantum dot-based theranostics,» *TrAC Trends in Analytical Chemistry*, vol. 118, pp. 386-400, 2019.
- [154] Y. Park, S. Jeong y S. Kim, «Medically translatable quantum dots for biosensing and imaging,» *Journal of Photochemistry and Photobiology C: Photochemistry Reviews*, vol. 30, pp. 51-70, 2017.
- [155] E. M. Fernandes, R. A. Pires, J. F. Mano y R. L. Reis, «Bionanocomposites from lignocellulosic resources: Properties, applications and future trends for their use in the biomedical field,» *Progress in Polymer Science*, vol. 38, p. 1415– 1441, 2013.
- [156] S. Maboudi, S. Shojaosadati y A. Arpanaei, «Synthesis and characterization of multilayered nanobiohybrid magnetic particles for biomedical applications,» *Materials & Design*, vol. 115, pp. 317-324, 2017.
- [157] D. Wang, J. He, N. Rosenzweig y Z. Rosenzweig, «Superparamagnetic Fe₂O₃ Beads–CdSe/ZnS Quantum Dots Core–Shell Nanocomposite Particles for Cell Separation,» *NanoLetters*, vol. 4, pp. 409-413, 2004.
- [158] C. Dong, X. Xing, N. Chen, X. Liu y Y. Wang, «Biomorphic synthesis of hollow CuO fibers for low-ppm-level n-propanol detection via a facile solution combustion method,» *Sensors and Actuators B: Chemical*, vol. 230, pp. 1-8, 2016.
- [159] B. Lin, S. Lin, Y. Liu, J. Luo, B. Gao y J. Zhang, «Synthesis and remarkable gas sensing performance of biomorphic tubular porous SnO₂ templated from sorghum straw,» *Microporous and Mesoporous Materials*, vol. 266, pp. 283-288, 2018.
- [160] Z. Song, H. Peng, D. Han, J. Li, Z. Yang y Q. Wang, «Preparation of biomorphic porous LaFeO₃ by sorghum straw biotemplate method and its acetone sensing properties,» *Sensors and Actuators B: Chemical*, vol. 196, pp. 140-146, 2014.
- [161] H. Fatemi, A. A. Khodadadi, A. Firooz y Y. Mortazavi, «Apple – biomorphic synthesis of porous ZnO nanostructures for glucose direct electrochemical biosensor,» *Current Applied Physics*, vol. 12, pp. 1033-1038, 2012.

- [162] B. Y. Liu, W. Zhang, H. Lv, D. Zhang y X. Gong, «Novel Ag decorated biomorphic SnO₂ inspired by natural 3D nanostructures as SERS substrates,» *Materials Letters*, vol. 74, pp. 43-45, 2012.
- [163] M. P. Orihuela, A. Gómez-Martín, P. Miceli, J. A. Becerra, R. Chacartegui y D. Fino, «Experimental measurement of the filtration efficiency and pressure drop of wall-flow diesel particulate filters (DPF) made of biomorphic Silicon Carbide using laboratory generated particles,» *Applied Thermal Engineering*, vol. 131, pp. 41-53, 2018.
- [164] F. Cazaña, N. Latorre, P. Tarifa, J. Labarta, E. Romeo y A. Monzón, «Synthesis of graphenic nanomaterials by decomposition of methane on a Ni-Cu/biomorphic carbon catalyst. Kinetic and characterization results,» *Catalysis Today*, vol. 299, pp. 67-79, 2018.
- [165] M. Azuara, N. Latorre, J. I. Villacampa, V. Sebastián, F. Cazaña, E. Romeo y A. Monzón, «Use of Ni Catalysts Supported on Biomorphic Carbon Derived From Lignocellulosic Biomass Residues in the Decomposition of Methane,» *Frontiers Energy Research*, vol. 29, 2019.
- [166] A. Muñoz, J. Martínez Fernández y . M. Singh, «High temperature compressive mechanical behavior of joined biomorphic silicon carbide ceramics,» *Journal of the European Ceramic Society*, vol. 22, p. 2727–2733, 2002.

CAPÍTULO 2. METODOLOGÍA EXPERIMENTAL

ÍNDICE

2.1	Materiales y reactivos.....	44
2.2	Preparación de soportes carbonosos y catalizadores.....	44
2.5.1.	Impregnación a humedad incipiente.....	45
2.5.2.	Mineralización biomórfica.....	45
2.3	Hydrogenación catalítica de CO ₂ para la síntesis de metano.....	45
2.3.1.	Sistema experimental.....	46
2.3.2.	Modo de operación.....	49
2.4	Sistema termogravimétrico.....	51
2.4.1.	Sistema experimental.....	51
2.4.2.	Modo de operación.....	54
2.5	Técnicas de caracterización de materiales.....	55
2.5.1.	Adsorción de N ₂	55
2.5.2.	Adsorción de CO ₂	56
2.5.3.	Termogravimetría en atmósfera oxidante (TGA-Aire).....	57
2.5.4.	Difracción de Rayos X (XRD).....	57
2.5.5.	Espectroscopía Raman.....	58
2.5.6.	Espectroscopía fotoelectrónica de rayos X.....	59
2.5.7.	Microscopía electrónica de barrido (SEM).....	60
2.5.8.	Microscopía electrónica de transmisión (TEM).....	60
2.6	Bibliografía.....	61

Este trabajo se ha realizado en el *Laboratorio de Cristales Líquidos* del Departamento de Ingeniería Química y Tecnologías del Medio Ambiente (IQTMA) de la Universidad de Zaragoza. En este apartado se describirá la metodología que se ha llevado a cabo para su desarrollo, así como los materiales, plantas experimentales y procedimientos utilizados para sintetizar y testear los catalizadores en la reacción de hidrogenación de dióxido de carbono. Por último, se realizará una descripción de las técnicas de caracterización utilizadas.

2.1 Materiales y reactivos

A continuación, se enumeran los materiales y reactivos utilizados para el desarrollo de esta tesis:

Sólidos:

- Catalizador comercial Ni(60%)/Al₂O₃, Harshaw
- Celulosa (fibra), Sigma Aldrich
- Lignina (álcali), Sigma Aldrich
- Nitrato de cerio (III) (Ce(NO₃)₃·6H₂O), 99%, Sigma Aldrich
- Nitrato de magnesio (Mg(NO₃)₂·6H₂O), 98%, Panreac
- Nitrato de níquel (II) (Ni(NO₃)₂·6H₂O), 99,99%, Alfa Aesar
- Quitosano, Sigma Aldrich

Líquidos:

- Agua desionizada, Gilca

Gases:

- Aire sintético (21% O₂, 79% N₂), Linde
- Argón (Ar), 99,999%, Linde
- Dióxido de carbono (CO₂), 99.995%, Linde
- Helio (He), 99,999%, Linde
- Hidrógeno (H₂), 99,999%, Linde
- Metano (CH₄), 99,95%, Linde
- Nitrógeno (N₂), 99,999%, Linde

2.2 Preparación de soportes carbonosos y catalizadores.

Los soportes carbonosos sintetizados fueron preparados mediante la técnica de mineralización biomórfica (descrita en el apartado 1.3.2) con la que se puede obtener un soporte carbonoso mediante descomposición térmica en atmósfera reductora de biomasa [[1]]. Por otro lado, los catalizadores se sintetizaron mediante esta misma técnica impregnando previamente el material lignocelulósico de partida con los metales precursores [[2]]. En la presente tesis se han preparado

soportes carbonosos a partir de diferentes materiales lignocelulosicos (celulosa, quitosano, lignina, alginato) y los catalizadores se han sintetizado a partir de celulosa (CDC).

La síntesis de ambos materiales (soportes y catalizadores) se ha realizado en la misma planta experimental y con métodos muy similares. A continuación, se describe el método utilizado para la impregnación del material lignocelulósico y la síntesis de los catalizadores y los soportes.

2.5.1. Impregnación a humedad incipiente

Para la síntesis de catalizadores, en primer lugar, se realiza una impregnación a humedad incipiente de celulosa con una disolución acuosa de las sales metálicas precursoras. Para realizar la disolución, previamente se mide el volumen de poro del material a impregnar para que no haya excedente de disolución. Para ello, se impregna 1g del material seco a impregnar con agua destilada hasta que no se adsorba mas cantidad y se anota el volumen añadido. Para tener un resultado mas fiable, se repite este proceso 5 veces. En este caso, el material impregnado es celulosa, la cual tiene un volumen de poro de 2 mL/g. En cuanto a la concentración de sales en la disolución, ésta varía en función del contenido de metal (3,5%, 1,75% y 0,875% en peso de Ni) y, en caso de que el catalizador sea bi o trimetálico, la relación atómica entre estos metales (Ni/Me=1/1, Me=Mg/Ce=1).

2.5.2. Mineralización biomórfica

2.2.1.1 Sistema experimental

En la Figura 2.1 se muestra un esquema de la planta experimental utilizada para la síntesis de soportes y de catalizadores. El sistema consta de un sistema de medida y control de flujos de entrada, un reactor tubular de cuarzo, un horno y el sistema de control de temperatura.

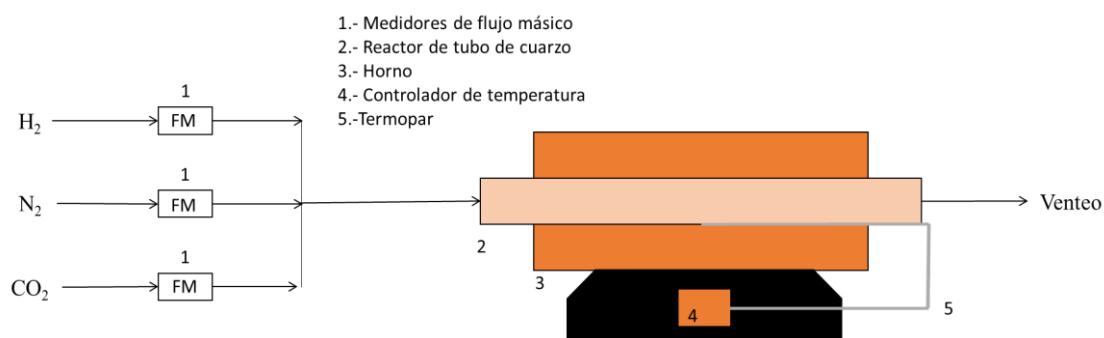


Figura 2.1.- Esquema de la planta experimental para sintetizar los catalizadores utilizados.

El principal componente del sistema es el reactor tubular de cuarzo de 40 cm de longitud y 22,8 mm de diámetro interno con un espesor de 1mm. El reactor se encuentra en el interior de un horno marca Carbolite (modelo MTF 12-38-250) de 30 cm de longitud y 37 mm de diámetro y cuya temperatura máxima de trabajo es de 1200 °C. El horno contiene un termopar tipo K que está conectado a un controlador de temperatura marca *Eurotherm*, modelo 3216. Por otro lado, los gases se alimentan al reactor mediante medidores de flujo másico (FM), marca *Alicat* que alcanzan un flujo máximo de 500 mL/min. Por último, los gases producidos son conducidos hacia venteo.

2.2.1.2 Modo de operación para la síntesis de catalizadores

Los catalizadores se sintetizaron mediante la técnica de mineralización biomorfa. En primer lugar, se secaron 12 g de celulosa en una estufa a 100 °C durante toda la noche. Posteriormente, se impregnó la celulosa ya seca con la disolución preparada añadiéndola gota a gota y homogeneizando la mezcla. Una vez impregnada, la celulosa se introduce en el reactor tubular de cuarzo. Durante la descomposición térmica se forman productos líquidos no deseados, como bio-oil. Para descomponerlos en la mayor medida posible, se introduce un catalizador de Ni/Al₂O₃ comercial (*Harshaw*) con un 60% en peso de Ni a continuación de la celulosa impregnada. Con el reactor instalado en la planta, en una primera etapa, se llevó a cabo un secado a 80 °C con una velocidad de calentamiento de 2 °C/min durante 12 h en atmósfera inerte (N₂). En la siguiente etapa, se llevó a cabo la descomposición térmica con un flujo total de 300 mL/min compuesto por 50% H₂ y 50% N₂. Se calentó a 50 °C/min hasta la temperatura final (T_f) y se mantuvo a esta temperatura durante 3 h. La temperatura final se varió para estudiar su influencia en un rango de entre 500 y 700 °C en el caso de la síntesis de catalizadores y de hasta 900 °C en el caso de la síntesis de soportes. Por último, se lleva a cabo la pasivación del catalizador, la cual es necesaria ya que éstos tienen carácter pirofórico. Para ello, cuando el horno está frío (T < 100 °C), se mantiene durante toda la noche en atmósfera inerte (150 mL/min de N₂) seguido de un caudal de 50 mL/min de CO₂ diluidos con 250 mL/min de N₂ durante 1h. Con este proceso se obtiene un catalizador estable en el ambiente que se puede conservar sin que esto modifique sus características. En la Tabla 2.2.1 se muestra un resumen de los catalizadores sintetizados y las condiciones experimentales empleadas en cada caso.

Tabla 2.1.- Descripción de las condiciones experimentales en las que se ha sintetizado cada catalizador.

NiMg/CDC	<p style="text-align: center;">Relación atómica Ni/Mg = 1/1 % en peso Ni= 3,5%, 1,75% y 0,875% T_f=500, 600 y 700 °C</p>
----------	--

NiMgCe/CDC	Relación atómica Ni/Mg/Ce = 1/1/0-1/0/1 % en peso Ni= 3,5%, T _f =500, 600 °C
NiCe/CDC	Relación atómica Ni/Ce = 1/1 % en peso Ni= 3,5% T _f =500, 600 °C
NiMg/CDC-N	Relación atómica Ni/Mg = 1/1 % en peso Ni= 3,5% T _f =500, 550, 600 y 700 °C

2.2.1.3 Modo de operación para la síntesis de soportes carbonosos

Para la síntesis de los soportes carbonosos, se utilizó la planta experimental descrita en el apartado anterior. En este caso, basta con introducir 10 g de material lignocelulósico en el reactor tubular y, a continuación, se procede al secado del material (a 2 °C/min hasta 80 °C durante 12 h). Por último, se llevó a cabo la descomposición térmica a 50 °C/min hasta la temperatura final deseada (de entre 500 y 900 °C) durante 3 h. De esta manera, se obtuvieron los soportes de carbón derivado de celulosa (CDC), de lignina (CDL), de quitosano (CDQ) y de alginato (CDA). En el caso particular del soporte modificado con urea (CD-N), se siguió el mismo procedimiento y previamente se impregnó el material lignocelulósico con urea en disolución. En este caso, se tubo en cuenta que la celulosa tiene un volumen de poro de 2 mL/g y el de quitosano de 3,4 mL/g. En la Tabla 2.2.2 se resumen los soportes carbonosos sintetizados y las condiciones utilizadas en cada caso.

Tabla 2.2.- Descripción de las condiciones experimentales en las que se ha sintetizado cada soporte.

CDC	T _{max} =500, 600, 700 y 900°C
CDL	T _{max} =500 y 900°C
CDQ	T _{max} =500 y 900°C
CDC-N	Soporte=Celulosa (CDC-N) T _{max} =500, 600 °C

Los materiales obtenidos fueron caracterizados a fin de conocer sus propiedades y características. En el caso de los soportes, se caracterizaron mediante técnicas de adsorción de N₂, adsorción de CO₂, difracción de rayos X, termogravimetría en atmósfera oxidante, espectroscopía Raman y espectroscopía electrónica de barrido. Por otro lado, los catalizadores fueron caracterizados mediante técnicas de adsorción de N₂, difracción de rayos X, termogravimetría en atmósfera oxidante, espectroscopía Raman y microscopía electrónica de transmisión. Estas

técnicas se describirán más adelante en el apartado 2.4.

2.3 Hidrogenación catalítica de CO₂ para la síntesis de metano.

2.3.1. Sistema experimental

Los catalizadores recogidos en la Tabla 2.2.1 se probaron en la reacción de hidrogenación de CO₂, la cual se llevó a cabo en un reactor de lecho fijo vertical a presión atmosférica. El esquema de la planta experimental utilizada se puede ver en la Figura 2.2. Principalmente, el sistema consta de un reactor tubular de cuarzo de 45 cm de longitud, 8 mm de diámetro interno con un espesor de 1 mm en cuyo interior se aloja el catalizador en polvo que se desea medir. La temperatura es medida gracias a un termopar tipo K, colocado a mitad de altura del interior del lecho catalítico, el cual está conectado a un controlador de temperatura *WEST 6400*. El reactor es calentado mediante un horno *Hobersal*, modelo TR-2 que alcanza una temperatura de trabajo de 1150 °C. Además, el sistema consta de un medidor de presión PM-2935 para controlar la pérdida de carga producida por el lecho fijo. El sistema está alimentado por los medidores de flujo másico (FM) marca *Alicat*. A la salida del reactor, la mezcla de gases pasa a través de un condensador rodeado por un baño de agua, hielo y sal que mantiene la temperatura a unos 3 °C donde condensa el agua. A continuación, los gases son conducidos directamente a venteo o previamente a un Micro GC 490 suministrado por *Agilent Technologies* para su análisis.

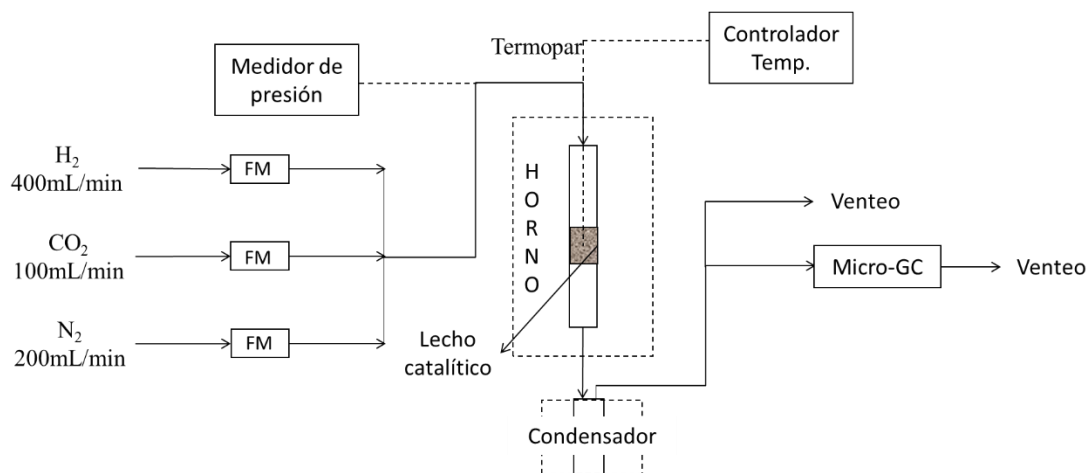


Figura 2.2.-Esquema de la planta experimental donde se realizó la hidrogenación de CO₂.

El análisis cromatográfico se realiza mediante la separación de los compuestos en dos columnas cuyos cromatogramas se muestran en la Figura 2.3. La primera columna, el canal 1, se observan los picos correspondientes al H₂, N₂, CH₄ y CO cuyos tiempos de retención son 31, 60, 92 y 155 s respectivamente. En la columna 2, el canal 2, se muestra un pico correspondiente al CH₄ y al

CO₂ cuyos tiempos de retención son 20 y 21s. Aunque el CH₄ aparece en ambas columnas, la recta de calibrado se realizó con la señal obtenida en el canal 1.

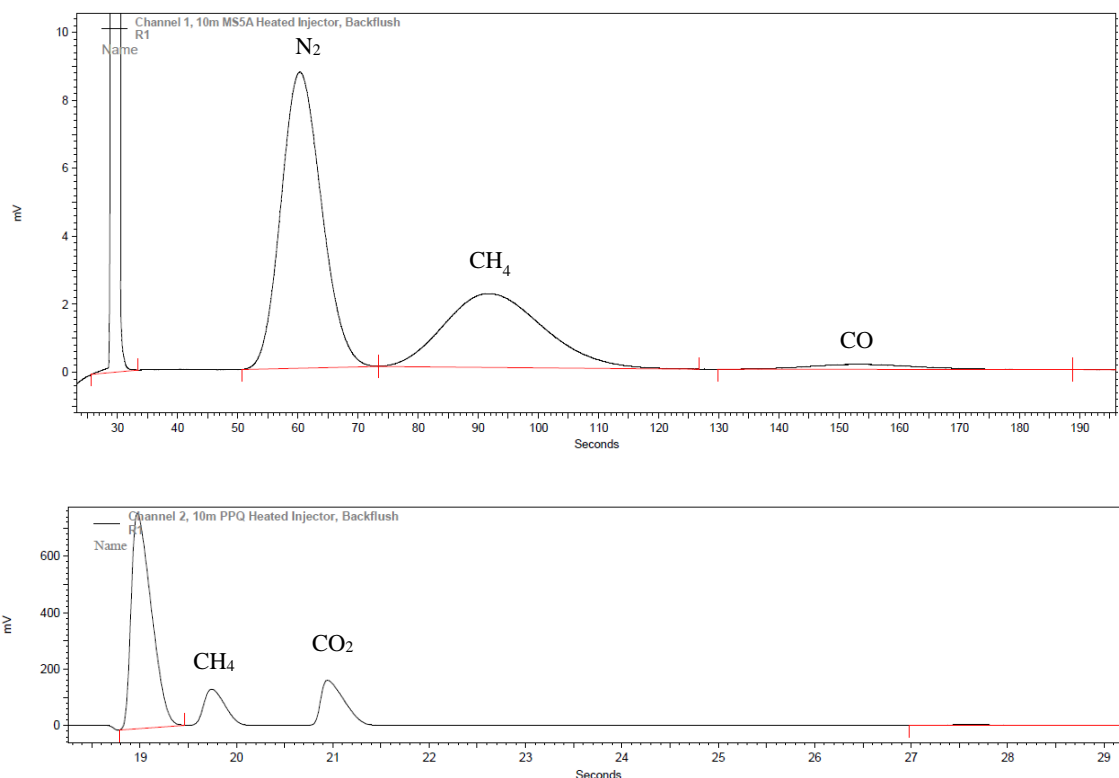


Figura 2.3.-Cromatograma típico obtenido mediante el Micro CG correspondiente al Canal 1 (arriba) y Canal 2 (abajo) de la corriente de gases resultante de la hidrogenación de CO₂.

2.3.2. Modo de operación

En esta planta se llevaron a cabo dos tipos de experimentos, uno a temperaturas de reacción variable (entre 200 y 500°C) y otros a temperatura de reacción constante (325°C). En ambos casos, en primer lugar, se introdujeron 0,1 g de catalizador en el reactor (aproximadamente a una altura de lecho de 11 mm). Una vez instalado el reactor en la planta, se redujo el catalizador con una mezcla de H₂/N₂ (200/200 mL/min), a una velocidad de calentamiento de 10 °C/min hasta 500 °C que se mantuvo durante 10 min. A continuación, se procedió con la reacción cuyas condiciones dependen de tipo de experimento que se desee llevar a cabo (temperatura variable o constante). En la Figura 2.4, se muestra las variaciones de temperatura llevadas a cabo durante un experimento tipo completo a temperatura variable.

2.3.1.1 Experimentos a temperatura variable

En los experimentos realizados a temperatura variable, después de reducir el catalizador a 500

°C, se dejó enfriar el reactor hasta 440 °C. De esta forma, al comenzar la reacción (momento en el que se alimenta el CO₂) y, por ello, aumentar la temperatura, ésta no sobrepase los 500 °C. Así, a 440 °C, se alimenta una mezcla de H₂/CO₂/N₂ con una relación de 4/1/2 y con un flujo total de 700 mL/min (0,0446 molCO₂/gcat·min; WHSV=4,2·10⁵ mLg⁻¹h⁻¹; GHSV=7,5·10⁴ h⁻¹). Cuando la temperatura se estabilizó en 500 °C, se analizó la composición de los gases resultantes mediante el cromatógrafo de gases cada 5min en un periodo de 30min (unas 5 medidas). Después, sin variar los flujos, se dejó enfriar hasta los 450°C y se realizó la misma operación: se mantuvo 30min en estas condiciones para realizar 5 medidas. Se continuó disminuyendo la temperatura con este mismo procedimiento cada 50 °C hasta que el catalizador deja de ser activo (la conversión de CO₂ obtenida sea menor a 5%). Por último, se procedió en sentido contrario, se aumentó la temperatura y se realizaron medidas a 300, 400 y 500 °C con el fin de comprobar que el catalizador no se ha desactivado durante el experimento.

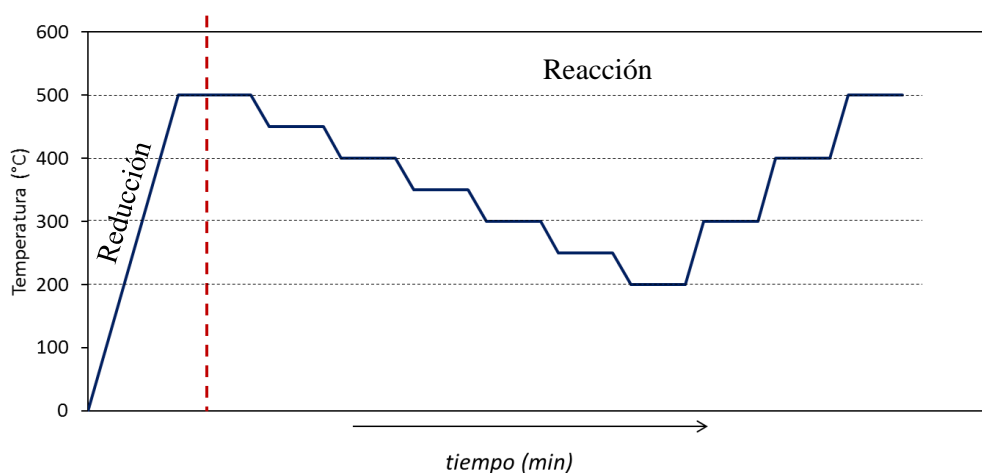


Figura 2.4.- Procedimiento experimental llevado a cabo para la hidrogenación de CO₂.

2.3.1.2 Experimentos a temperatura constante

En cuanto a los experimentos a temperatura constante (325 °C), tras la reducción a 500 °C, se dejó enfriar hasta 260 °C y a continuación se introdujo la mezcla de reacción. Por último, se mantuvo una temperatura de reacción constante en 325 °C durante 8 h de experimento y, una vez terminado el experimento, se recuperó el catalizador y se guardó para su posterior caracterización. Estos catalizadores usados se caracterizaron mediante difracción de rayos X y microscopía electrónica de transmisión.

2.3.1.3 Experimentos de estudio cinético

Tras la reducción del catalizador, se realizaron a 300, 325 y 350 °C en los que varió la relación

de H₂/CO₂ en la alimentación manteniendo el caudal total en 700 mL/min para mantener la velocidad espacial constante en todos los casos. En la Tabla 2.3 se muestran las condiciones operacionales estudiadas para el desarrollo del estudio cinético.

Tabla 2.3.- Descripción de las condiciones experimentales de los diferentes experimentos realizados.

Exp.	Temperature (°C)	Molar ratio H ₂ /CO ₂	H _{2in} (mL/min)	CO _{2in} (mL/min)	N _{2in} (mL/min)
1	325	2 – 5.5	400	200 – 73	100 – 227
2	325	2 – 5.5	350	175 – 64	175 – 286
3	325	2 – 5.5	300	150 – 54	250 – 346
4	325	2 – 5.5	250	125 – 45	325 – 405
5	300	2 – 5.5	400	200 – 73	100 – 227
6	350	2 – 5.5	400	200 - 73	100 – 227

Table 2. Variation of the concentration of H₂ in the feed stream.

Exp.	Temperature (°C)	Molar ratio H ₂ /CO ₂	H _{2in} (mL/min)	CO _{2in} (mL/min)	N _{2in} (mL/min)
7	325	2 – 5.5	200 – 550	100	50 – 400
8	325	2 – 5.5	170 – 468	85	148 – 445
9	325	2 – 5.5	144 – 396	72	232 – 484
10	300	2 – 5.5	200 – 550	100	50 – 400
11	350	2 – 5.5	200 - 550	100	50 - 400

2.4 Sistema termogravimétrico

En este apartado se describe el sistema experimental y la metodología utilizado para realizar el estudio cinético de la descomposición térmica de celulosa

2.4.1. Sistema experimental

Este sistema termogravimétrico permite medir la masa en función del tiempo y de la temperatura. Gracias a este equipo se puede seguir la evolución de la reacción de descomposición térmica de la celulosa. Así, se obtienen los perfiles de pérdida de masa en función del tiempo y la temperatura para las diferentes condiciones de operación estudiadas (atmósfera reductora y velocidad de calentamiento).

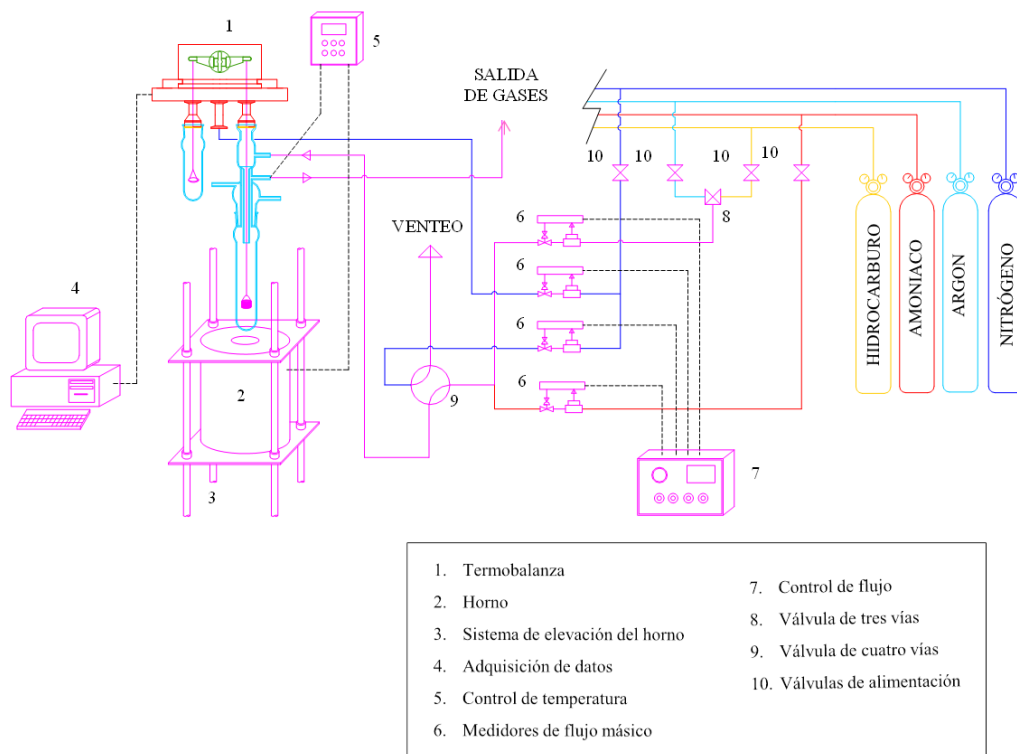


Figura 2.5.-Esquema del sistema termogravimétrico. Extraído de la tesis doctoral de N. Latorre (ref)

En la Figura 2.5 se muestra un sistema termogravimétrico muy similar al utilizado en este trabajo que se ha extraído de la tesis doctoral de N. Latorre [3]. El sistema consta del cuerpo de la termobalanza donde tiene lugar la reacción que se alimenta mediante medidores de flujo controlados por un sistema de control y un sistema de control de temperatura.

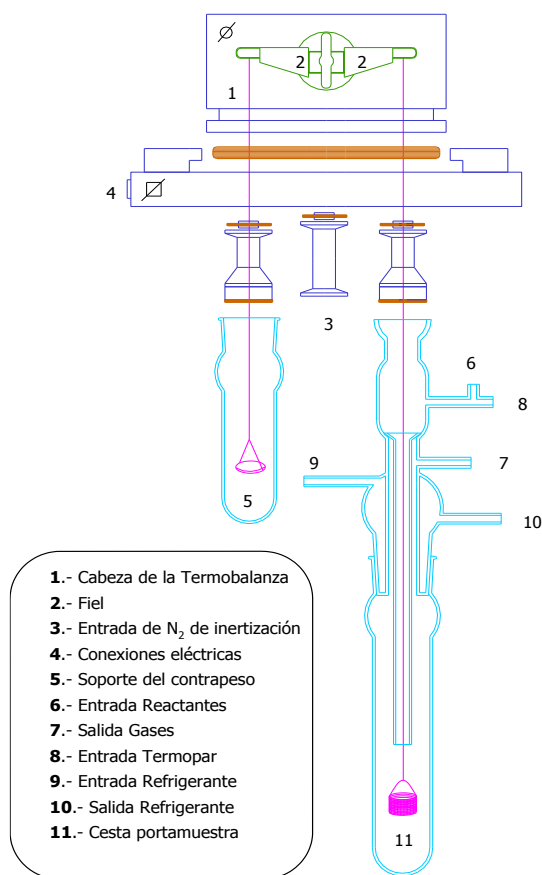


Figura 2.6.- Cuerpo del sistema termogravimétrico. Extraído de la tesis de N. Latorre (ref)

En primer lugar, en la Figura 2.6 se muestra el cuerpo de la termobalanza que es el principal componente del sistema. Este trabajo se ha realizado con el modelo MK2-M5, comercializado por *C. I. Electronics Ltd*. En la parte superior se encuentra la balanza la cual proporciona la medida del peso. Esta parte está cubierta por un cilindro de aluminio como medida de protección ya que contiene partes muy delicadas. Debajo de la cabeza aparecen tres orificios. De izquierda a derecha: por el primero pasan las varillas donde se aloja el contrapeso, el cual va protegido por un recipiente cilíndrico de cuarzo, por el segundo se introduce nitrógeno para evitar que los gases de reacción accedan a la balanza y por el tercero pasan las varillas que permiten la colocación de una cestilla donde se coloca la muestra. En esta cestilla es donde la reacción tiene lugar y el cilindro de cuarzo que cubre tanto la cestilla como las varillas tiene un diseño más complejo. Por la parte superior se introduce la mezcla de reacción que es conducida hasta la muestra por un tubo interno de 12 mm de diámetro y 310 mm de largo. Seguidamente hacia abajo, se encuentra el tubo de salida de los gases de reacción. También se utiliza este orificio para introducir el termopar hasta situarlo muy próximo a la muestra. En la parte central, se encuentran la entrada y la salida de un líquido refrigerante si fuera necesario.

Las varillas de las que cuelgan tanto la cestilla que porta la muestra como el contrapeso son de cuarzo con un diámetro de 0,3 mm con una longitud variable. Por otro lado, la cestilla es de malla

de acero inoxidable 304 y una luz de 125 μm de manera que los gases pueden atravesarla. Además, está compuesta por una parte cilíndrica de 10 mm aproximadamente y una base cuadrada de 10 mm de lado. Por último, se aloja en el sistema con la ayuda de un cabestrillo de hilo de platino colgado de la última varilla.

Con este sistema se puede depositar una muestra de hasta 5 g, las medidas de peso las realiza con una sensibilidad de 1 μg y la diferencia de peso máximo que es capaz de soportar es de 500 mg. Por otro lado, la temperatura es medida por un termopar tipo K que se sitúa muy próximo a la muestra alojada en la cestilla y está controlado por un controlador de temperatura *Eurotherm*, modelo 2404. El cilindro donde se encuentra la cestilla es calentado mediante un horno cilíndrico vertical *Severn Furnace Limited*, modelo TF 38/3/IZ/F, de 315 mm de largo y con un diámetro externo de 160 mm e interno de 40 mm que alcanza una temperatura máxima de trabajo de 1200 °C. En este sistema, para acceder a la muestra es el horno el que se sube y baja. Para ello, se encuentra entre dos placas de hierro forjado soldadas a un tornillo sin fin.

Por otro lado, los gases son alimentados al sistema mediante 4 medidores de flujo marca *Alicat*. El medidor A controla el flujo de metano o aire separados por un válvula de tres vías marca *Electrotaz*, modelo 013C-2, para evitar su contacto. Este medidor está diseñado para trabajar con un caudal máximo de 500 mL/min. El medidor B abastece de hidrógeno a la reacción, el cual puede trabajar a un caudal máximo de 1000 mL/min. El medidor C controla el flujo de nitrógeno que se alimenta con la mezcla de reacción cuyo caudal máximo es de 200 mL/min. Además, hay otro medidor D que introduce nitrógeno a la cabeza de la termobalanza que luego es dirigido a la zona de reacción mediante un tubo interno. Su caudal máximo de trabajo es de 500 mL/min. Los flujos respectivos a los medidos A, B y C se mezclan por medio de conexiones en “T” que se conecta con una válvula de tres vías, igual que la anterior, la cual puede conducir directamente a venteo o a la termobalanza.

El peso es medido gracias a un dispositivo Disbal, proporcionado por *C.I. Electronics Ltd*. El registro del peso, la temperatura y flujos máscicos, así como el control de los flujos máscicos, las electroválvulas y la temperatura se realizan a través del programa informático TB I3AZ v1.1b desarrollado por el servicio de instrumentación de la *Universidad de Zaragoza*. Para ello, los elementos comentados están conectados mediante cables de comunicación tipo RS-232/USB a un ordenador que permite el control de las condiciones de operación.

2.4.2. Modo de operación

En este sistema se llevaron a cabo las medidas de peso en función del tiempo y la temperatura de la reacción de descomposición térmica de la celulosa. Se estudiaron la influencia de dos

variables de operación: la atmósfera reductora (medida en %H₂ en la alimentación) y la velocidad de calentamiento.

2.5 Técnicas de caracterización de materiales

En esta sección se van a describir las técnicas utilizadas para caracterizar los materiales implicados en esta tesis. Por un lado, los soportes y por otro los catalizadores tanto antes como después de la hidrogenación de CO₂.

Las técnicas utilizadas son la adsorción de N₂, adsorción de CO₂, termogravimetría en atmósfera oxidante, difracción de rayos X, espectroscopía Raman y microscopía electrónica de transmisión y de barrido. Gracias a estas técnicas se tiene una visión de las propiedades texturales, composición y morfología de los catalizadores. A continuación, se describen cada una de ellas.

2.5.1. Adsorción de N₂

Conocer la isoterma de adsorción es esencial en catálisis ya que proporciona información sobre la extensión de la superficie del catalizador y la cantidad y tamaño de los poros que contiene. Esta técnica se basa en la adsorción física que se produce de un fluido (adsorbato) sobre la superficie de un sólido (adsorbente). La adsorción está regida por un equilibrio que depende de la presión, la temperatura, el fluido utilizado como adsorbato y el propio sólido. Representando la cantidad de fluido adsorbido en función de la presión relativa a una temperatura dada se obtiene la isoterma de adsorción. A partir de dicha isoterma y, mediante diferentes análisis matemáticos de la misma, se obtienen los parámetros deseados, concretamente la superficie específica, volumen de poro y su distribución de tamaños de poro.

En este trabajo, se han obtenido las isotermas de adsorción con N₂ a una temperatura de 77K. Para ello, se utilizó un equipo de adsorción Tristar 3000 de Micromeritics. Previamente, las muestras fueron desgasificadas a 200°C a presión de vacío durante 8h para eliminar las impurezas de su superficie. Las isotermas obtenidas se han analizado mediante el programa de MicroActive versión 4.03, también desarrollado por Micromeritics. Para obtener los parámetros deseados, se han utilizado diferentes métodos matemáticos.

En primer lugar, para obtener la superficie específica se ha utilizado el método Brunauer, Emmett y Teller (método BET) [4], el cual describe un modelo multicapa. Este modelo es una ampliación del método de Langmuir que describe un modelo monocapa. El modelo BET se basa en las siguientes hipótesis:

- a. Cada molécula adsorbida en la primera capa sirve como sitio de adsorción para una

molécula en la segunda capa.

- b. Todos los centros de adsorción son equivalentes. La capacidad de adsorción de un centro no depende del grado de ocupación de los centros vecinos.
- c. Los calores de adsorción de las capas por encima de la primera son iguales entre sí.

Teniendo presente estas hipótesis, el modelo BET obtiene la siguiente ecuación:

$$\frac{P}{V(P_0 - P)} = \left[\frac{(C - 1)}{V_m C} \right] \frac{P}{P_0} + \frac{1}{V_m C} \quad (\text{Ec. 2.1})$$

donde V es el volumen total adsorbido (STP) a la presión P, V_m es el volumen adsorbido de un recubrimiento monocapa, P_0 es la presión de saturación del gas y C es la energía molar de adsorción que depende de la interacción entre el gas y el sólido. Una vez obtenidos estos parámetros, la superficie específica se puede calcular haciendo la conversión a partir de V_m como sigue a continuación:

$$A \left(\frac{m^2}{g} \right) = V_m \left(\frac{cm^3 STP}{g} \right) \left(\frac{6.023 \cdot 10^{23} \text{ moléculas}}{21400 cm^3 STP} \right) \left(\frac{16.2 \cdot 10^{-20} m^2}{\text{molécula}} \right) \quad (\text{Ec. 2.2})$$

En cuanto al volumen y el diámetro medio de poro se ha utilizado el método desarrollado por Horváth y Kawazoe [5]. Este método se basa en que los poros se llenan progresivamente en materiales microporosos cuando aumenta la presión del gas. El modelo relaciona la energía libre de adsorción con la energía de interacción entre las moléculas adsorbidas en el poro utilizando el potencial de Lennard-Jones y solo es válido para el rango de los microporos (<2nm). Es por ello que se ha utilizado este método ya que los materiales carbonosos presentan una estructura microporosa. Además, el modelo también tiene en cuenta la forma de los poros, el método HK se ha desarrollado para poros laminares, aunque posteriormente se han desarrollado otros métodos para poros cilíndricos y esféricos. En este trabajo se ha seleccionado el método HK para poros laminares que es la estructura más habitual en los materiales carbonosos.

Para obtener el volumen de microporos se ha utilizado el método de Dubinin y Radushkevich [6]. Este modelo describe una teoría según la cual el proceso de llenado de los poros depende de su estructura y tamaño. Así, los microporos se llenan debido a una mayor interacción entre el adsorbente y el adsorbato.

2.5.2. Adsorción de CO₂

Esta es una técnica complementaria a la adsorción de N₂ y se basa en el mismo concepto, aunque, en este caso, las isotermas se realizan con CO₂ a 0 °C. Mientras que la adsorción de N₂ ofrece información acerca de los mesoporos y microporos, con la adsorción de CO₂ se obtiene

información más precisa acerca de la zona de los microporos. Esta diferencia se debe a que el CO_2 es una molécula algo más pequeña que el N_2 (3,3 Å frente a los 3,65 Å del N_2) lo que facilita su difusión en los microporos. Además, esta técnica se realiza a una temperatura mayor (273 K frente a los 77 K del N_2) lo que también favorece esta difusión.

En este trabajo, las isothermas de adsorción con CO_2 se han realizado en un equipo de adsorción modelo Nova 2200e marca *Quantachrome*. Previamente, las muestras fueron desgasificadas a 200 °C a presión de vacío durante 10 h para eliminar las impurezas de su superficie.

2.5.3. Termogravimetría en atmósfera oxidante (TGA-Aire)

Otro aspecto importante es conocer la composición de los catalizadores y su comportamiento térmico. Para ello, la técnica más utilizada es la TGA-Aire. Esta técnica consiste en medir el peso de una muestra en función de la temperatura cuando se encuentra en una atmósfera controlada. De esta manera, podemos conocer la estabilidad térmica y la composición metálica del catalizador.

En este trabajo se ha utilizado un equipo TGA/STA 851° de la marca *Mettler Toledo*. Los flujos de aire están controlados por un medidor de flujo másico T508606C1 también suministrado por la marca. Por último, las medidas se registran en el programa informático STARE Software versión 8.10 del mismo suministrador donde se registran los datos obtenidos.

Para obtener las curvas termogravimétricas se colocó 1mg de muestra aproximadamente. Las curvas se obtuvieron a una velocidad de calentamiento de 10 °C/min hasta 1000 °C y se mantuvo a esta temperatura durante 30 min, con un flujo constante de 50 mL/min de aire sintético (21% O_2 , 79% N_2).

Con estas curvas y un posterior tratamiento matemático se puede obtener la derivada de la curva termogravimétrica (DTG) que ofrece información sobre la velocidad de pérdida de peso en función de la temperatura. Directamente, se conoce la estabilidad térmica de la muestra y será más estable cuanto mayor sea la temperatura a la que pierde el mayor porcentaje de su peso. Indirectamente, se pueden obtener las composiciones metálicas de la muestra sabiendo que el residuo sólido final está compuesto por los óxidos metálicos. En nuestro caso, la combustión produce óxidos metálicos y la combustión del soporte carbonoso por lo que la composición se obtiene por un balance de materia.

2.5.4. Difracción de Rayos X (XRD)

La difracción de rayos X (XRD de sus siglas en inglés) permite conocer la estructura y la

cristalinidad de una muestra. Además, con un tratamiento matemático posterior al difractograma, permite conocer el tamaño de cristalita medio de cada una de las especies. De esta manera se obtiene una visión global de la composición y estructura cristalina del catalizador.

El XRD se basa en que al radiar una muestra con rayos X a un ángulo determinado éstos interaccionan con los electrones de la muestra y son dispersados elásticamente. La medición de la variación en la energía de los rayos producida por esta interacción, en forma de intensidad, en función del ángulo da lugar a un difractograma. Su posterior análisis proporciona información de diferentes parámetros estructurales.

Los difractogramas de los materiales presentes en este trabajo, fueron realizados en un difractor D8 Advance de *Bruker Española S.A.* con una radiación de $\text{CuK}\alpha$ (40 KV, 40 Ma) donde $\lambda=0,15418$ nm. El equipo está situado en el Laboratorio de Microscopía Avanzada (LMA) de la Universidad de Zaragoza. El rango de ángulo escaneado (2θ) fue de entre 5 y 90° midiendo cada 0,013° y durante 48 s por medida. Los datos recogidos fueron analizados con el programa *High Score Plus v3.0* del que se obtuvieron datos de la posición (2θ) y anchura de pico a la intensidad media (*FWHM*, de sus siglas en inglés) de cada pico. Con esta información, se puede determinar la estructura cristalina de la muestra mediante la comparación de la posición y la intensidad relativa de los picos con los patrones de difracción que contiene en la base de datos del programa.

Por otro lado, para calcular los parámetros estructurales de las especies metálicas se aplicó la siguiente ecuación. Así, el tamaño de cristalita (d_p) se evaluó mediante la ecuación de Scherrer (Ec 2.3) [7] aplicada al pico de mayor intensidad de cada especie.

$$d_p (nm) = \frac{K\lambda}{FWHM \cos(2\theta)} \quad (\text{Ec. 2.3})$$

donde d_p es el tamaño de cristalita, K es una constante (para cristalitas esféricas es $K = 0,94$), λ es la radiación de la longitud de onda (para una radiación de $\text{CuK}\alpha$, $\lambda = 0,15418$ nm), *FWHM* es la anchura de pico al valor medio de intensidad y θ es el ángulo en el rayo incidente y el plano de difracción.

2.5.5. Espectroscopía Raman

Esta técnica es especialmente útil para caracterizar muestras carbonosas. Permite conocer el movimiento de los átomos en la estructura, por lo que, se puede determinar la estructura atómica de una muestra.

La espectroscopía Raman se basa en que, al incidir un haz de luz monocromático, los fotones

interaccionan con los átomos de la muestra produciendo una dispersión. Esta dispersión puede ser elástica Rayleigh, si es dispersada con la misma frecuencia que el haz de luz (medida por el XRD), o inelástica Raman, si su frecuencia es distinta. Sólo una pequeña parte de la energía dispersada es inelástica y, mediante una lente y un monocromador, se mide únicamente la variación de la frecuencia producida por esta dispersión. De esta manera, se obtiene información sobre el movimiento de las moléculas cuando son incididas por el haz. Estudiando esta energía dispersada se puede determinar los enlaces que componen la muestra ya que la señal Raman es única para cada uno de ellos.

Los espectros Raman realizados a los materiales recogidos en este trabajo se obtuvieron con el Alpha300 Confocal Raman Microscope (*WiTec*) utilizando un láser de 532 nm (2,33 eV). El rango de escaneo fue entre 0 y 3000 cm^{-1} con un tiempo de integración de 10 s y 5 repeticiones a una potencia de 1 mW. Se obtuvieron espectros Raman de diferentes puntos de la muestra ya que, al ser medidas localizadas, ofrecen una idea más completa sobre la heterogeneidad de la misma.

2.5.6. Espectroscopía fotoelectrónica de rayos X

La espectroscopía fotoelectrónica de rayos X (XPS, de sus siglas en inglés) es una técnica superficial que permite determinar de forma cualitativa y cuantitativa la composición de la superficie de una muestra a excepción del hidrógeno y el helio.

Esta técnica consiste en hacer incidir un fotón con energía $h\nu$ sobre la muestra lo que produce la emisión de electrones con una determinada energía cinética. La medición de la velocidad de los electrones emitidos proporciona información de las bandas de energía específicas de cada elemento. La relación entre la energía cinética y de enlace de los electrones viene dada por la siguiente ecuación:

$$E_B = h\nu - E_K$$

donde E_B es la energía de ligadura o de enlace del electrón, $h\nu$ es la energía del fotón y E_K es la energía cinética del electrón emitido. Los electrones que salen de la muestra corresponden a su superficie ya que los electrones de átomos más internos están muy atraídos por el núcleo. Así, mediante esta técnica se puede obtener información de la muestra con una profundidad de entre 3 y 10 nm de espesor.

Los espectros presentados en este trabajo se obtuvieron en un espectrómetro AXIS UltraDLD, desarrollado por Kratos, cuya fuente es de Al/Mg dual.

2.5.7. Microscopía electrónica de barrido (SEM)

La microscopía electrónica de barrido (SEM de sus siglas en inglés) permite la obtención de imágenes en una escala micrométrica. Así, se obtienen imágenes que muestran la topografía y morfología de la muestra.

Para obtener una imagen, un haz de electrones acelerados incide sobre la muestra gracias a un conjunto de lentes que lo focalizan sobre ésta. Como resultado de esta interacción, se producen electrones secundarios dispersados, electrones retrodispersados y señal de rayos X. Las imágenes SEM se obtienen con la detección de los electrones secundarios. Estas imágenes muestran la topografía de la muestra. Por otro lado, la detección de los electrones retrodispersados muestra variaciones en su composición química.

La resolución que alcanza un microscopio SEM depende de factores como el tamaño del haz de electrones incidente y la interacción del haz con la muestra. Normalmente, en la mayoría de equipos la resolución que se obtiene es de entre 5 y 20 nm.

Las imágenes SEM se obtuvieron en un equipo Inspect F50, desarrollado en *FEI Company*. Este microscopio está diseñado para trabajar con una diferencia de potencia máxima de 30 kV y es capaz de generar imágenes por electrones secundarios y retrodispersados. Concretamente, las imágenes recogidas en este trabajo se realizaron a una potencia de 10 kV.

2.5.8. Microscopía electrónica de transmisión (TEM)

La microscopía electrónica de transmisión (TEM de sus siglas en inglés) permite la observación de la muestra, de tal manera que ofrece una imagen de ésta con una escala de hasta 5nm. Así, se tiene una representación visual del material y se conocen aspectos como la morfología del catalizador o dispersión de las partículas en el soporte. Por otro lado, con un post-tratamiento de estas imágenes se puede conocer la distribución de tamaños de partícula que presenta un catalizador.

Para obtener una imagen TEM, se hace incidir un haz de electrones directamente sobre la muestra. Algunos electrones son absorbidos, otros dispersados y otros atraviesan la muestra. Estos últimos son recogidos por un sistema de lentes y objetivos para crear la imagen. Las imágenes TEM presentadas en esta tesis, fueron realizadas con un microscopio Tecnai T-20, de *FEI Company*, operando entre 80 y 200 kV.

La distribución de tamaños de las partículas metálicas y su diámetro medio, se realizaron midiendo el diámetro de al menos 500 partículas observadas en las imágenes TEM. El diámetro de cada partícula, se midió con ayuda del software *Scope Photo 3.0*. Por último, con los datos

recopilados, se obtuvo el histograma correspondiente utilizando *OriginPro 8* de *OriginLab Corporation*. El diámetro medio de partícula ($\overline{d_p}$) se calculó aplicando la ecuación del diámetro de Sauter (Ec. 2.7).

$$\overline{d_p} = \frac{\sum n_i \cdot d_i^3}{\sum n_i \cdot d_i^2} \quad (\text{Ec. 2.7})$$

donde n_i es el número de partículas de un diámetro determinado diámetro, d_i .

2.6 Bibliografía

- [1] T.-X. Fan, S.-K. Chow y D. Zhang, «Biomorphic mineralization: From biology to materials,» *Progress in Materials Science*, vol. 54, pp. 542-659, 2009.
- [2] F. Cazaña, A. Galetti, C. Meyer, V. Sebastián, M. A. Centeno, E. Romeo y A. Monzón, «Synthesis of Pd-Al/biomorphic carbon catalysts using cellulose as carbon precursor,» *Catalysis Today*, vol. 301, p. 226–238, 2018.
- [3] N. Latorre, Tesis Doctoral, Escuela Politecnica Superior de Huesca, Huesca: Universidad de Zaragoza, 2006.
- [4] S. Brunauer, P. H. Emmet y E. Teller, «Adsorption of Gases in Multimolecular Layers,» *Journal of the American Chemical Society*, pp. 60, 309-319, 1938.
- [5] G. Horváth y K. Kawazoe, «Method for the calculation of effective pore size distribution in molecular sieve carbon,» *Journal of Chemical Engineering of Japan*, pp. 16, 470-475, 1983.
- [6] M. M. Dubinin y L. V. Radushkevich, *Zhur. fiz. khim*, pp. 23, 469, 1949.
- [7] J. Biscoe y B. E. Warren, «An X-Ray Study of Carbon Black,» *Journal of Applied Physics*, vol. 13, p. 364, 1942.

CAPÍTULO 3. SÍNTESIS DE MATERIALES CARBONOSOS MEDIANTE MINERALIZACIÓN BIOMÓRFICA

3.1	ESTUDIO DE LA INFLUENCIA DE LA MATERIA PRIMA.....	64
3.1.1	Termogravimetría en atmósfera oxidante (TGA-Aire)	65
3.1.2	Adsorción de N ₂	67
3.1.3	Adsorción de CO ₂	68
3.1.4	Difracción de Rayos X (XRD)	69
3.1.5	Espectroscopía Raman	70
3.1.6	Microscopía electrónica de barrido (SEM)	76
3.2	ESTUDIO DE LA INFLUENCIA DE LA TEMPERATURA DE SÍNTESIS EN SOPORTES CDC Y CDC DOPADO CON NITRÓGENO	78
3.2.1	Termogravimetría en atmósfera oxidante (TGA-Aire)	78
3.2.2	Adsorción de N ₂	79
3.2.3	Adsorción de CO ₂	81
3.2.4	Difracción de rayos X (XRD)	83
3.2.5	Espectroscopía Raman	84
3.2.6	Espectroscopía fotoelectrónica de Rayos X (XPS)	87
3.2.7	Microscopía electrónica de barrido (SEM)	89
3.3	ESTUDIO DE LA INFLUENCIA DE LA ATMÓSFERA DE REACCIÓN EN LA DESCOMPOSICIÓN TÉRMICA DE LA CELULOSA.	91
3.3.1	Modelado cinético de la descomposición térmica de la celulosa	92
3.3.1.1	Resultados experimentales	92
3.3.1.2	Modelado cinético: Reacciones en serie	94
3.3.1.3	Modelado cinético: Reacciones en paralelo	99
3.3.1.4	Discusión de los resultados obtenidos de los modelos cinéticos.....	102

3.3.2	Caracterización del soporte carbonoso.....	104
3.3.2.1	Termogravimetría en atmósfera oxidante (TGA-Aire)	104
3.3.2.2	Adsorción de N ₂	104
3.3.2.3	Adsorción de CO ₂	106
3.3.2.4	Difracción de Rayos X (XRD).....	107
3.3.2.5	Espectroscopía Raman.....	108
3.3.2.6	Microscopía electrónica de transmisión (SEM).....	109
3.4	ESTUDIO DE LA INFLUENCIA DE LA VELOCIDAD DE CALENTAMIENTO EN LA DESCOMPOSICIÓN TÉRMICA DE LA CELULOSA.....	110
3.4.1	Resultados experimentales	111
3.4.2	Modelado cinético: Reacciones en serie	112
3.5	Referencias	115

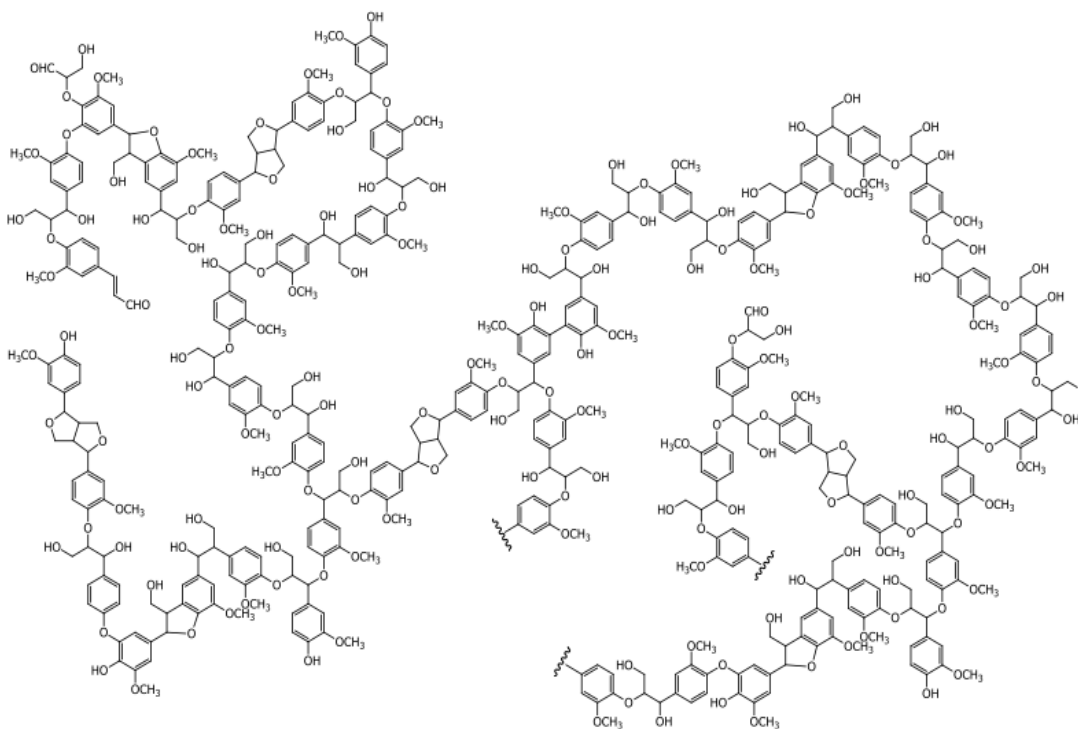
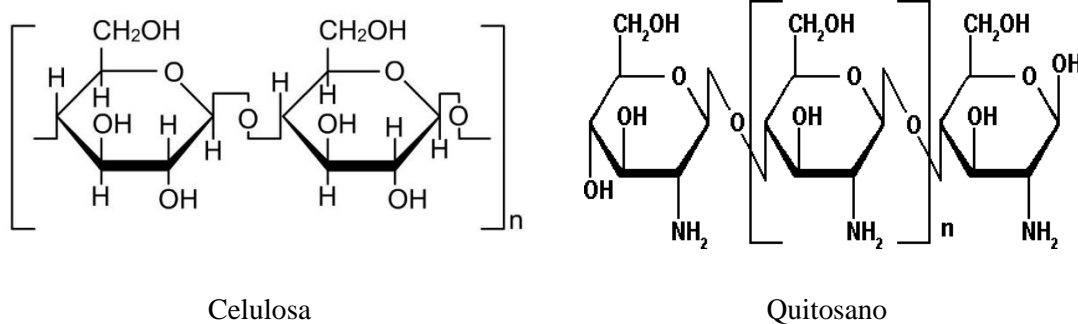
Los materiales carbonosos, como ya se ha demostrado, tienen un gran potencial en múltiples áreas ya que presentan propiedades muy diversas en función del material original, el método de síntesis o las condiciones de operación utilizadas (ver apartado 1.3 del Capítulo 1), convirtiéndolos esto, además, en materiales fácilmente moldeables. En este trabajo, estos materiales se han utilizado como soporte en catalizadores. Estos materiales presentan estructuras jerárquicas complejas que dan lugar a un material con buenas propiedades texturales y, además, es fácilmente funcionalizable con metales muy variados. Para ello, la síntesis de catalizadores se ha utilizado mediante la mineralización biomórfica de un material lignocelulósico impregnado con los metales activos en la reacción.

En este capítulo se presenta un estudio de las propiedades de los materiales carbonosos preparados a partir de materiales lignocelulósicos para su uso como soporte en catalizadores. Estos soportes se sintetizaron siguiendo el protocolo descrito en el apartado 2.2 del Capítulo 2. Con esta metodología se ha realizado un estudio de la influencia de la materia prima, la temperatura de descomposición térmica, la adición de urea como precursor de N y la atmósfera de descomposición en las propiedades de los soportes obtenidos.

Además, se ha desarrollado un modelo cinético para la descomposición térmica de celulosa para el ajuste de los datos experimentales obtenidos con distintas atmósferas de reacción durante la etapa de descomposición y a distintas velocidades de calentamiento. Así, se realizó un estudio de la influencia de la atmósfera de reacción y de la velocidad de calentamiento.

3.1 ESTUDIO DE LA INFLUENCIA DE LA MATERIA PRIMA.

En este apartado se han desarrollado materiales carbonosos a partir de diferentes materias primas: celulosa, lignina y quitosano. Estos compuestos son biopolímeros y se utilizan como precursores de C ya que son ricos en este elemento (ver Figura 3.1). La celulosa está compuesta por cadenas de moléculas de glucosa unidas por un enlace β -glucosídico y es el principal componente de la madera alcanzando hasta un 48% de su composición [1]. El quitosano además contiene grupos amino que introducen vacantes electrónicas en el material final, lo que mejora sus propiedades de transporte electrónico [2]. Por último, la lignina es un biopolímero más complejo ya que es ramificado y se obtiene como subproducto en la hidrólisis de la biomasa y está formado por grupos funcionales de distinta naturaleza. Además, la lignina utilizada en este trabajo es lignina kraft, es decir, que se obtiene como subproducto en la industria papelera tras un proceso de digestión en el que se utiliza una mezcla de agua, NaOH y Na₂S para romper los enlaces entre los componentes de la madera. Por tanto, la lignina tipo *kraft* contiene, además de lignina, impurezas de Na y S [3].



Lignina

Figura 3.1.-Estructura de los materiales lignocelulósicos empleados: celulosa, quitosano y lignina.

Los materiales carbonosos obtenidos fueron caracterizados para conocer sus propiedades por diferentes técnicas: termogravimetría en atmósfera oxidante (TGA-Aire), adsorción de N₂, adsorción de CO₂, difracción de rayos X (XRD), espectroscopía Raman y microscopía electrónica de barrido (SEM). Estas técnicas han sido descritas en el apartado 2.5 del Capítulo 2 de este trabajo.

3.1.1 Termogravimetría en atmósfera oxidante (TGA-Aire)

En la Figura 3.2 se muestran las curvas termogravimétricas realizadas en atmósfera oxidante de los materiales carbonosos obtenidos a partir de las diferentes materias primas sintetizadas a 50

°C/min hasta 900 °C (línea continua) y 500 °C (línea discontinua) durante 3h. Estas temperaturas han sido elegidas en base a una limitación de la temperatura de trabajo del horno de 1000°C y debido a que la descomposición del material lignocelulósico se produce a temperaturas de entre 450-500°C [4]. Así, en cuanto a los soportes sintetizados a 900 °C, el soporte obtenido a partir de celulosa (CDC) se quema completamente mientras que el soporte obtenido a partir de quitosano (CDQ) presenta un 2% en peso de cenizas. En cuanto al soporte obtenido a partir de lignina (CDL), presenta un 19% de cenizas compuestas por Na₂SO₄ proveniente de las impurezas que contiene la lignina tipo kraft. Por otro lado, la evolución de la curva muestra que, hasta 130° C, se produce una pérdida de agua de los soportes. El CDC no muestra presencia de agua debido al alto carácter hidrofóbico de este tipo de material [5]. Por el contrario, los soportes CDQ y CDL presentan un contenido en agua mayor, de un 3% y un 6%, respectivamente. La siguiente caída de peso de la muestra se produce debido a la combustión de los soportes, que tiene lugar a temperaturas entre 280 y 730 °C. La combustión del soporte carbonoso CDC tiene lugar a temperaturas más elevadas, de unos 650 °C, seguido por el soporte CDQ cuya combustión tiene lugar a 530 °C. En el caso del soporte obtenido a partir de lignina, se observa que la pérdida de peso se produce en dos etapas, la primera tiene lugar a 425 °C y la segunda a 520 °C. En la primera se produce la combustión del CDL [6] y, en la segunda, se produce la oxidación del Na₂S. La diferencia entre estas temperaturas de combustión se debe a que el quitosano y la lignina contiene N y Na y S, respectivamente, que pueden favorecer la oxidación del material carbonoso, de forma que la combustión de la celulosa tiene lugar a temperaturas más elevadas.

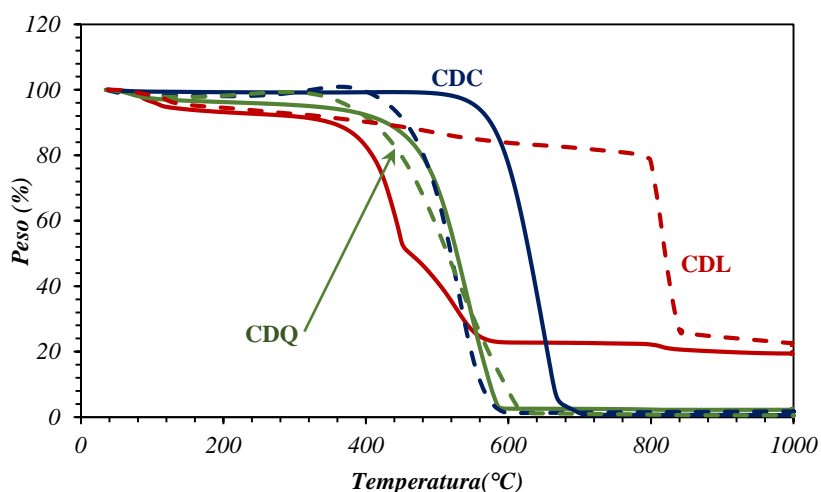


Figura 3.2.- Curvas termogravimétricas obtenidas de los soportes carbonosos sintetizados a partir de Celulosa (CDC), Lignina (CDL) y Quitosano (CDQ). Condiciones de síntesis: 50% H₂/50% N₂ a 50 °C/min hasta 500 °C (línea discontinua) y 900 °C (línea continua) durante 3 h.

En cuanto a la temperatura de síntesis, en el caso del CDC sintetizado a 500 °C (línea azul discontinua), se observa que su combustión se produce a una temperatura inferior (529 °C frente a 646 °C del CDC a 900 °C) debido a que el soporte carbonoso está menos grafitizado [7]. Sin

embargo, en el caso del soporte CDQ se obtienen curvas muy similares, de forma que la temperatura no influye en la combustión de este soporte que tiene lugar a 529 °C en ambos casos. Por último, la curva obtenida con el soporte CDL sintetizado a 500 °C, es muy similar a la obtenida a partir de lignina fresca (ver Anexo 1) por lo que, a 500 °C, la lignina no se ha descompuesto totalmente.

3.1.2 Adsorción de N₂

Para conocer las propiedades texturales, los soportes carbonosos sintetizados a 900°C se caracterizaron mediante la adsorción de N₂. En la Figura 3.3 se muestran las isothermas obtenidas con estos materiales, donde se observa que las isothermas son diferentes entre sí. Según la clasificación de la IUPAC [8], mientras que la isoterma obtenida a partir de quitosano y lignina corresponden a isothermas tipo I, típicas en materiales no porosos, la isoterma obtenida a partir de celulosa corresponde a una isoterma entre tipo I y tipo IV, con histéresis H₄. Estas isothermas son características de materiales cuya estructura es en forma de láminas o “slit” y su distribución de tamaños de poro se encuentra en la zona de microporos. Estas diferencias en las formas de las isothermas también indican que el CDC presenta una superficie específica y volumen de poro mucho mayores que el CDL y CDQ.

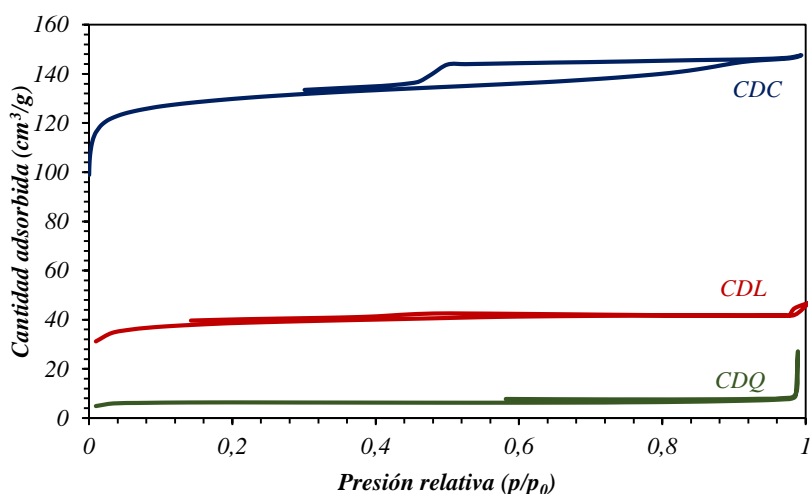


Figura 3.3.- Isothermas de adsorción de N₂ obtenidas de los soportes carbonosos sintetizados a partir de celulosa (CDC), Lignina (CDL) y Quitosano (CDQ). Condiciones de síntesis: 50%H₂, 50°C/min, 900°C, 3h.

En la Tabla 3.1 se muestran los valores de la superficie específica, volumen de poro y porcentaje de microporos obtenidos a partir de las isothermas anteriores. Se observa que a partir de celulosa se obtiene una mayor superficie, de 515 m²/g. Sin embargo, el CDL presenta una superficie de 150 m²/g, la cual es mucho menor que la encontrada en bibliografía para carbones derivados de lignina. Por ejemplo, Xie y cols. obtienen 432 m²/g a partir de lignina organosolv a

1000°C [9] , lo que indica que la presencia de Na y S en la lignina tipo kraft producen un menor desarrollo de las propiedades texturales del material. Por último, el CDQ muestra la menor superficie, de tan solo 25 m²/g, lo que indica la presencia de N también dificulta el desarrollo de una estructura porosa. El volumen de poro muestra una tendencia similar, obteniéndose un volumen mucho mayor a partir de celulosa, de 0,228 cm³/g, mientras que los soportes CDL y CDQ desarrollan una porosidad menor, 0,065 y 0,012 cm³/g respectivamente. Además, como indican las isothermas, estos materiales carbonosos muestran un alto porcentaje de microporos, alcanzando valores del 83%, 84% y 96% con CDQ, CDC y CDL, respectivamente.

Tabla 3.1.- Resultados de área BET, volumen de poro y porcentaje de microporos obtenidos a partir de las isothermas de adsorción de N₂ obtenidas de los soportes obtenidos a partir de celulosa (CDC), quitosano (CDQ) y lignina (CDL) sintetizados a 900 °C.

<i>SopORTE</i>	<i>S_{BET}</i> (m ² /g)	<i>Vol. Poro</i> (cm ³ /g)	<i>Porcentaje</i> <i>Vol. Microporos (%)</i>
<i>CDC</i>	515	0,228	84
<i>CDL</i>	150	0,065	96
<i>CDQ</i>	25	0,012	83

3.1.3 Adsorción de CO₂

Estos materiales muestran una alta microporosidad, por lo que, para obtener más información acerca de la zona de los microporos, estas muestras se caracterizaron mediante la adsorción de CO₂. En la Figura 3.4 se muestran las isothermas de CO₂ obtenidas para los soportes de CDC, CDQ y CDL sintetizados a 500 (línea discontinua) y a 900 °C (línea continua). Por otro lado, en la Tabla 3.2 se muestran los resultados de volumen de microporos y diámetro medio de poro obtenidos a partir de las isothermas de adsorción de CO₂. Con estos datos, se observa que el CDC sintetizado a 900 °C posee un mayor volumen de microporos, alcanzando 0,211 cm³/g, mientras que los soportes CDQ y CDL muestran un volumen de poro menor, 0,195 y 0,112 cm³/g, respectivamente. Los soportes CDQ y CDL tienen un menor volumen de poro debido a la presencia de N y Na y S. Estos compuestos forman cristales que taponan los microporos y disminuyen su volumen, como se ve en las imágenes SEM del apartado 3.1.6. Esta misma tendencia se observa en los soportes sintetizados a 500 °C aunque, en este caso, el volumen de microporos disminuye a casi la mitad respecto de los soportes sintetizados a 900 °C. Esto es debido a que el aumento de la temperatura de síntesis produce la apertura de los poros, que resulta en un mayor volumen de microporos. Así, en el caso del CDC se observa un ligero aumento del diámetro medio de poro de 5,0 a 5,7 Å mientras que, en el caso del CDQ y CDL, este aumento es más significativo, ya que aumenta de 4,3 a 6,7 Å en el caso del CDQ y de 1,9 a 6,7 en el caso del CDL. Por tanto, la temperatura de síntesis afecta en gran medida a las propiedades texturales de estos soportes.

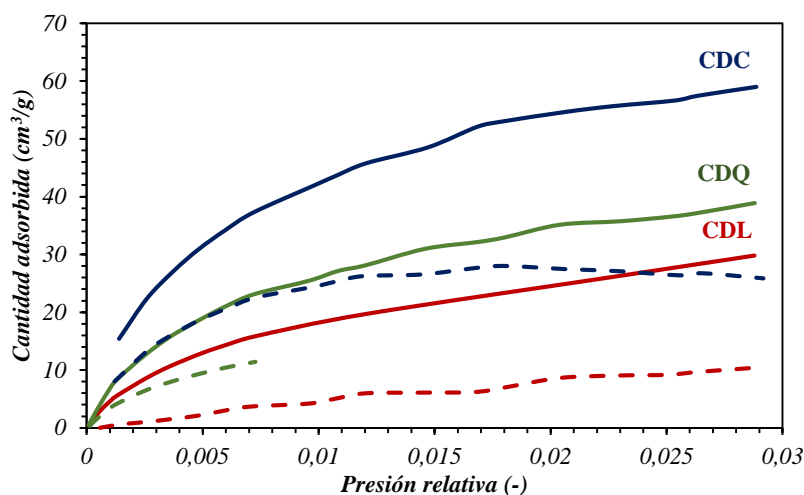


Figura 3.4.- Isotermas de adsorción de CO₂ obtenidas de los soportes carbonosos preparados.

Tabla 3.2.- Volumen de microporos y diámetro medio de poro calculados mediante el método DR y HK respectivamente de los soportes carbonosos sintetizados.

Soporte	CDC		CDQ		CDL	
Temp. de síntesis (°C)	500	900	500	900	500	900
Vol. microporos (cm ³ /g)	0,141	0,211	0,094	0,195	0,065	0,112
S _{microporos} (m ² /g)	423	634	282	583	196	334
dp (Å)	9,9	11,4	8,6	11,2	3,8	13,4

3.1.4 Difracción de Rayos X (XRD)

En la Figura 3.5 se muestran los espectros XRD obtenidos de los soportes carbonosos sintetizados a 500 y 900 °C. En todos los casos se observa la presencia de tres picos muy anchos a un ángulo 2θ de 26°, 44° y, menos visible, a 79°, correspondientes a especies carbonosas poco cristalinas (patrón con difracción de referencia 00-001-0646). Mientras que el CDC está formada únicamente por estas especies, el difractograma obtenido para el CDQ sintetizado a 900 °C también muestra varios picos de muy baja intensidad, situados a 26°, 37° y 50°, que pueden estar relacionados con la formación de especies de nitruro de carbono (C₃N₄). Por último, el espectro del CDL muestra, además de los picos correspondientes a las especies carbonosas, múltiples picos entre 30 y 41°, que corresponden a especies de Na o S.

En cuanto a la influencia de la temperatura de descomposición, se observa que un aumento de esta variable produce un pico de carbono más estrecho e intenso, lo que indica un ordenamiento del carbono y, por tanto, mayor cristalinidad de la muestra. En el caso del soporte CDC sintetizado a 500 °C, el pico que aparece a 2θ=44° se estrecha lo que indicaría la formación de estructuras carbonosas cúbicas más cristalinas. Esto es debido a que, a bajas temperaturas, el carbón obtenido presenta una estructura muy desordenada, lo que da lugar a una estructura heterogénea con

distintas formaciones carbonosas [10]. Sin embargo, a 900 °C se obtiene un soporte más homogéneo donde se observa el pico que aparece a 44° más ancho. Por su parte, el soporte CDQ muestra un aumento de la cristalinidad más acentuado. Por último, para el CDL un aumento de la temperatura de síntesis conduce a un aumento de la cristalinidad de las especies carbonosas, aunque también se vuelven más cristalinas las especies de Na y S.

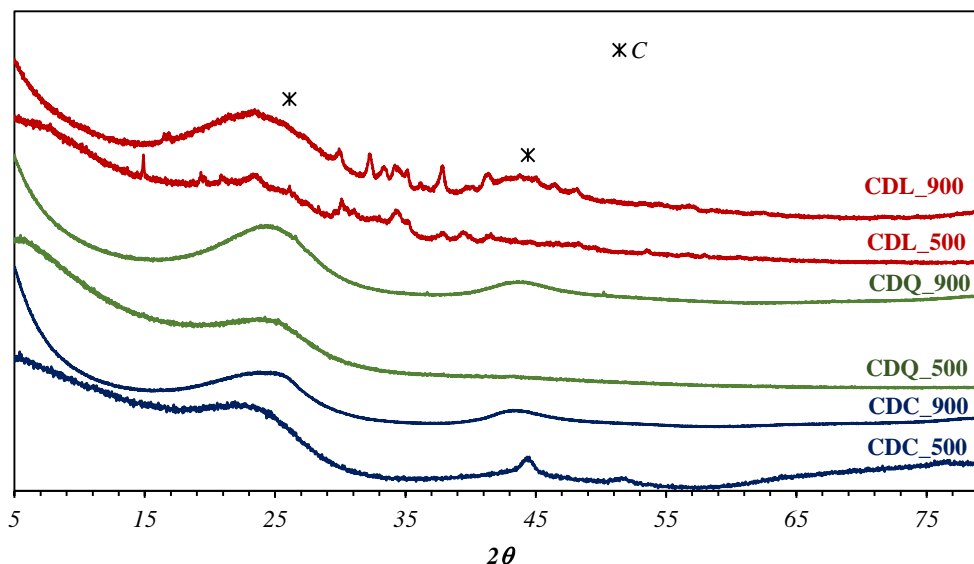


Figura 3.5.-Resultados XRD obtenidos de los soportes carbonosos CDC, CDQ y CDL sintetizados a 500 y 900 °C.

3.1.5 Espectroscopía Raman

La espectroscopía Raman muestra el tipo de movimiento que presentan los átomos dentro de una estructura. Este hecho es especialmente útil en muestras carbonosas, ya que ofrece información acerca de cómo están dispuestos los átomos de carbono, es decir, si la muestra está formada por grafito, grafeno de pocas capas (*Few Layer Graphene, FLG*) o grafeno. Además, con esta técnica, se pueden cuantificar la cantidad de defectos estructurales y la presencia de otros elementos en la muestra.

En la Figura 3.6 se muestra un espectro Raman modelo, como los que se mostrarán a lo largo de este trabajo. Este tipo de espectros son típicos de materiales carbonosos y su interpretación está ampliamente descrita por Ferrari y Dresselhaus [11] [12]. En el espectro Raman se pueden distinguir dos zonas bien diferenciadas, una entre 900 y 1900 cm^{-1} en la que aparecen dos picos que corresponden a las bandas D y G; y otra zona en torno a 2800 cm^{-1} que corresponde a la banda 2D. La banda G está relacionada con el movimiento de los átomos de C dentro de una capa. Los enlaces C-C de los anillos que se encuentran en la capa de grafeno pueden alargarse y estrecharse dando lugar a este pico. La banda D también es consecuencia de estas vibraciones, aunque se

requiere de un defecto cercano para activarla. Estos defectos estructurales aparecen en los bordes debido al tamaño finito de la capa. Por último, la banda 2D ofrece información acerca del apilamiento de las capas.

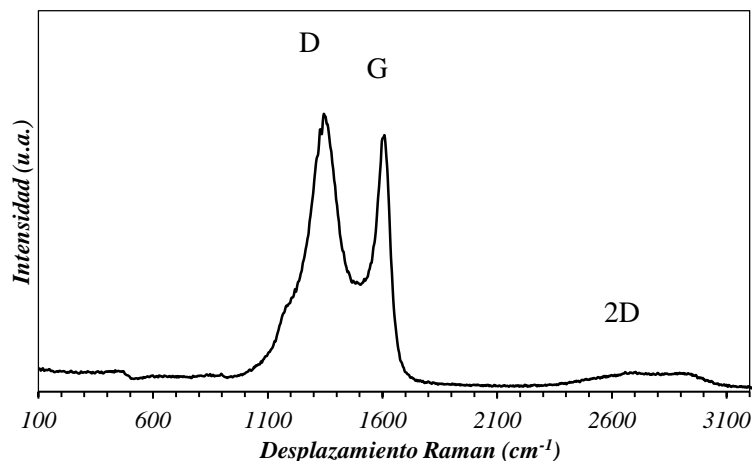


Figura 3.6.- Espectro Raman modelo correspondiente al soporte carbonoso preparado a partir de celulosa a 900°C.

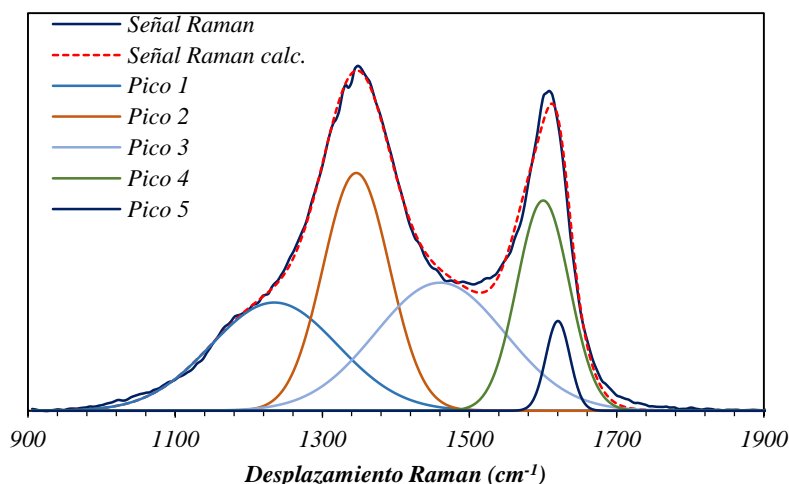


Figura 3.7.- Resultados de deconvolución en 5 picos realizado a las bandas situadas entre 900 y 1900 cm^{-1} de los espectros Raman.

Las bandas G y D requieren un análisis más profundo, ya que estas bandas son el resultado de la contribución de 5 señales diferentes. La deconvolución de estas bandas en los picos 1, 2, 3, 4 y 5 se muestra representada en la Figura 3.7. Las bandas D, centrada en 1350 cm^{-1} , corresponden a los picos 1, 2 y 3, mientras que la banda G corresponde a los picos 4 y 5 [11] [12]. Además de los defectos estructurales de borde correspondientes al pico 2, los picos 1, 3 y 5 también corresponden al efecto de defectos estructurales. Concretamente, el pico 1 se asocia con la presencia de carbono sp^3 , el pico 3 o pico-valle [13], corresponde al carbono sp^2 enlazado y el pico 5 se atribuye a la presencia de compuestos intercalados en las capas o de carbono oxidado [14].

A partir de las intensidades de las principales bandas (I_G , I_D y I_{2D}) se puede obtener información de diferentes parámetros como el grado de desorden (I_G/I_D), el tamaño de cristalita en dirección paralela a las capas gráficas (L_a), mostrado en la Figura 3.8, la fracción gráfica (X_G) o el número de capas gráficas (I_{2D}/I_G). Cuanto mayor es la relación I_G/I_D , menor cantidad de defectos estructurales presenta el material. Por otro lado, la relación I_{2D}/I_G es indicativa de la proporción grafeno a grafito la cual aumenta al disminuir el número de capas gráficas. En la Figura 3.9 se muestra el tipo de espectros obtenidos en función del número de capas. Así, en el caso del grafeno, esta relación de intensidades tiene un valor de 4, mientras que su valor desciende a 0,48 en el caso del grafito, pudiendo distinguir entre 1 capa (grafeno), 2, 3, 4 (grafeno de pocas capas, FLG) o 5 capas gráficas. A partir de 5 capas los espectros Raman son indistinguibles mediante esta técnica por lo que se le denomina grafito [15]. En este trabajo los espectros obtenidos muestran una banda 2D de muy baja intensidad, es decir, valores de I_{2D}/I_G prácticamente 0 puesto que la banda 2D está relacionada con el apilamiento de las capas de grafeno. Por tanto, se tiene que los soportes obtenidos son de carácter gráfico, lo que está en concordancia con los resultados de XRD. Por ello, en adelante, únicamente se mostrarán las bandas D y G de los espectros Raman.

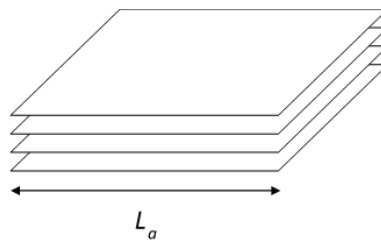


Figura 3.8.- Esquema de la estructura de grafito.

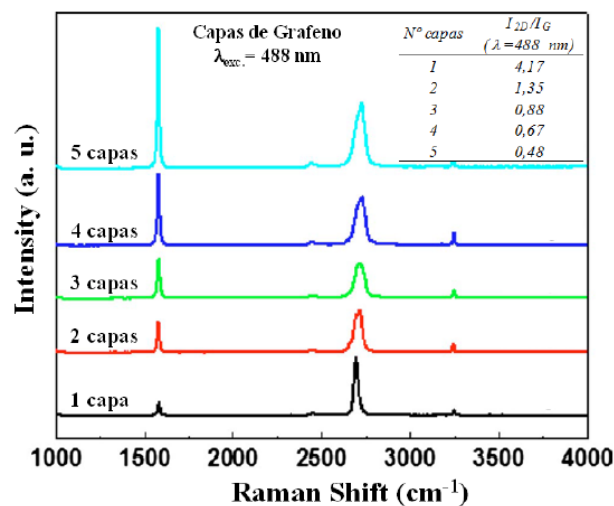


Figura 3.9.-Influencia del número de capas gráficas en los espectros Rama. Tabla: evolución de I_{2D}/I_G con el número de capas [16].

Por último, el parámetro L_a se obtiene a partir de la ecuación de Tuinstra y cols. [17]:

$$L_a(nm) = \frac{4,35}{R} \quad (\text{Ec. 3.1})$$

donde R es I_D/I_G . El tamaño de cristalita (L_a) es proporcional al grado de desorden. Por otro lado, este parámetro se relaciona con la fracción gráfica mediante la expresión:

$$X_G = \frac{I_G}{I_G+I_D} = \frac{1}{1+R} \quad (\text{Ec. 3.2})$$

En la Figura 3.10 se muestra los espectros Raman obtenidos para los diferentes soportes carbonosos sintetizados a 900 y 500 °C. Como ya se ha comentado anteriormente, únicamente se muestra el primer conjunto de picos ya que no presentan banda 2D debido a que tiene una estructura de grafito.

Los espectros obtenidos muestran una banda D de alta intensidad, indicativa de gran cantidad de defectos estructurales. La intensidad de esta banda es menor en los soportes sintetizados a 500 que a 900 °C, aumentando la cantidad de defectos al aumentar la temperatura de síntesis.

Para un análisis más profundo, en la Figura 3.11 se muestra la deconvolución de las bandas D y G para cada uno de los materiales obtenidos. El soporte CDC a 500 °C muestra una alta contribución del pico 1, correspondiente a la presencia de iones, y del pico 5, que indica que hay carbono oxidado intercalado entre las capas, producto de la baja temperatura de síntesis. Al aumentar la temperatura a 900 °C, aumentan los defectos estructurales causado por un aumento del carbono amorfo (pico 3). Por otro lado, disminuye el carbono oxidado debido a que a esta temperatura los grupos oxigenados se han reducido debido a la atmósfera reductora utilizada durante la síntesis.

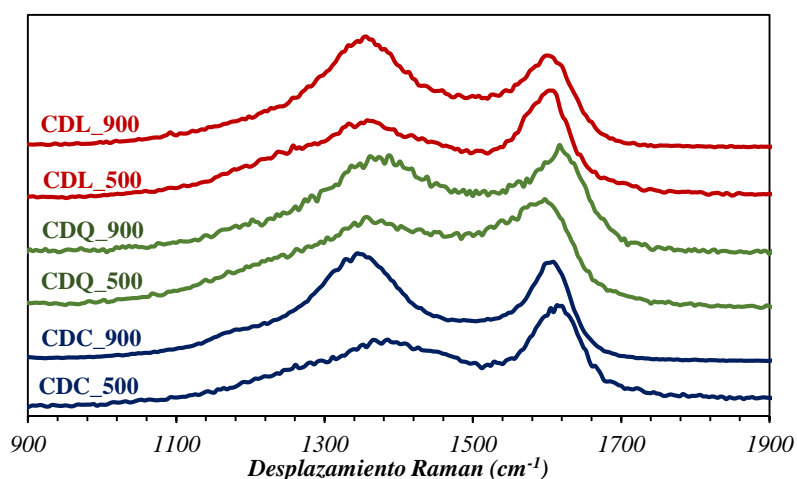


Figura 3.10.-Espectros Raman correspondientes a los soportes carbonosos obtenidos con distintos materiales lignocelulósicos: CDC, CDQ, CDL.

El CDQ sintetizado a 500 °C muestra un pico 1 de gran tamaño, que corresponde a la presencia de iones. Un aumento de la temperatura, produce una disminución de este pico y un aumento de los picos 2 y 3. La presencia de este tipo de defectos en este material, corresponden al N que proviene de los grupos amino del quitosano. Estas especies evolucionan durante la síntesis de forma que, a temperaturas bajas, el material final contiene parte del N en la estructura carbonosa. Al aumentar la temperatura, estas especies se reducen, por lo que el pico 1 disminuye [18].

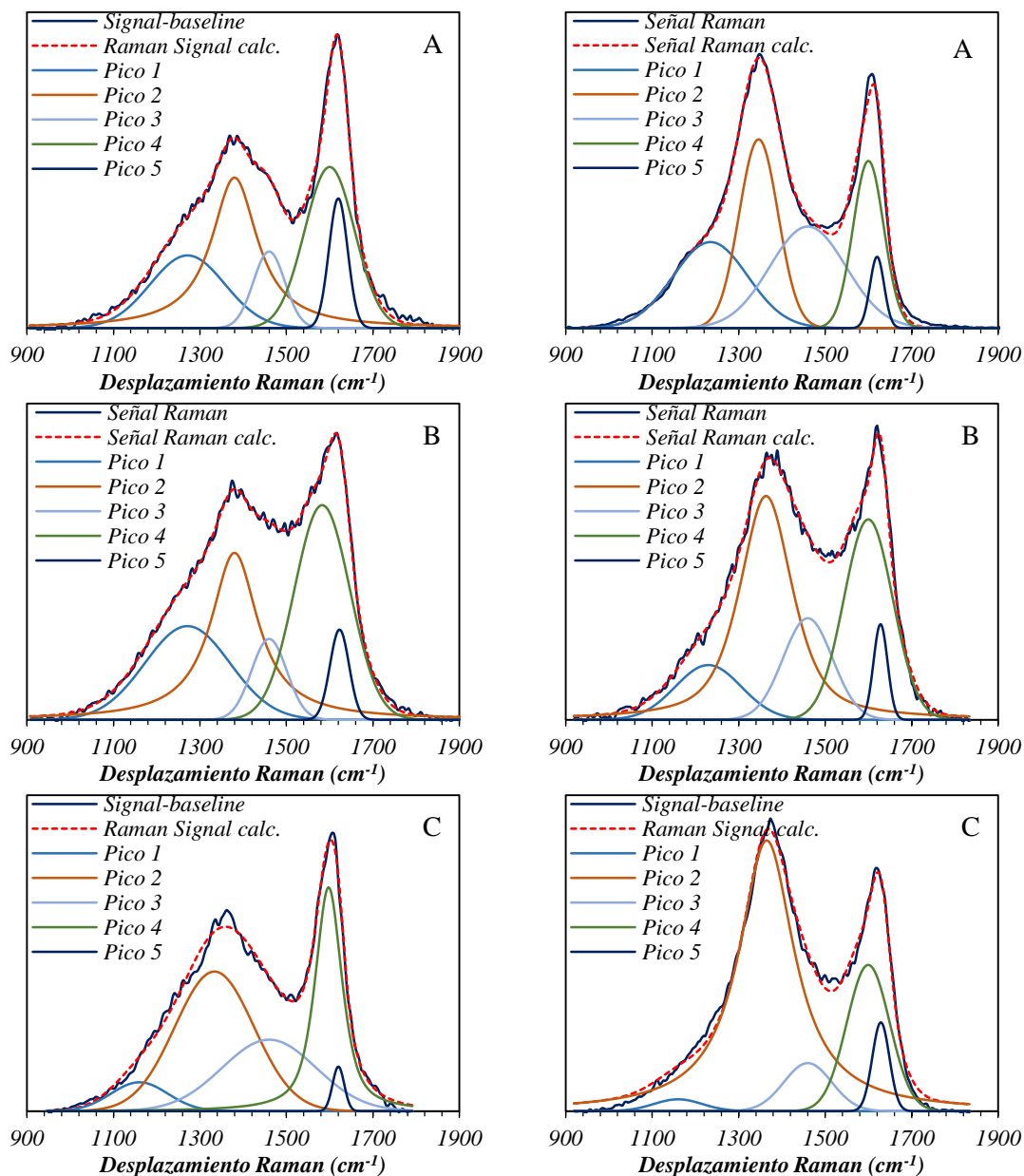


Figura 3.11.-Deconvolución de los espectros Raman obtenidos para los materiales carbonosos obtenidos: CDC (A), CDQ (B) y CDL (C) a 500 °C (izquierda) y a 900°C (derecha).

Tabla 3.3.- Resultados obtenidos de la deconvolución de los espectros Raman en 5 picos y la relación I_G/I_D , L_a y X_G obtenidas para cada soporte carbonoso obtenido de Celulosa (CDC), Quitosano (CDQ), lignina (CDL) a 500 y 900 °C.

Soporte		CDC		CDQ		CDL	
Pico	Temp. (°C)	500	900	500	900	500	900
1	Pos(cm ⁻¹)	1271	1238	1271	1230	1160	769
	σ (cm ⁻¹)	203	212	231	179	155	132
	Área	447074	22343	182558	3308	68052	4737
	% Área	19%	22%	22%	10%	6%	2%
2	Pos(cm ⁻¹)	1380	1348	1380	1364	1333	1365
	σ (cm ⁻¹)	129	102	132	144	215	155
	Área	867198	22795	273732	14120	454451	187560
	% Área	36%	22%	33%	44%	39%	68%
3	Pos(cm ⁻¹)	1460	1460	1460	1460	1460	1460
	σ (cm ⁻¹)	86	284	96	135	256	130
	Área	199532	39588	65611	4604	277867	19001
	% Área	8%	39%	8%	14%	24%	7%
4	Pos(cm ⁻¹)	1600	1600	1583	1600	1597	1600
	σ (cm ⁻¹)	136	70	151	133	74	117
	Área	664731	14283	273773	8962	331019	51743
	% Área	28%	14%	33%	28%	29%	19%
5	Pos(cm ⁻¹)	1620	1620	1623	1628	1620	1629
	σ (cm ⁻¹)	51	41	52	38	32	47
	Área	201557	3716	39566	1231	21480	12589
	% Área	8%	4%	5%	4%	2%	5%
I_G/I_D		1,53	0,92	1,53	1,08	1,38	0,84
L_a (nm)		6,65	4,02	6,65	4,71	6,01	3,64
X_G		0,60	0,48	0,60	0,52	0,58	0,46

x_C : Posición central del pico.

σ : Varianza del pico.

El CDL sintetizado a 500 °C muestra la presencia de gran cantidad de carbono amorfo, el cual disminuye al aumentar la temperatura de síntesis. Por otro lado, aumenta notablemente la cantidad de defectos de borde (pico 2) y la cantidad de compuestos intercalados entre las capas (el pico 5 aumenta al doble, aunque su contribución total es baja) debido a la contribución del Na y S que está presente en este material. Los resultados obtenidos de la deconvolución se expresan de manera porcentual en la Tabla 3.3. En esta Tabla se incluyen los resultados obtenidos de I_G/I_D , L_a y X_G para los distintos materiales. Se observa que la relación I_G/I_D disminuye al aumentar la temperatura en todos los casos, obteniéndose un valor máximo de 1,53 con el CDC y CDQ a 500

°C y un valor mínimo de 0,84 con el CDL a 900 °C. Estos valores indican que partiendo de lignina se obtiene un soporte carbonoso (CDL) con mayor cantidad de defectos estructurales debido a una estructura inicial más compleja. Por otro lado, el tamaño de cristalita y el grado de grafitización es similar para los soportes sintetizados a la misma temperatura. Así se obtiene un tamaño de cristalita en torno a 6 nm en los soportes sintetizados a 500 °C mientras que este valor disminuye hasta aproximadamente 4 nm a una temperatura de síntesis de 900 °C. En general, un aumento de la temperatura produce un mayor ordenamiento de las capas gráficas, lo que conlleva una mayor grafitización [19]. Sin embargo, los resultados obtenidos indican lo contrario, un aumento de la banda D y una disminución del tamaño de cristalita y del grado de grafitización. Estos resultados pueden ser el efecto producido por el aumento de la aromatización debido al crecimiento del cristal en dirección paralela a las capas de grafeno (L_a) [20].

3.1.6 Microscopía electrónica de barrido (SEM)

En la Figura 3.12 se muestran las imágenes SEM obtenidas de los soportes carbonosos sintetizados a 900 °C de las diferentes materias primas, celulosa, quitosano y lignina. Como se observa, los materiales presentan estructuras diferentes. El CDC presenta dos tipos de estructuras carbonosas. Se observa la estructura de carbón amorfo y de un carbón más ordenado. Sin embargo, el soporte CDQ muestra una estructura de bloques con partículas granuladas en su superficie. Estos pequeños prismas superficiales pueden ser el resultado de estructuras formadas por el nitrógeno proveniente del quitosano de partida. Además, a pesar de que en la superficie no se observa porosidad, ésta sí es apreciable en el interior de la partícula observado en el borde de la partícula. Por último, el soporte CDL presenta una estructura en forma de esferas no huecas con cierta porosidad en su interior, aunque también se observa la presencia de estructuras aciculares situadas en la superficie de las esferas formadas por especies de Na. Estas imágenes indican que la celulosa se descompone uniformemente mientras que la lignina y el quitosano, aunque presentan una distribución homogénea a gran escala, presenta cristales en la superficie.

Las estructuras observadas en las imágenes concuerdan con los resultados obtenidos por adsorción de N_2 y CO_2 , que indican que el CDC muestra una mayor superficie específica y volumen de poro. En cuanto al CDQ y CDL, se observa que el CDQ presenta poros de menor tamaño que el CDL y una estructura más densa por lo que el área superficial y el volumen de poro son menores.

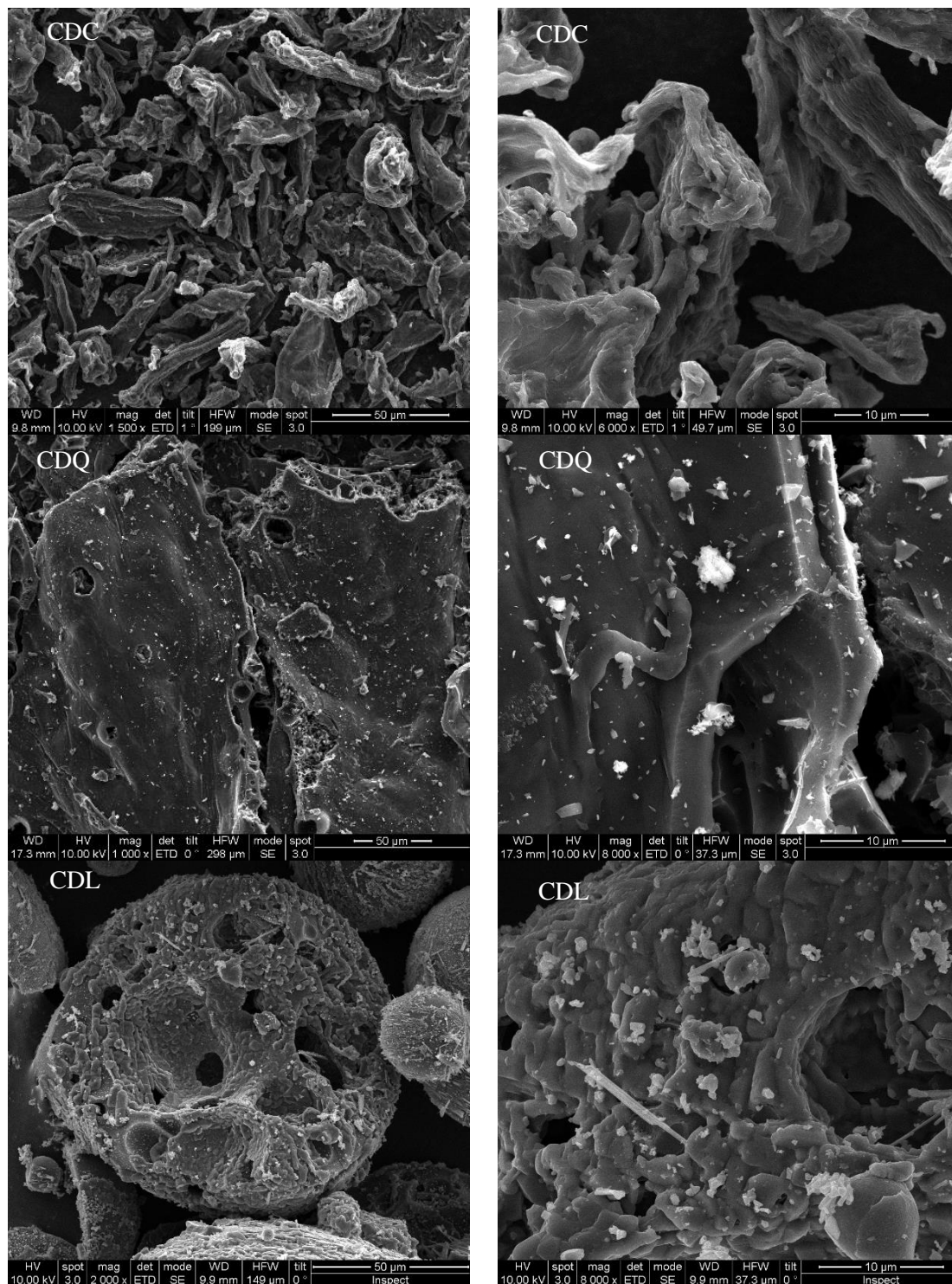


Figura 3.12.-Imágenes SEM realizadas al CDC, CDQ y CDL sintetizados a 900 °C.

En vista de los resultados obtenidos, el material carbonoso preparado a partir de celulosa (CDC) muestra una elevada área superficial, alcanzando un valor de $515 \text{ m}^2/\text{g}$, y un volumen de poro de $0,228 \text{ cm}^3/\text{g}$. Además, los materiales carbonosos preparados muestran una gran microporosidad superior al 83% en todos los casos. Los resultados de espectroscopía Raman y XRD indican que están formados por una estructura carbonosa de carácter amorfo con gran cantidad de defectos producidos por la presencia de iones, carbono amorfo y carbono oxidado.

En cuanto a la temperatura de síntesis, esta variable tiene gran influencia en las propiedades texturales, por lo que se estudiará con mayor detalle en el apartado siguiente.

3.2 ESTUDIO DE LA INFLUENCIA DE LA TEMPERATURA DE SÍNTESIS EN SOPORTES CDC Y CDC DOPADO CON NITRÓGENO

Como se ha comentado en el apartado anterior, la temperatura a la cual se lleva a cabo la descomposición térmica influye notablemente en las propiedades del soporte. Por ello, se ha realizado un estudio completo de la influencia de esta variable en el soporte obtenido. Para este estudio, se sintetizaron soportes carbonosos a partir de celulosa, ya que tal y como se ha visto en el apartado anterior, presenta mejores propiedades texturales que el quitosano y la lignina, sobre todo en lo que se refiere a área BET y volumen de poro. Las temperaturas estudiadas han sido 500, 600, 700 y 900 °C.

Además, se ha realizado un estudio de la influencia de la adición de urea a la celulosa para dopar el soporte carbonoso con N, al que se ha denominado CDC-N. El objetivo de añadir N en la estructura carbonosa, es que, de acuerdo a los estudios de Ma y cols. [21] el N introduce vacantes electrónicas lo que a priori favorecería la adsorción de CO₂ en el material debido a mejores interacciones electrostáticas entre el CO₂ y la red carbonosa. Para estudiar el efecto de la adición de N, se sintetizaron soportes CDC-N a 500 y 600 °C.

3.2.1 Termogravimetría en atmósfera oxidante (TGA-Aire)

Con el fin de conocer la composición y comportamiento de los soportes carbonosos, se realizaron análisis termogravimétricos de los soportes preparados a las distintas temperaturas con y sin urea en atmósfera oxidante, cuyos resultados se observan en la Figura 3.13.

Los soportes CDC, representados con línea continua, no se observa ninguna caída de peso hasta temperaturas superiores de 350 °C, lo que indica que no existe pérdida de agua a ninguna de las temperaturas de síntesis debido a que estos soportes tienen carácter hidrofóbico [5]. Sin embargo, pierden la totalidad de su peso debido a la combustión del carbono del que está compuesto, la cual tiene lugar entre 350 y 700 °C [22]. Como se observa, la temperatura a la que tiene lugar la combustión aumenta con la temperatura de síntesis. Así, la combustión del CDC preparado a 500 °C tiene lugar a 530 °C mientras que esta temperatura aumenta a 550, 585 y 640 °C con los soportes preparados a 600, 700 y 900 °C lo que indica que el CDC sintetizado a 900 °C es más resistente a la combustión. Esto es resultado del proceso de síntesis de las muestras mediante descomposición de la celulosa original, que sufre una despolimerización en la que el

bioplímero se descompone en moléculas más sencillas produciendo gases (de peso molecular más bajo) y bio-oil (de mayor peso molecular). Al aumentar la temperatura de síntesis, esta descomposición se produce en mayor medida lo que resulta en un residuo carbonoso en el que el carbono se encuentra más ordenado y, por tanto, más estable [7].

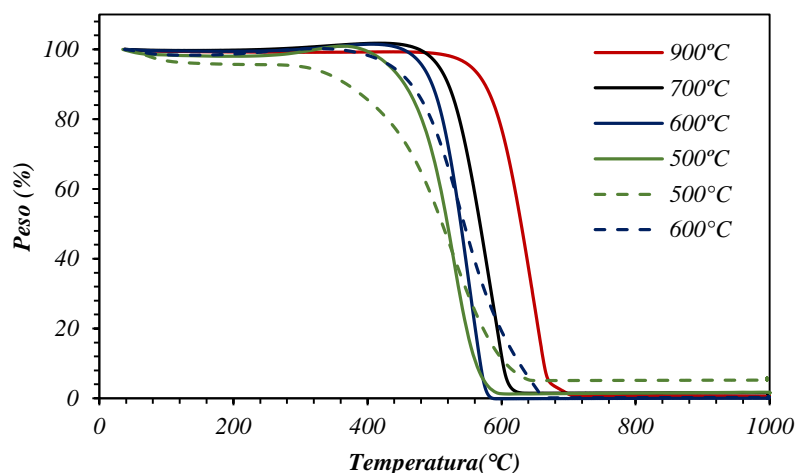


Figura 3.13.- TGA-Aire de los soportes CDC (línea continua) y CDC-N (línea discontinua) preparados a diferentes temperaturas.

Por otro lado, los soportes modificados con urea (CDC-N) también mostrados en la Figura 3.13 con línea discontinua sufren una ligera pérdida de peso a 75 °C que corresponde con una pérdida de agua de en torno al 4%. Esto indica que la adición de urea favorece la síntesis de un soporte más hidrofílico debido a que, la presencia de grupos N, aumenta la polaridad del material y por tanto su hidrofiliidad [23]. A mayores temperaturas se produce una gran pérdida de peso, del 91%, correspondiente a la combustión del soporte que tiene lugar entre 273 y 686 °C. Concretamente, la combustión del soporte CDC-N sintetizado a 500 °C tiene lugar a 517 °C mientras que la combustión del sintetizado a 600 °C se produce a una temperatura algo mayor, de 543 °C. Estos datos indican que los soportes CDC-N siguen la misma tendencia observada en el caso de los CDC.

Comparando los soportes sintetizados a 500 y 600 °C con y sin N, se observa que la combustión de ambos soportes tiene lugar a temperaturas muy similares, aunque para los soportes CDC-N, las temperaturas son ligeramente más bajas. Además, la velocidad de la combustión es menor en el caso de los soportes CDC-N, por lo que estos se queman en un rango de temperaturas más amplio (entre 350-700 °C para los CDC y entre 286-686 °C para los CDC-N). Esto es debido a que, aunque la presencia de grupos nitrogenados puede producir la combustión del material a temperaturas menores, también pueden haberse formado especies C_3N_4 cuya descomposición tiene lugar a temperaturas algo más elevadas [24]. Por todo ello, se concluye que la adición de urea como precursor de N, produce un soporte más reactivo e hidrofílico ya que contiene N que

puede estar en distintas configuraciones, como se verá más adelante en el apartado 3.2.6.

3.2.2 Adsorción de N₂

En la Figura 3.14 se muestran las isothermas de adsorción de N₂ obtenidas para cada uno de los soportes CDC (líneas continuas) y CDC-N (líneas discontinuas) preparados a distintas temperaturas de síntesis. Los resultados obtenidos se han tabulado en la Tabla 3.4.

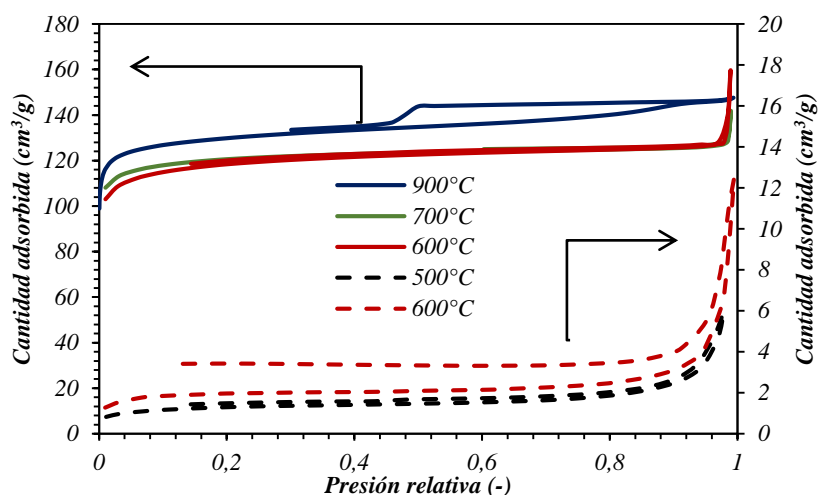


Figura 3.14.-Isothermas de adsorción de N₂ obtenidas de los soportes CDC (líneas continuas) y CDC-N (líneas discontinuas). Influencia de la temperatura de síntesis.

Las isothermas de los soportes CDC obtenidos a 600 y 700 °C corresponden a isothermas de tipo I, correspondientes a materiales no porosos, mientras que, a 900 °C, como ya hemos visto en el apartado 3.1.2, se obtiene una isoterma de tipo IV. La forma de estas isothermas es muy similar a las obtenidas en el apartado anterior, y corresponden a materiales microporosos con estructura laminada propia de los materiales carbonosos, como carbones activados. Por otro lado, se observa que el volumen de poro de las muestras CDC sintetizadas a 600 y 700 es similar y menor que el de la muestra CDC a 900 °C. En cuanto a la superficie específica, ésta aumenta con la temperatura de síntesis debido a una mayor descomposición de la celulosa, que produce una apertura de los poros aumentando el volumen de poro y disminuyendo el porcentaje de microporos, tal como se puede comprobar en los datos que se recogen en la Tabla 3.4.

Por otro lado, los soportes dopados con N (líneas discontinuas), muestran el mismo tipo de isothermas que los soportes CDC sintetizados a 600 °C, es decir, isothermas tipo I. Sin embargo, estos materiales presentan un área específica y volumen de poro mucho menores que el soporte derivado de celulosa sin dopar. A pesar de ello, muestran la misma tendencia que en el caso anterior, es decir, un aumento de la temperatura de descomposición térmica produce un aumento de la superficie específica y del volumen de poro, al contrario que el porcentaje de microporos, el

cual disminuye (ver Tabla 3.4).

En la Tabla 3.4 se muestran los valores obtenidos de área superficial, volumen de poro y porcentaje de microporos obtenidos de los diferentes soportes. Así, los valores confirman que, al aumentar la temperatura de descomposición, el área superficial aumenta tanto en los soportes CDC como en los CDC-N. El volumen de poro sigue esta misma tendencia, aunque este aumento es más moderado. Así, el CDC obtenido a 900 °C tiene un área de 515 m²/g y este valor disminuye a 482 y 462 m²/g para los soportes obtenidos a 700 y 600 °C, respectivamente. El volumen de poro obtenido es de 0,228 cm³/g con el soporte sintetizado a 900 °C mientras que a temperaturas de 700 y 600 °C este volumen disminuye ligeramente hasta 0,219 y 0,209 cm³/g. A pesar de ello, estos soportes sin N dopado muestran una gran microporosidad, por encima del 84%. Por otro lado, los CDC-N tienen una superficie muy baja, de tan solo 7 y 4 m²/g a 600 y 500 °C, respectivamente.

Tabla 3.4.- Superficie específica, volumen de poro y porcentaje de microporos calculados a partir de las isotermas de N₂ anteriores.

<i>Suporte</i>	<i>Temp. de síntesis (°C)</i>	<i>S_{BET} (m²/g)</i>	<i>Vol. Poro (cm³/g)</i>	<i>Porcentaje vol. Microporos (%)</i>
<i>CDC</i>	<i>900</i>	<i>515</i>	<i>0,228</i>	<i>84</i>
	<i>700</i>	<i>482</i>	<i>0,219</i>	<i>87</i>
	<i>600</i>	<i>462</i>	<i>0,209</i>	<i>90</i>
<i>CDC-N</i>	<i>600</i>	<i>7</i>	<i>0,019</i>	<i>17</i>
	<i>500</i>	<i>4</i>	<i>0,009</i>	<i>22</i>

Por otro lado, los soportes dopados con N muestran un porcentaje de microporos muy bajo para este tipo de materiales, por lo que en el siguiente apartado se muestran las isotermas de adsorción de CO₂ con las que obtener más información debido a la baja microporosidad de las muestras dopadas con N, se decidió estudiarlas en mayor profundidad mediante la adsorción de CO₂.

3.2.3 Adsorción de CO₂

En la Figura 3.15 se muestran las isotermas de CO₂ obtenidas de los soportes sintetizados a las diferentes temperaturas. Como se observa, el volumen de microporos aumenta al aumentar la temperatura a la que se lleva a cabo la descomposición térmica, lo que está en concordancia con los resultados obtenidos de las isotermas adsorción de N₂ (Tabla 3.4). Sin embargo, los resultados de adsorción de CO₂ no indican tantas diferencias entre los soportes CDC y CDC-N como las que se obtienen por adsorción de N₂. A pesar de ello, los soportes CDC-N muestra un volumen de

microporos menor que los CDC.

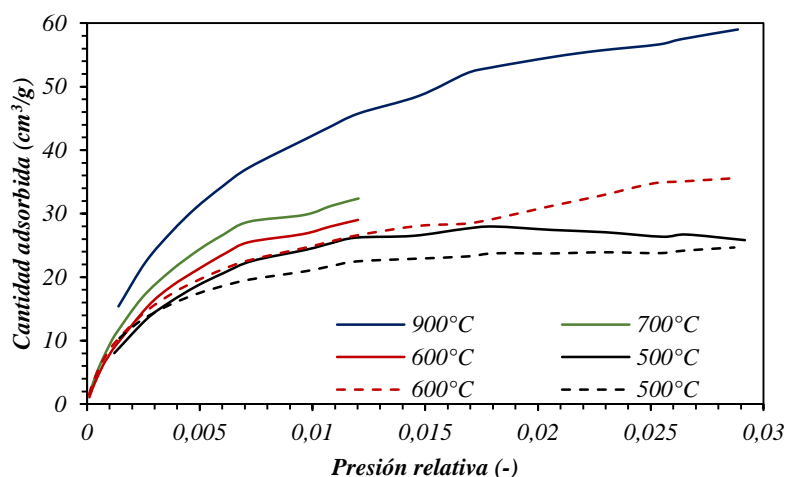


Figura 3.15.- Isotermas de adsorción de CO₂ de los soportes CDC (líneas continuas) y CDC-N (líneas discontinuas). Influencia de la temperatura de descomposición térmica.

En la Tabla 3.5 se muestran los valores obtenidos de volumen de microporos y diámetro medio de poro a partir de las isotermas de adsorción de CO₂. Así, el soporte CDC obtenido a 500 °C muestra un volumen de 0,141 cm³/g y este valor aumenta hasta 0,181, 0,195 y 0,211 cm³/g en los soportes obtenidos a 600, 700 y 900 °C, respectivamente. Esto es debido a un aumento del diámetro medio de poro de estos soportes, el cual aumenta linealmente ($R^2=0,99$) con la temperatura, aunque su incremento es muy pequeño. Este diámetro muestra valores en torno a los 5,0 Å, obtenido con el soporte sintetizado a 500 °C, que aumenta hasta 5,7 Å a 900 °C.

En cuanto a los soportes dopados con N (CDC-N), siguen la misma tendencia que en las muestras sin dopar, aunque, en este caso, el aumento del diámetro medio de poro es más relevante. El diámetro aumenta de 5,0 a 5,7 Å con un incremento de temperatura de tan solo 100 °C (de 500 a 600 °C). Esto es el resultado de la apertura de los poros producido por el aumento de la temperatura de descomposición que, además, esta favorecida por la presencia de la urea; tal y como observaron Chen y cols. [25] la urea se descompone y forma grupos nitrogenados que reaccionan con los grupos oxigenados de la celulosa, lo que produce la apertura de los poros.

Por otro lado, los soportes CDC obtenidos en este trabajo muestran un volumen de microporos mayor que los soportes CDC-N. Pero si comparamos los resultados obtenidos con las muestras dopadas y sin dopar para cada temperatura, podemos comprobar que a 500 °C se obtiene el mismo diámetro medio (5,7 Å) mientras que, a 600 °C, el soporte CDC-N muestra un diámetro medio de poro mayor, similar al CDC sintetizado a una temperatura mucho más elevada (900 °C). Hay estudios que indican que los materiales carbonosos dopados con N muestran un área y volumen de poro mayores [26] debido a que los grupos nitrogenados producidos en la descomposición de

la urea se anclan a la superficie del carbón. Sin embargo, a bajas temperaturas de síntesis (500, 600 °C) como en este estudio, estas especies se anclan con mayor facilidad al borde de las capas gráficas, por lo que pueden bloquear parcialmente los microporos [27], lo que resulta en una disminución del área y la porosidad.

Tabla 3.5.- Volumen de microporos, superficie de microporos calculado mediante el método DR y diámetro medio de poro calculado mediante el método HK a partir de las isotermas anteriores.

<i>Soporte</i>	<i>Temp. de síntesis</i>	<i>Vol. microporos (cm³/g)</i>	<i>S_{microporos} (m²/g)</i>	<i>dp (Å)</i>
<i>CDC</i>	<i>900</i>	<i>0,211</i>	<i>634</i>	<i>11,4</i>
	<i>700</i>	<i>0,195</i>	<i>583</i>	<i>10,8</i>
	<i>600</i>	<i>0,181</i>	<i>542</i>	<i>10,4</i>
	<i>500</i>	<i>0,141</i>	<i>423</i>	<i>9,9</i>
<i>CDC-N</i>	<i>600</i>	<i>0,132</i>	<i>395</i>	<i>11,4</i>
	<i>500</i>	<i>0,081</i>	<i>262</i>	<i>10,0</i>

3.2.4 Difracción de rayos X (XRD)

En la Figura 3.16 se muestran los espectros XRD obtenidos para los soportes carbonosos CDC y CDC-N preparados a distintas temperaturas de síntesis. Se observan los picos correspondientes a los planos (002) y (100) del carbono (patrón con difracción de referencia 00-001-0646) situados en la posición 2θ igual a 25° y 44°. El plano (002) está relacionado con el apilamiento de las capas gráficas mientras que el plano (100) es característico del carbón turbostrático [28]. Los soportes CDC sintetizados a temperaturas mayores a 600 °C muestran resultados de XRD similares entre sí. La cristalinidad del material (pico del plano (002)) aumenta con la temperatura de síntesis. Sin embargo, como ya se comentó en el apartado 3.1.4, a 500 °C, el pico situado a 25° es más estrecho de lo esperado y, además, muestra un pico más estrecho a 44° que corresponde a la presencia de estructuras cúbicas más cristalinas. Esto es debido a que a bajas temperaturas se forma un carbón muy desordenado, lo que da lugar a una estructura heterogénea que presenta estructuras amorfas y cristalinas [10]. En general, al aumentar la temperatura de síntesis se produce un ordenamiento de las capas gráficas lo que conduce a la obtención de estructuras únicamente gráficas.

Los espectros de difracción de rayos X de las muestras dopadas con N, apenas presentan diferencias entre sí. Estos soportes también muestran una estructura carbonosa de tipo grafito. La principal diferencia con los soportes sin dopar es el pico situado a 25°, el cual es mucho más intenso que en el caso del CDC sin dopar. Esto puede ser debido a la presencia de especies nitrogenadas, como C₃N₄, las cuales presentan un patrón muy similar al carbono gráfico y son más cristalinas [29]. El aumento de la intensidad de este pico, indicando un mayor apilamiento

de las capas grafénicas, también puede deberse al efecto de la adición de grupos nitrogenados, que producen una mayor atracción entre las capas de grafeno [30].

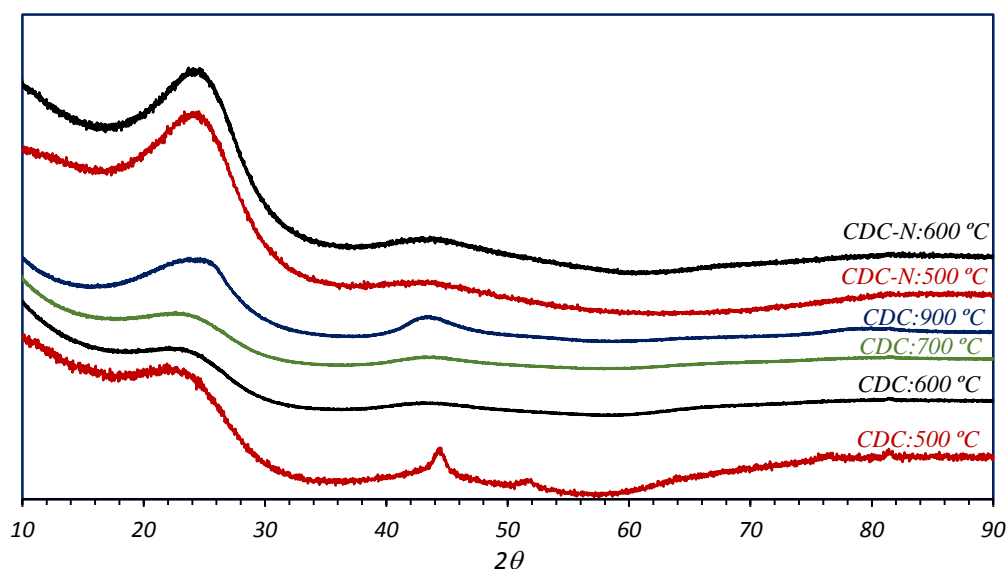


Figura 3.16.- Resultados XRD obtenidos de los soportes CDC y CDC-N. Influencia de la temperatura de descomposición térmica.

3.2.5 Espectroscopía Raman

En la Figura 3.17 se muestran los espectros Raman para cada uno de los soportes preparados (CDC y CDC-N) a diferentes temperaturas de descomposición. Se observa que al aumentar la temperatura de síntesis aumenta la intensidad de la señal a 1350 cm^{-1} , lo que indica mayor cantidad de defectos estructurales. Además, la intensidad de la señal a 1580 cm^{-1} disminuye ligeramente, lo que sugiere un aumento de la grafitización. Estas bandas se han deconvolucionado en 5 señales de igual manera que se describe en el apartado 3.1.5.

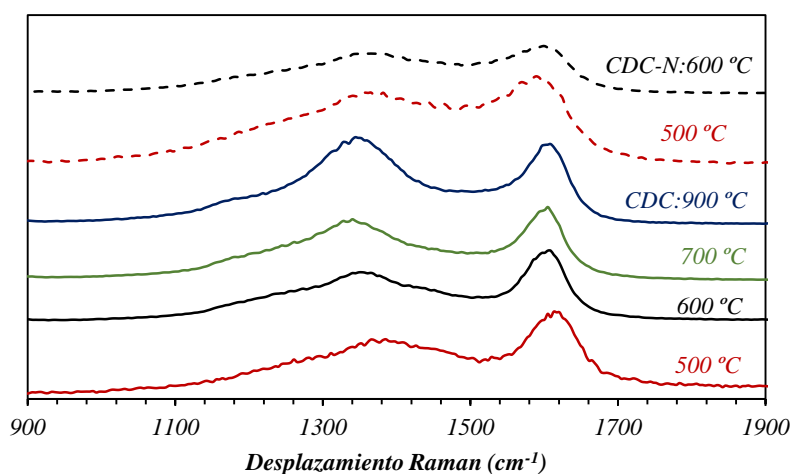


Figura 3.17.-Espectros Raman obtenidos de los soportes carbonosos preparados a partir de

celulosa sin dopar y dopado con N. Influencia de la temperatura de descomposición térmica.

Los espectros deconvolucionados y los resultados obtenidos se muestran en la Figura 3.18 y en la Tabla 3.6. Estos resultados confirman que el aumento de la temperatura de síntesis produce un incremento del pico 2, que produce una disminución de la relación de intensidades I_G/I_D de 1,53 a 0,92 en el caso del CDC, lo que indica un claro aumento de los defectos estructurales. Además, la banda asociada al carbono amorfo también aumenta en el mismo sentido, sobre todo con un aumento de la temperatura de 500 a 600 °C. Por otro lado, la disminución del pico 5 indica la disminución de carbono oxidado, debido a que al aumentar la temperatura de síntesis, se produce una mayor reducción de los grupos oxigenados presentes en la celulosa. Además, se esperaría que un aumento en la temperatura también resultara en un mayor ordenamiento de la estructura de carbono, por lo que cabría esperar un aumento de L_a y X_G . Sin embargo, estos parámetros disminuyen. Según Ferrari y cols. [31] al aumentar la temperatura, aumenta el apilamiento de las capas grafénicas, concretamente de las estructuras aromáticas apiladas en dirección perpendicular [20] lo que produce un aumento de la vibración a 1350 cm^{-1} , y explicaría los resultados obtenidos.

En cuanto a los CDC-N, se observa un claro aumento de la banda D, lo que indica una gran cantidad de defectos estructurales con respecto a los soportes CDC. Este aumento se debe a la presencia de nitrógeno en la estructura carbonosa, lo que introduce vacantes que producen un aumento de la banda D que aparece a 1350 cm^{-1} . Esta banda disminuye al aumentar la temperatura de síntesis de 500 a 600 °C debido a que, al haber menos grupos oxigenados que reaccionan con los grupos nitrogenados procedentes de la descomposición de la urea, el nitrógeno presente en el material final es menor [25].

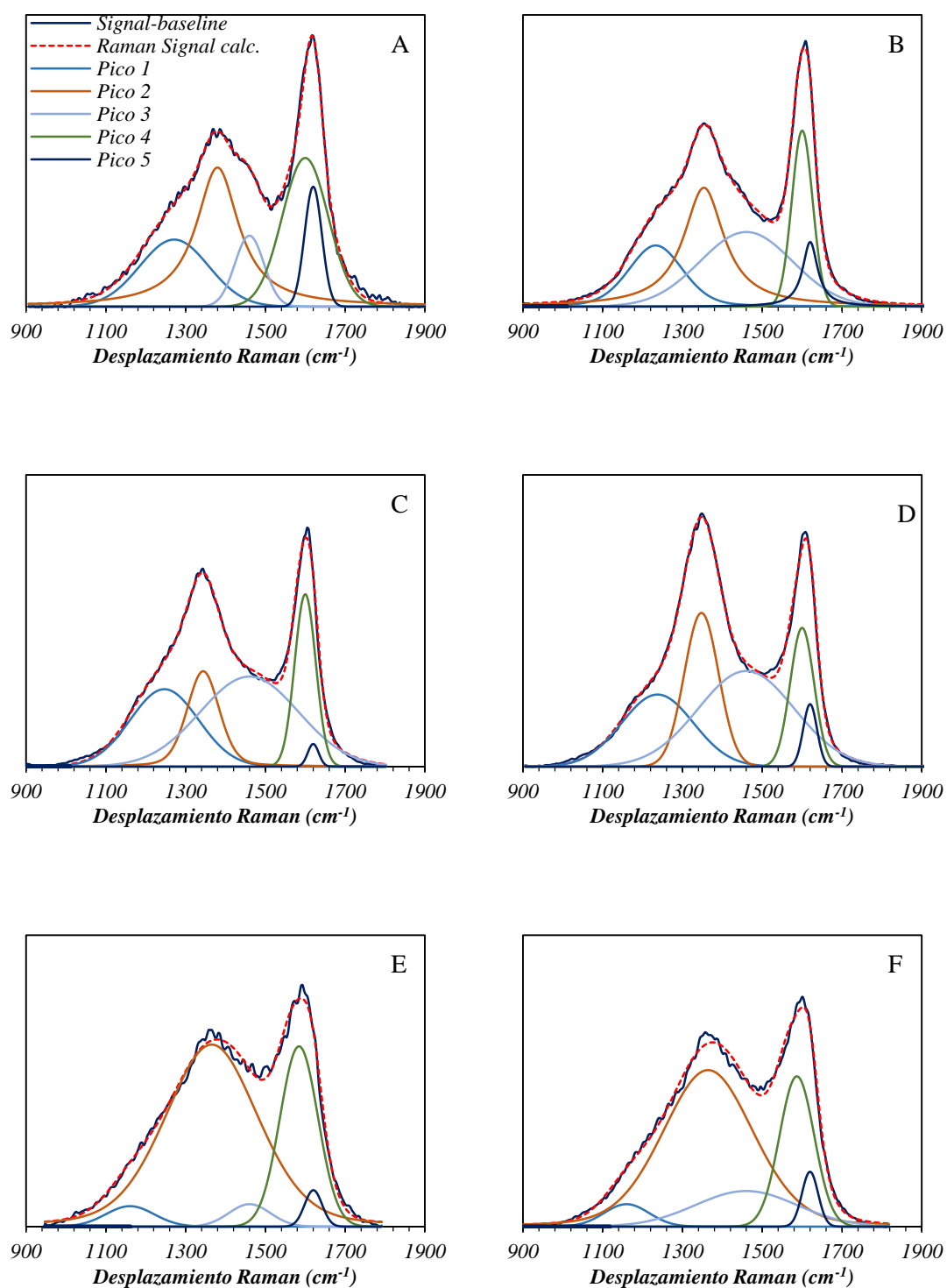


Figura 3.18.-Deconvolución de los espectros Raman obtenidos para los materiales carbonosos obtenidos: CDC, CDQ y CDLa 500 °C (izquierda, A, C y E, respectivamente) y a 900°C (derecha, B, D y F).

Tabla 3.6.- Resultados obtenidos de la deconvolución de los espectros Raman en 5 picos y la relación I_G/I_D , L_a y X_G obtenidas para cada soporte carbonoso preparado a partir de celulosa sin dopar y dopado con N. Influencia de la temperatura de descomposición térmica.

Pico	Temp. (°C)	CDC				CDC-N	
		500	600	700	900	500	600
1	Pos(cm^{-1})	1271	1233	1247	1235	1160	1160
	σ (cm^{-1})	203	160	201	203	143	133
	Área	447074	236338	397770	23494	64414	27397
	% Área	19%	16%	25%	23%	3%	4%
2	Pos(cm^{-1})	1380	1354	1344	1346	1365	1364
	σ (cm^{-1})	129	122	95	106	276	269
	Área	867198	469769	259343	27034	1234878	418974
	% Área	36%	32%	16%	27%	67%	59%
3	Pos(cm^{-1})	1460	1460	1460	1460	1460	1460
	σ (cm^{-1})	86	273	291	207	122	300
	Área	199532	446170	670460	28435	60057	97375
	% Área	8%	30%	41%	28%	3%	14%
4	Pos(cm^{-1})	1600	1600	1600	1600	1584	1587
	σ (cm^{-1})	136	61	62	84	112	103
	Área	664731	236322	274013	18828	443330	140822
	% Área	28%	16%	17%	19%	24%	20%
5	Pos(cm^{-1})	1620	1620	1620	1620	1620	1620
	σ (cm^{-1})	51	46	33	38	52	48
	Área	201557	94928	18874	3690	41304	23939
	% Área	8%	6%	1%	4%	2%	3%
	I_G/I_D	1,53	1,45	1,18	0,92	1,23	1,17
	L_a (nm)	6,65	6,32	5,13	4,02	5,35	5,08
	X_G	0,60	0,59	0,55	0,48	0,55	0,54

x_C : Posición central del pico.

σ : Varianza del pico.

3.2.6 Espectroscopía fotoelectrónica de Rayos X (XPS)

Durante la síntesis, la descomposición térmica de la celulosa no es completa, por lo que contiene restos de los grupos funcionales de la celulosa original o derivados del proceso de síntesis. Para conocer la naturaleza de estos grupos, se obtuvieron los espectros de XPS, a partir de los cuales se analizó la composición superficial de estos materiales.

En la Figura 3.19 se muestran un ejemplo de los espectros de XPS del carbono (nivel 1s) y del

N (nivel 2p) correspondientes al CDC-N sintetizado a 600 °C. El carbono se puede deconvolucionar en varios picos centrados a 284,3, 287,9, y 289,2 eV que corresponden a la hibridación sp^2 y sp^3 del carbono y a los enlaces C-N y C-O [32]. Por otro lado, el espectro del nitrógeno se puede deconvolucionar en 3 picos centrados en 298,2, 400,0 y 401,7 eV correspondientes al N piridínico, pirrónico y cuaternario, respectivamente [25] y, a una energía de enlace mayor de 403,2 el N oxidado. En la Figura 3.20 se muestran las posibles disposiciones que puede presentar el N en la capa de grafeno.

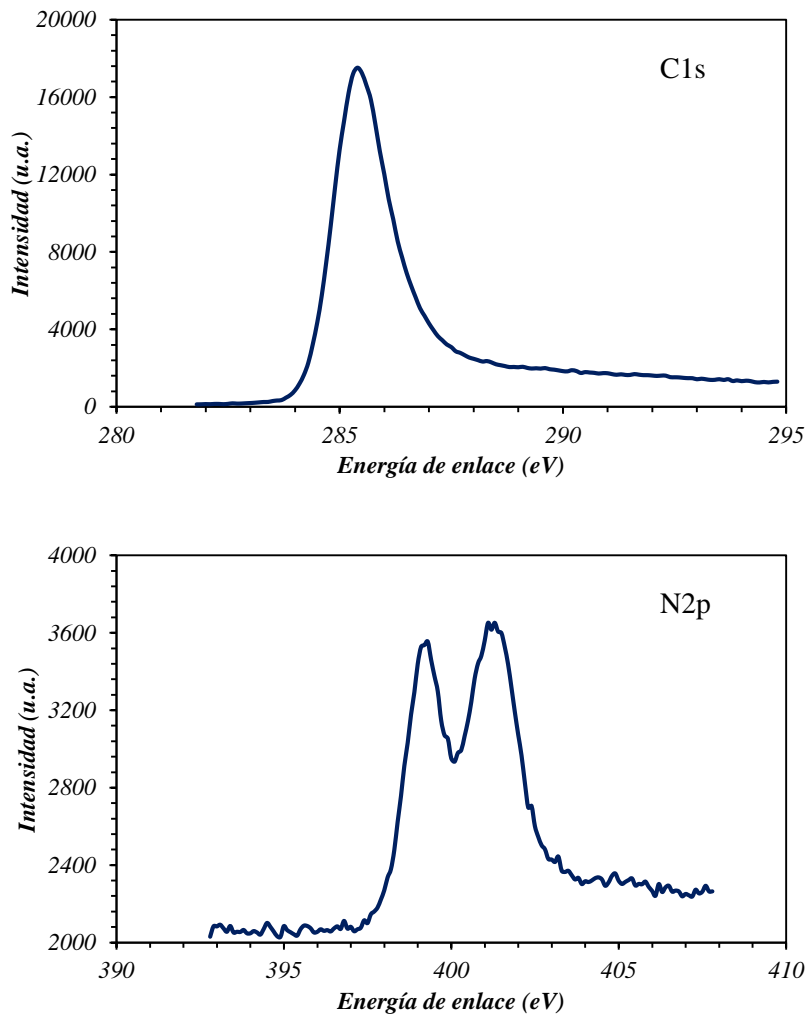


Figura 3.19.- Espectros XPS del C y el N obtenidos para el CDC-N sintetizado a 600 °C.

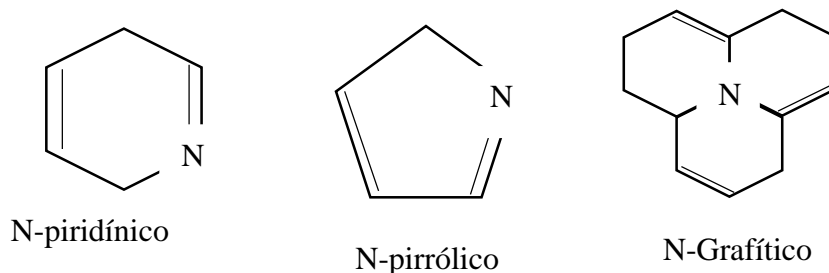


Figura 3.20.- Diferentes configuraciones de los átomos de N en una capa de grafeno.

Los porcentajes atómicos obtenidos de cada elemento en los soportes sintetizados se muestran en la Tabla 3.7 aparecen. En los soportes de CDC, únicamente se observa la presencia de carbono y oxígeno superficial. Además, los resultados indican que un aumento de la temperatura de descomposición resulta en una relación O/C menor. Esto se debe a que, a mayores temperaturas, la descomposición de la celulosa es mayor, por lo que el oxígeno presente en la celulosa original se elimina durante el proceso debido a las altas temperaturas [25]. Así, a 900 °C, se obtiene un carbón más “puro” (con mayor cantidad de carbono), alcanzando el 90%. A pesar de ello, todos los materiales presentan un alto contenido en carbono con un valor mínimo del 92,5% que indica que la descomposición de la celulosa se ha producido en gran medida en todos los casos.

Por otro lado, en esta misma tabla, también se muestran los porcentajes atómicos para el caso de los soportes dopados con N. Estos resultados indican que, al igual que en el caso anterior, un aumento de la temperatura produce un aumento en el porcentaje de carbón mientras que disminuyen el oxígeno y el nitrógeno. En este caso, se produce tanto la descomposición de la celulosa como de la urea, lo que implica la reacción de grupos oxigenados y nitrogenados. La urea se descompone en NH₃ y ácido ciánico (HNCO), los cuales reaccionan con los grupos oxigenados del carbón. Al aumentar la temperatura, disminuye la cantidad de grupos oxigenados para reaccionar con los grupos nitrogenados, por lo que el nitrógeno presente en el material final es menor [33], [34].

Tabla 3.7.- Porcentajes atómicos obtenidos a partir de los resultados de XPS realizados a los materiales de CDC. Influencia de la temperatura de descomposición térmica.

<i>Soporte</i>	<i>Temp. síntesis (°C)</i>	<i>C 1s</i>	<i>O 1s</i>	<i>N 2p</i>	<i>O/C</i>
CDC	500	92,5	7,5	0,0	0,081
	600	97,1	2,9	0,0	0,030
	700	97,8	2,2	0,0	0,023
	900	98,0	2,0	0,0	0,020
CDC-N	500	86,5	5,1	8,3	0,059
	600	88,9	4,2	6,9	0,046

En el caso de los soportes CDC-N, también resulta interesante conocer la configuración que

presenta el N. Por ello, en la Tabla 3.8 se muestra el porcentaje correspondiente a cada tipo de N presente en la superficie de los soportes dopados con N, cuyas posibles configuraciones en la estructura carbonosa se han mostrado en la Figura 3.20. Así, se observa que mayoritariamente se obtiene N de tipo pirrólico en ambos soportes, con un porcentaje mayor al 53%, seguido por el N piridínico y en menor medida el grafitico. Con un aumento de la temperatura de síntesis de 500 a 600 °C, el N pirrólico disminuye ya que evoluciona a N piridínico debido a que es más estable [35]. A su vez, parte del N piridínico reacciona a N cuaternario mediante reacciones de polimerización [25]. Por tanto, un aumento de la temperatura a 600 °C produce un aumento del N-piridínico y grafitico mientras que el N-pirrólico disminuye. Esto puede disminuir su conductividad ya que esta propiciada por la presencia de N-pirrólico [26]

Tabla 3.8.- Porcentajes atómicos obtenidos a partir de los resultados de XPS realizados a los soportes CDC y CDC-N. Influencia de la temperatura de descomposición térmica.

<i>Soporte</i>	<i>Temp. síntesis (°C)</i>	<i>% pirrólico</i>	<i>% piridínico</i>	<i>% grafitico</i>	<i>N-óxido</i>
<i>CDC-N</i>	<i>500</i>	<i>37,5</i>	<i>38,5</i>	<i>19,0</i>	<i>5,0</i>
	<i>600</i>	<i>23,3</i>	<i>41,6</i>	<i>29,0</i>	<i>6,1</i>

3.2.7 Microscopía electrónica de barrido (SEM)

En la Figura 3.21 se muestran las imágenes SEM de los soportes obtenidos a partir de celulosa dopada con N y sin dopar, a las diferentes temperaturas estudiadas en cada caso. Los soportes CDC muestran macroscópicamente diferencias en su estructura en función de la temperatura de síntesis. A 500 °C, el soporte CDC muestra estructuras alargadas con una disposición laminada, tal como indicaron las isotermas de adsorción de N₂ (ver Figura 3.14). Esta superficie es rugosa sin partículas en la superficie. Sin embargo, con un aumento de la temperatura a 600 °C, además se observan estructuras en forma de hilos. El soporte CDC sintetizado a 700 °C muestra las mismas estructuras que el soporte obtenido a 600 °C aunque en este caso las partículas rugosas parecen más compactas. Por último, a 900 °C se obtiene una estructura más homogénea, de forma que las dos estructuras que aparecen muy bien diferenciadas en los soportes sintetizados a 600 y 700 °C, a 900 °C, forman una estructura intermedia entre ambas debido a la repolimerización que tiene lugar a elevadas temperaturas [36].

Por otro lado, los soportes CDC-N muestran pequeños cristales en la superficie del carbón, producto de la reacción entre la urea y la superficie carbonosa. Como ya se ha comentado, la descomposición térmica de la urea produce NH₃ y ácido ciánico (HNCO), entre otros, que reaccionan con los grupos oxigenados presentes en la celulosa formando esas estructuras. Al aumentar la temperatura, disminuye la cantidad de grupos oxigenados para reaccionar con los

grupos nitrogenados por lo que disminuye la formación de estas partículas [33], [34]. También se observa que la impregnación de la celulosa con urea produce un soporte carbonoso más denso. Este resultado también fue observado por Nils y cols. [37], quienes reforzaron fibras de pulpa comerciales mediante tratamiento con una disolución de NaOH/urea.

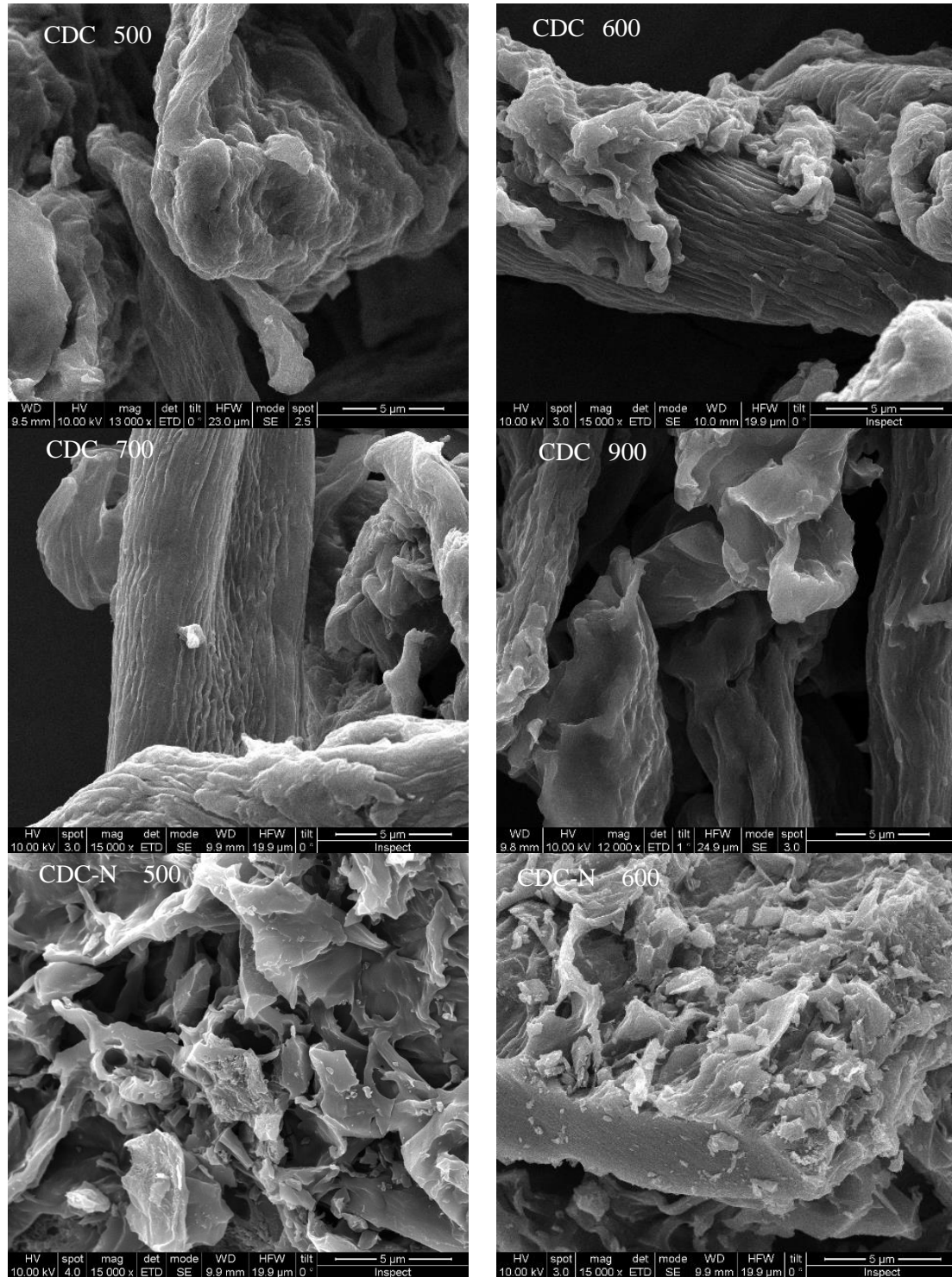


Figura 3.21.-Imágenes SEM realizadas a los CDC y CDC-N a diferentes temperaturas de síntesis. Escala de 5µm

En resumen, la temperatura de síntesis influye notablemente en las propiedades de los soportes

carbonosos. Un aumento de la temperatura favorece una mayor descomposición del material de partida que resulta en un aumento del área superficial y del volumen de poros debido a una apertura de los poros. También se obtiene una estructura más cristalina con menor cantidad de defectos debido al ordenamiento de las capas gráficas favorecido a altas temperaturas.

Los materiales carbonosos dopados con urea muestran una estructura más cristalina debido a la formación de nitruro de carbono. La presencia de N en la estructura introduce vacantes electrónicas que producen un aumento de la cantidad de defectos estructurales con respecto al material carbonoso sin dopar. Los resultados obtenidos del análisis superficial (XPS) confirman la presencia de N, la cual disminuye con un aumento de la temperatura. Esto es debido a que un aumento de la temperatura disminuye los grupos oxigenados disponibles para reaccionar con los grupos nitrogenados provenientes de la urea por lo que el porcentaje de N en el material final disminuye. El N obtenido es principalmente de tipo pirrólico y piridínico aunque ambos evolucionan a N-cuaternario con un aumento de la temperatura de síntesis.

3.3 ESTUDIO DE LA INFLUENCIA DE LA ATMÓSFERA DE REACCIÓN EN LA DESCOMPOSICIÓN TÉRMICA DE LA CELULOSA.

En este apartado se realiza un estudio de la influencia de la atmósfera de descomposición en la velocidad de reacción y las propiedades de los materiales carbonosos obtenidos. Concretamente, se eligió la celulosa como material de partida debido a las excelentes propiedades texturales observadas en el apartado 3.1.2. La gasificación de biomasa se puede llevar a cabo en diferentes atmósferas de reacción dependiendo del producto de interés. Los agentes gasificantes más utilizados son N_2 , H_2O , aire, O_2 o CO_2 . En muchos procesos industriales, el objetivo de esta gasificación es aumentar el rendimiento a bio-oil o syngas [7] Sin embargo, en este trabajo el producto de interés es el residuo carbonoso. Por tanto, ya que su aplicación es como soporte en catalizadores sintetizados mediante mineralización biomórfica, la calcinación se realizará en mezclas H_2/N_2 . De esta forma se evita la combustión (aire u O_2) o gasificación (CO_2 , H_2O) del carbono presente en la celulosa. Además, también se reduce la oxidación de los metales presentes en el catalizador.

Por tanto, se sintetizaron soportes de carbón derivado de celulosa cuya descomposición térmica se llevó a cabo variando la composición de H_2/N_2 de la alimentación entre 0 y 100% de H_2 (resto N_2). Así, se obtuvieron los datos acerca de la evolución de la masa con el tiempo, datos cinéticos, recogidos en un sistema termogravimétrico tal como se indica en el apartado 2.4 de la presente tesis (condiciones de operación: 20 °C/min, 900 °C, 3h). Por otro lado, se sintetizaron soportes carbonosos en un sistema de lecho fijo siguiendo las indicaciones del apartado 2.2.2

(condiciones de operación: 50 °C/min, 900 °C, 3h) para su posterior caracterización mediante distintas técnicas detalladas en el apartado 2.5. La velocidad de calentamiento no es igual en los dos casos debido a las restricciones del equipo termogravimétrico. Sin embargo, a partir de 10 °C/min, la velocidad de calentamiento no influye en el rendimiento a material carbonoso (ver apartado 3.4), por lo que los resultados son comparables.

3.3.1 Modelado cinético de la descomposición térmica de la celulosa

El mecanismo por el cual se lleva a cabo la descomposición térmica de la celulosa, y la biomasa en general, genera un alto interés ya que, conociendo el mecanismo de reacción, se puede optimizar el proceso para aumentar el rendimiento hacia los productos de interés. El primer mecanismo lo propuso Bradbury en 1979 [38] quien describió la descomposición como la formación de “celulosa activa” que, a su vez, se descompone para dar lugar a volátiles y un residuo carbonoso. A lo largo de los años distintos estudios han desvelado que este mecanismo es mucho más complejo e implica numerosas reacciones en serie y en paralelo [36].

En este apartado, se realiza un análisis del proceso cinético de descomposición térmica de la celulosa mediante dos mecanismos simplificados, uno de reacciones en serie y otro en paralelo, con el objetivo de obtener los parámetros cinéticos globales implicados.

3.3.1.1 Resultados experimentales

En primer lugar, en la Figura 3.22 se muestran los resultados cinéticos obtenidos mediante el sistema termogravimétrico, donde se representa la masa de la muestra en función de la temperatura de descomposición. En este caso, no se pudieron obtener datos con una composición de 100% de H₂ debido a limitaciones del equipo. Sin embargo, las cuatro curvas obtenidas muestran que, hasta 150 °C, la celulosa pierde un 4% de peso correspondiente a la pérdida de agua. Seguidamente, la descomposición de la celulosa tiene lugar entre 260 y 450 °C en todos los casos, donde la mayor pérdida de masa tiene lugar a 370 °C. Esto indica que un aumento del porcentaje de hidrógeno en la alimentación no muestra una influencia notable en la temperatura a la que se produce de descomposición de la celulosa

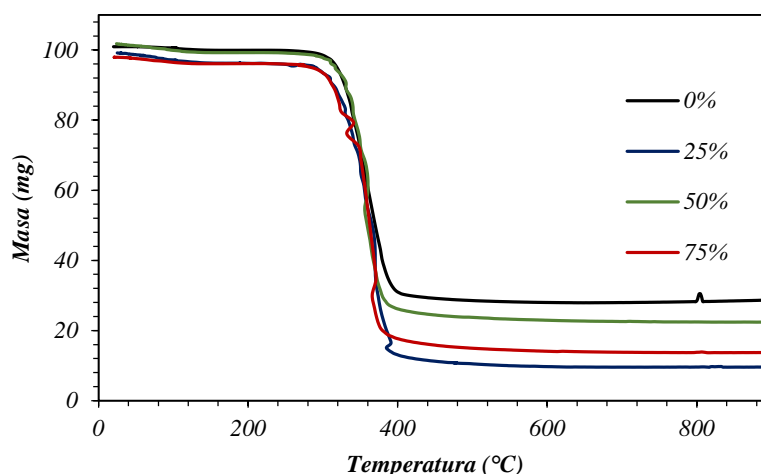


Figura 3.22.- Evolución de la masa de celulosa en función de la temperatura durante la descomposición térmica. Influencia de atmósfera de reacción medida en %H₂ (resto N₂).

Sin embargo, los resultados de rendimiento a CDC obtenidos que se muestran en la Tabla 3.9 calculadas como el porcentaje de masa final respecto a la masa de celulosa de partida, indican que los rendimientos son muy bajos, menores al 30%, debido a la elevada temperatura de operación (900 °C) a la que hay un aumento del rendimiento a gases. Por otro lado, se observa que la síntesis realizada en atmósfera inerte (0% H₂) muestra un mayor rendimiento, del 30%, mientras que la presencia de H₂ en la alimentación reduce este valor. Así, con un 25% de H₂ en la alimentación se obtiene un rendimiento mínimo del 9%, mientras que con el 50% y el 75% de H₂ el rendimiento aumenta a 21% y 14% respectivamente. Esto puede ser debido a que, en atmósfera reductora, las reacciones de condensación, ciclación y repolimerización que dan lugar a la formación del biochar están desfavorecidas [39]. Al contrario, se favorecen las reacciones de desoxigenación y deshidrogenación que producen CO₂ y H₂O y que gasifican el carbón [40]. De esta forma en atmósfera inerte el rendimiento a material carbonoso es mayor.

Tabla 3.9.- Rendimiento a CDC obtenidos con cada uno de los soportes sintetizados. Influencia de atmósfera de reacción medida en %H₂ (resto N₂).

Atmósfera de síntesis (% H ₂)	0	25	50	75
Rendimiento a CDC (%)	30	9	21	14

En la Figura 3.23 se muestran las curvas DTG obtenidas a partir de las curvas anteriores. Estas curvas se calculan como la variación de la masa con el tiempo (dm/dt) e indican la velocidad de pérdida de masa. Como se ha comentado, la descomposición de la celulosa tiene lugar a 370 °C en todos los casos, independientemente de la atmósfera de reacción utilizada. Sin embargo, se observa que la velocidad de descomposición aumenta con la cantidad de H₂ en la alimentación, a excepción del 25% H₂. Con esta alimentación, se obtiene una velocidad de descomposición similar a la obtenida con un 75% de H₂.

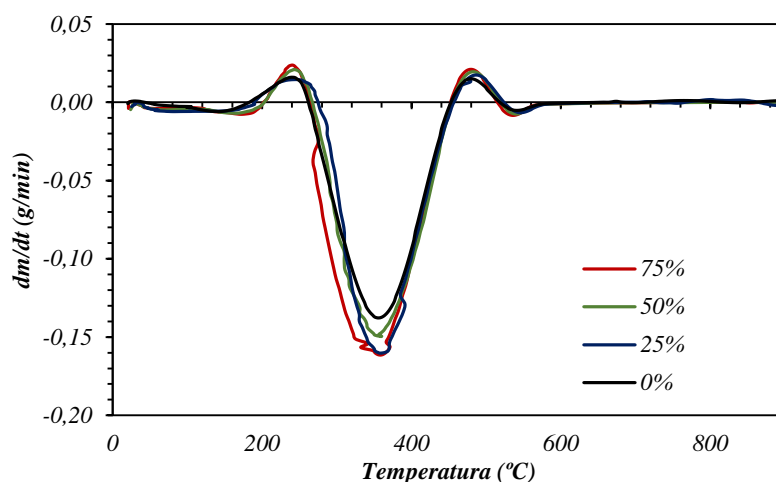
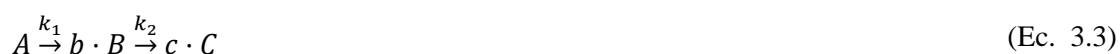


Figura 3.23.-DTG de la descomposición térmica de la celulosa. Influencia de la atmósfera de reacción medida en % H₂ (resto N₂).

Un aumento de la cantidad de H₂ en la descomposición favorece la ruptura de los enlaces, por lo que la despolimerización tiene lugar más rápidamente. Esta tendencia coincide con la tendencia observada en el Tabla 3.9, lo que indica que un aumento en la velocidad de descomposición produce un menor rendimiento a CDC. Esto es debido a que a bajas velocidades los compuestos producidos durante la descomposición tienen más tiempo para que la repolimerización tenga lugar, es decir, la cantidad de residuo carbonoso aumente [39].

3.3.1.2 Modelado cinético: Reacciones en serie

A continuación, se propone un modelo cinético basado en un mecanismo de reacciones en serie para ajustar los resultados obtenidos. Este mecanismo describe la rotura sucesiva de los enlaces intermoleculares hasta obtener moléculas sencillas. En primer lugar, el biopolímero que forma la celulosa (A) se rompe mediante una despolimerización. A continuación, a partir de estos oligosacáridos (B: levoglucosano, levoglucosano o glucopiranos), se obtienen productos de bajo peso molecular (C: glucosa, acetol, acetona, formaldehído o residuo carbonoso) mediante reacciones de deshidratación, de las que se pueden destacar decarboxilación, aromatización, polimerización o condensación intramolecular. Además, como producto de estas reacciones se obtienen gases compuestos por CO₂, CO, H₂O y H₂, aunque no se incluyen explícitamente en el modelo [41], [42]. El mecanismo de reacción se resume como sigue:



Se ha propuesto una cinética de tipo potencial para cada una de las reacciones involucradas en el proceso:

$$(-r) = \frac{dm}{dt} = -k \cdot m_i^n \quad (\text{Ec. 3.4})$$

donde k es la constante cinética de reacción, m_i es la masa del componente i ($i=A, B$ o C) y n es el orden de reacción asociado a cada componente. Además, la constante cinética varía en función de la temperatura siguiendo la ecuación de Arrhenius:

$$k = k_{0,i} \cdot \exp\left(-\frac{E_{A,i}}{RT}\right) \quad (\text{Ec. 3.5})$$

donde $k_{0,i}$ y $E_{A,i}$ son el factor pre-exponencial y la energía de activación de la reacción del componente i , respectivamente. Teniendo en cuenta el mecanismo descrito y la definición de la ecuación de velocidad de reacción, a continuación, se describen las siguientes velocidades de reacción para cada uno de los componentes:

$$\frac{dm_A}{dt} = -k_1 \cdot m_A^\alpha \quad (\text{Ec. 3.6})$$

$$\frac{dm_B}{dt} = b \cdot k_1 \cdot m_A^\alpha - k_2 \cdot m_B^\beta \quad (\text{Ec. 3.7})$$

$$\frac{dm_C}{dt} = c \cdot k_2 \cdot m_B^\beta \quad (\text{Ec. 3.8})$$

Siendo k_1 y k_2 las constantes cinéticas de cada reacción, b y c los coeficientes estequiométricos y α y β los órdenes de reacción respecto al componente A y B, respectivamente. Así, se puede calcular la masa total (m_{calc}) de la muestra como la suma de la masa de cada componente como sigue:

$$\frac{dm_{total}}{dt} = \frac{dm_{calc}}{dt} = \frac{dm_A}{dt} + \frac{dm_B}{dt} + \frac{dm_C}{dt} \quad (\text{Ec. 3.9})$$

El ajuste de los datos experimentales se realizó mediante regresión no-lineal multivariable de los valores obtenidos de la integración numérica (método de Euler) de la ecuación 3.9. Con el ajuste, se determinaron los valores de k_{01} , k_{02} , E_{A1} , E_{A2} , α , β , b y c , es decir, los factores pre-exponenciales y energías de activación que definen la ecuación de Arrhenius de la constante cinética de cada reacción y los órdenes de reacción y coeficientes estequiométricos correspondientes a cada componente. El parámetro estadístico que se va a optimizar (maximizar) es el *Criterio de Selección de Modelos (CSM)*, el cual se define como:

$$CSM = \ln\left(\frac{SRT}{SRC}\right) - \left(\frac{2 \cdot p}{n_p}\right) = \ln\left(\frac{1}{1-R^2}\right) - \left(\frac{2 \cdot p}{n_p}\right) \quad (\text{Ec. 3.10})$$

donde SRT es la suma de residuos totales, SRC la suma de residuos cuadrados, p el número de parámetros cinéticos, n_p el número de datos experimentales y R^2 viene dado por:

$$R^2 = 1 - \frac{SRC}{SRT} \quad (\text{Ec. 3.11})$$

La suma de residuos se ha calculado comparando la masa obtenida experimentalmente con la masa calculada con el modelo cinético de reacciones en serie en cada instante de tiempo. Así, la suma de residuos cuadrados se define como:

$$SRC = \sum_{i=1}^{i=n_p} (m_{exp,i} - m_{calc,i})^2 \quad (\text{Ec. 3.12})$$

La suma de residuos se ha calculado comparando la masa obtenida experimentalmente con la masa calculada con el modelo cinético de reacciones en serie, en cada instante de tiempo. Así, la suma de residuos cuadrados se define como:

$$SRT = \sum_{i=1}^{i=n_p} (m_{calc} - m_{medio})^2 \quad (\text{Ec. 3.13})$$

donde m_{medio} es la masa total media aritmética.

Para asegurar la obtención de los valores óptimos, se utilizó la variable auxiliar VT (variable temperatura) como variable de reparametrización. Esta variable se calcula como:

$$VT = \frac{(T - T_m)}{R \cdot T_m \cdot T} \quad (\text{Ec. 3.14})$$

donde T_m es la temperatura media aritmética. Sustituyendo esta expresión en la (Ec. 3.5, la constante cinética se expresa como:

$$k = k_{0,i} \cdot \exp(-E_{Ai} \cdot VT) \quad (\text{Ec. 3.15})$$

Los resultados del ajuste multivariable de los datos experimentales de la evolución de la masa en función de la temperatura con el modelo cinético potencial que describe un mecanismo de reacciones en serie se muestran en la Figura 3.24. Se observa que el ajuste obtenido es muy bueno con 0% y 25% de H_2 mientras que a 50% y 75% la curva calculada se ajusta algo peor.

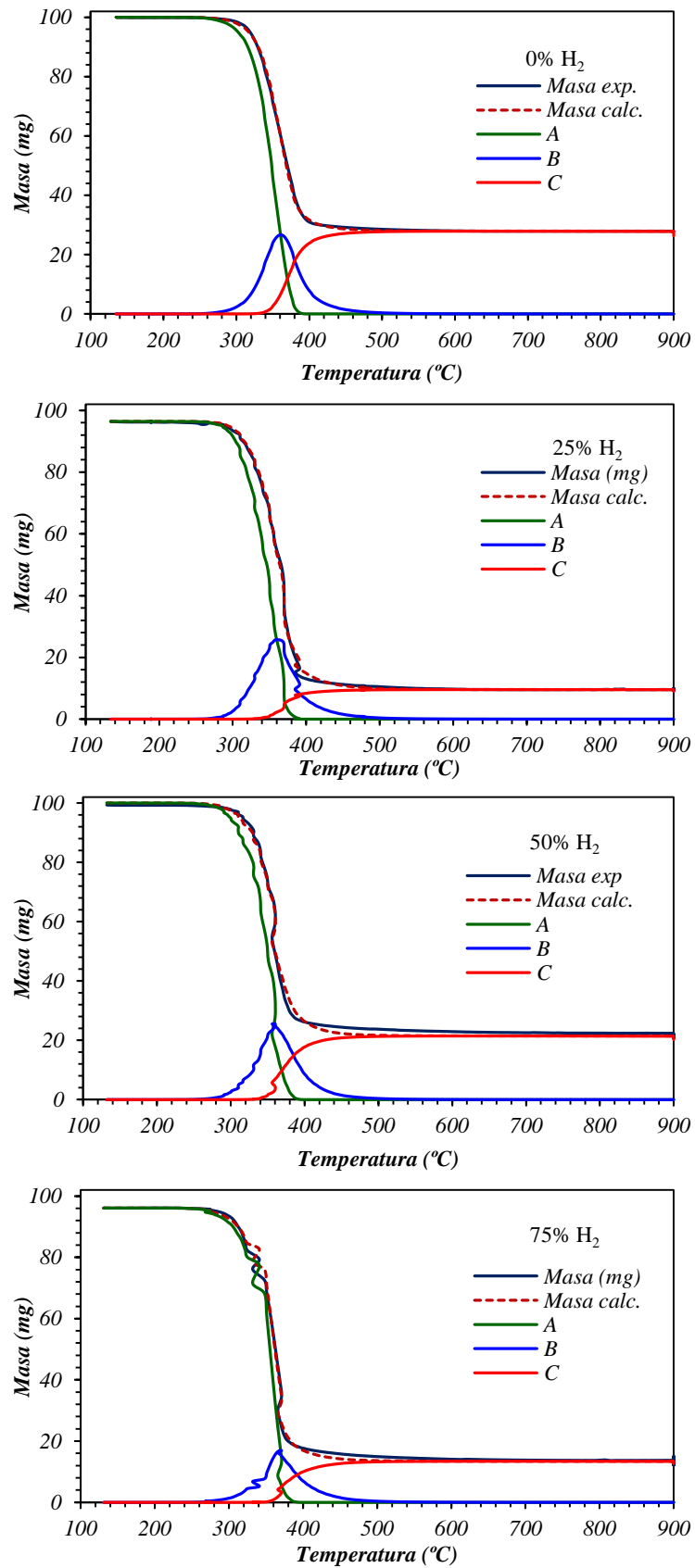


Figura 3.24.- Evolución de la masa en función de la temperatura obtenida mediante el ajuste multivariable de los datos experimentales con el modelo cinético de reacciones en serie. Influencia de la atmósfera de reacción medida en %H₂: 0%, 25%, 50%, 75%.

Los parámetros cinéticos obtenidos por el modelo se recogen en la Tabla 3.10. Así, se observa que la primera reacción (R.1) es más rápida que la segunda (R.2), ya que el factor pre-exponencial es mucho mayor, $2,6 \cdot 10^6$ frente a $1,3 \cdot 10^3$ $\text{mg}^{(1-n)}/\text{min}$. Por otro lado, la energía de activación también es mayor en la primera reacción debido a la despolimerización de la celulosa que, aunque es más rápida, los enlaces β -glucosídicos que unen las moléculas de glucosa son muy estables [43]. Por otro lado, la segunda reacción engloba reacciones de descarboxilación, deshidratación o aromatización, cuya energía de activación en conjunto es menor que en el caso anterior [42]. Además, en la tabla también se puede observar que estas etapas se pueden ajustar a reacciones de primer y segundo orden, respectivamente.

Tabla 3.10.- Parámetros cinéticos obtenidos mediante el ajuste multivariable del modelo cinético de reacciones en serie para cada reacción.

Reacción	$k_{0,i}$ ($\text{mg}^{(1-n)}/\text{min}$)	$E_{A,i}$ (kJ/mol)	n (-)
$A \rightarrow b \cdot B$ (R.1)	$2,6 \cdot 10^6$	156	1
$B \rightarrow c \cdot C$ (R.2)	$1,3 \cdot 10^3$	110	2

Por otro lado, en la Tabla 3.11 se muestran los coeficientes estequiométricos obtenidos para cada porcentaje de H_2 en la alimentación estudiado. Se observa que los valores obtenidos en todos los casos son menores a 1 lo que indica que, además del componente B o C, estas reacciones dan lugar a otros compuestos gaseosos como CO_2 , CO , H_2O o H_2 que completan el balance. Teniendo esto en cuenta, en atmósfera inerte el rendimiento a B y C es similar (54% y 52%, respectivamente) mientras que en presencia de H_2 estos valores disminuyen. Esto es debido a que en atmósfera inerte la descomposición se produce únicamente por efecto de la temperatura mientras que, en presencia de H_2 , se produce más CO_2 y H_2O mediante reacciones de desoxigenación y deshidratación [40] lo que disminuye el rendimiento a material carbonoso. Así, se observa que el rendimiento a B disminuye ligeramente al aumentar el porcentaje de H_2 en la alimentación hasta un 50% de H_2 y, con un aumento al 75% de H_2 , éste cae hasta el 28%. Esto es debido a que el H_2 no presenta una gran influencia en la despolimerización de la celulosa (R.1). Sin embargo, un aumento del porcentaje de H_2 en la alimentación produce un aumento del rendimiento a C, ya que, las reacciones de desoxigenación (R.2) están más favorecidas en condiciones de altas concentraciones de H_2 por lo que B disminuye.

Tabla 3.11.- coeficientes estequiométricos b y c de cada una de las reacciones en serie.

Atm. Reacción (% H_2)	0	25	50	75
b (-)	0,54	0,54	0,50	0,28
c (-)	0,52	0,19	0,43	0,49

3.3.1.3 Modelado cinético: Reacciones en paralelo

En el apartado anterior se han ajustado los datos experimentales a un modelo cinético de reacciones en serie. En este apartado, se ajustan los datos a un modelo cinético considerando que la descomposición tiene lugar por una serie de reacciones en paralelo siguiendo la misma metodología. Al igual que en el caso anterior, la celulosa se despolimeriza en productos de menor peso molecular. Sin embargo, Zhou y cols. proponen un mecanismo [36] en el que la ruptura de las cadenas de glucosa puede llevarse a cabo en moléculas situadas en medio o al final de la cadena polimérica. Dependiendo de la posición por la que se rompe la cadena, se obtienen distintos productos. Por un lado, se obtiene levoglucosano (A) o glucosa (B) si la rotura se produce en medio o al final de la cadena y glicolaldehído (C) mediante la apertura del anillo aromático (reacción Retro-Diels–Alder) en moléculas situadas en medio de la cadena. En la Figura 3.25 se muestra un esquema reducido del proceso.

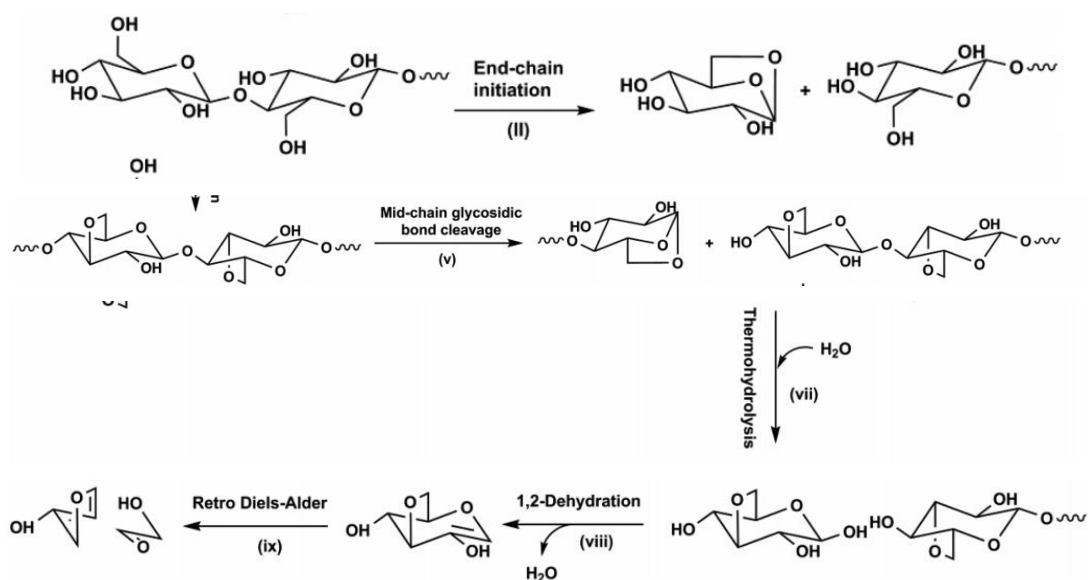
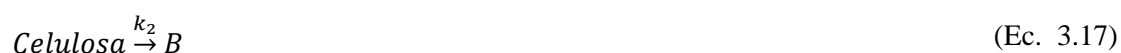


Figura 3.25.- Reacción de las cadenas situadas al inicio o al final de la cadena que dan lugar a glucosa y levoglucosano (reacción II) y en medio de la cadena para dar glucosa, levoglucosano y glicolaldehído [36].

En este trabajo, se ha propuesto un mecanismo de tres reacciones en paralelo para la formación de estos productos las cuales se resumen a continuación:



Al igual que en el caso anterior, se define de manera sencilla la ecuación de velocidad de cada

reacción como un modelo cinético potencial siguiendo la (Ec. 3.4). Además, la constante cinética de reacción varía en función de la temperatura siguiendo la ecuación de Arrhenius (Ec. 3.5) tal como se ha descrito en el apartado anterior.

A continuación, se describe la velocidad de reacción para el componente i (A, B o C) en la reacción j (1 (Ec. 3.16), 2 (Ec. 3.17) o 3 (Ec. 3.18):

$$\frac{dm_i}{dt} = k_j \cdot m_i^{n_j} \quad (\text{Ec. 3.19})$$

siendo k_j , la constante cinética de la reacción j y n_j el orden de reacción respecto a la reacción j . De esta manera se obtiene la masa total (m_{calc}) de la muestra mediante la suma de la masa de cada componente y el material carbonoso como masa residual, como sigue:

$$m_{Total} = \frac{dm_{Total,calc}}{dt} = \frac{dm_A}{dt} + \frac{dm_B}{dt} + \frac{dm_C}{dt} + m_{residual} \quad (\text{Ec. 3.20})$$

Este material carbonoso se forma la repolimerización de los compuestos volátiles [36], [39] a partir de los componentes A y sobre todo B. El ajuste de los datos experimentales se realizó mediante regresión no-lineal multivariable al igual que en el apartado anterior.

El ajuste realizado con este modelo cinético de reacciones en paralelo se muestra en la Figura 3.26, donde se observa que ajusta muy satisfactoriamente los resultados de descomposición de celulosa realizados con distintos porcentajes de H_2 en la alimentación. Con un 0% y 25% de H_2 se obtiene un mejor ajuste mientras que ajuste es ligeramente peor con 50% y 75% de H_2 .

Los parámetros cinéticos obtenidos del ajuste se muestran en la Tabla 3.12, donde se observa que la formación de A y B son muy rápidas mientras que la formación de C es muy lenta. Así, se tienen unas constantes de $1,0 \cdot 10^6$ y $6,5 \cdot 10^6$ $\text{mg}^{(1-n)}/\text{min}$ en el caso de A y B, mientras que esta constante tiene un valor de $2,0$ $\text{mg}^{(1-n)}/\text{min}$ en el caso de la formación de C. Por otro lado, las energías de activación son similares entre sí, de 198 kJ/mol, a excepción de la formación de C, la cual es mucho menor, de 40 kJ/mol. Estos resultados indican que la formación de A y B presentan cinéticas similares mientras que la formación de C esta cinéticamente limitada. Por otro lado, la formación de A se ajusta a una reacción de segundo orden mientras que la formación de B y C se ajusta a una de primer orden.

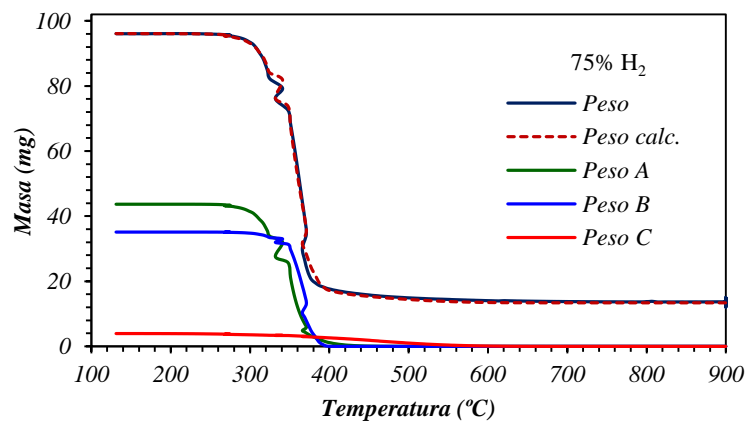
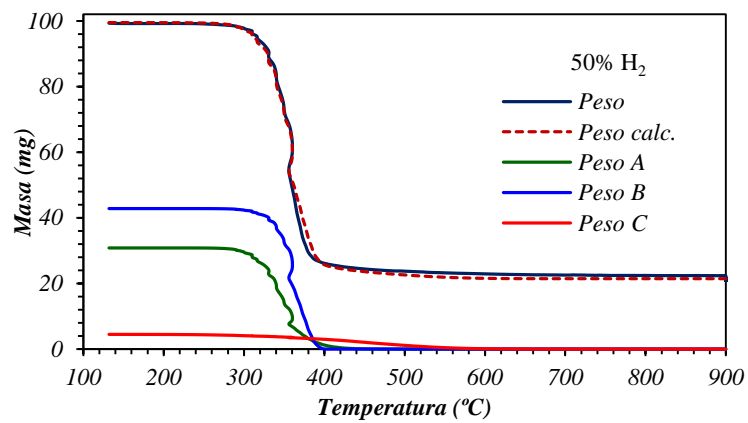
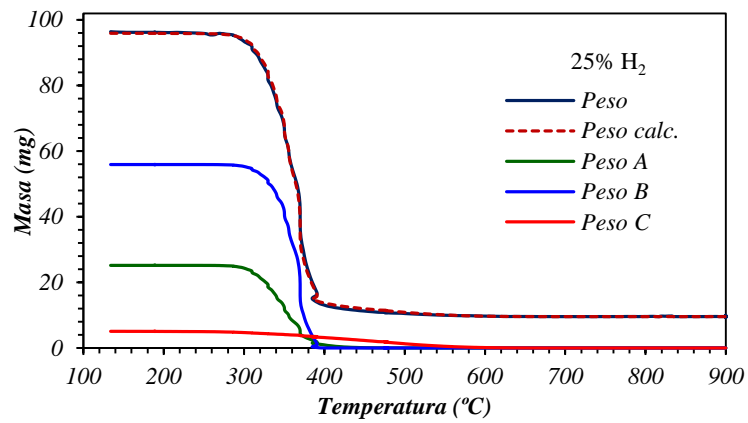
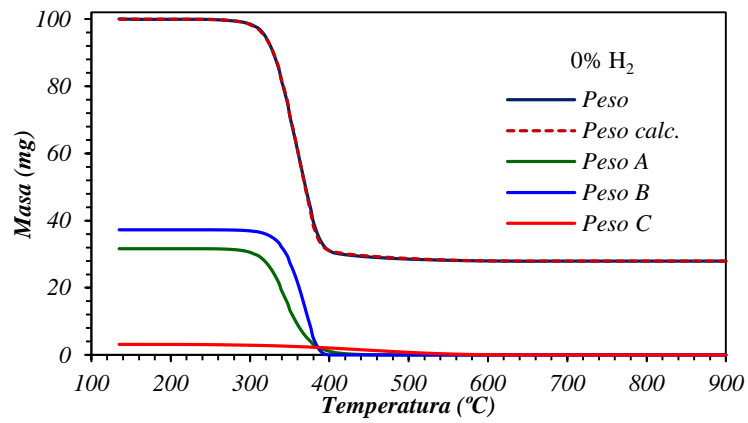


Figura 3.26.- Ajuste multivariable de los datos experimentales mediante el modelo cinético de reacciones en paralelo. Influencia de la atmósfera de reacción medida en %H₂: 0% (a), 25% (b),

50% (c), 75% (d).

Tabla 3.12.- Parámetros cinéticos obtenidos mediante el ajuste multivariable del modelo cinético de reacciones en paralelo para cada reacción.

Reacción	$k_{0,i}$ ($\text{mg}^{(1-n)}/\text{min}$)	$E_{A,i}$ (kJ/mol)	n (-)
<i>Celulosa</i> → A	$1,0 \cdot 10^6$	198	2
<i>Celulosa</i> → B	$6,5 \cdot 10^6$	196	1
<i>Celulosa</i> → C	2,0	40	1

Por otra parte, en la Tabla 3.13 se muestra el porcentaje de celulosa que reacciona para la formación de cada producto y el material carbonoso obtenido como masa residual. Se observa que, en todos los casos, los compuestos A y B se obtienen en mayor medida en comparación con el compuesto C, ya que los resultados cinéticos indicaron que la velocidad de formación de este producto es muy baja. En atmósfera inerte, las cantidades obtenidas de A y B son similares debido a que la descomposición de la celulosa se produce por vía térmica. Sin embargo, en atmósfera reductora, se obtienen distintas selectividades a estos productos debido a que la presencia de H_2 favorece las reacciones de desoxigenación [40]. Por tanto, un aumento del porcentaje de H_2 en la alimentación produce una disminución del componente B mientras que el componente A aumenta, llegando a ser mayor que el componente B al introducir un 75% de H_2 en la alimentación, obteniéndose rendimientos a A y B de 36% y 45%, respectivamente. Por otro lado, en cuanto a la masa residual obtenida, el material carbonoso es mayor en condiciones de atmósfera inerte que en atmósfera reductora. Al igual que en el caso anterior, se debe a que, en presencia de H_2 , se produce más H_2O y CO_2 que pueden gasificar el material carbonoso obteniéndose como resultado un menor rendimiento a este producto [40].

Tabla 3.13.-Resultados de rendimiento a A, B, C y material carbonoso obtenidos a partir del ajuste multivariable según el mecanismo cinético de reacciones en paralelo en las distintas atmósferas de reducción estudiadas.

Atm. Reacción (%H_2)	0	25	50	75
Rto. A (%)	31	25	30	45
Rto.B (%)	37	56	42	36
Rto.C (%)	3	5	4	4
Rto. Mat.Carbonoso (mg)	28	10	21	13

3.3.1.4 Discusión de los resultados obtenidos de los modelos cinéticos

Con el fin de realizar una comparativa de los modelos cinéticos y seleccionar el modelo que mejor describe los datos experimentales, se ha calculado el *CSM*, *SRC* y R^2 (Ecs. 3.10, 3.12 y 3.11) para cada modelo. El *Criterio de Selección de Modelos* es un parámetro estadístico utilizado

para comparar diferentes modelos. Este parámetro tiene en cuenta, además de R^2 y del número de datos experimentales, el número de parámetros de ajuste. De manera que el CSM será mayor para un ajuste con mayor R^2 y menor número de parámetros. De esta manera, el modelo que mejor se ajusta a los datos experimentales desde un punto de vista estadístico corresponde al que presenta un mayor R^2 y, por tanto, menor SRC , y un mayor CSM . Además, los parámetros cinéticos obtenidos deben tener sentido físico, es decir, deben cumplir las leyes de la termodinámica.

En la Tabla 3.14 se muestran los resultados de los parámetros estadísticos correspondientes a cada modelo cinético. Se observa que con el modelo de reacciones en serie se obtiene un mejor ajuste de la descomposición térmica de la celulosa en atmósfera inerte o reductora, ya que muestra un mayor CSM y R^2 con un valor de 7,18 y 0,9992 respectivamente, aunque ambos modelos muestran altos valores de CSM (mayor a 7). Por otro lado, el SRC obtenido presenta valores elevados en ambos casos debido al gran número de datos experimentales ($n_p=6076$), aunque es algo menor en el modelo de reacciones en paralelo. Sin embargo, este modelo presenta mayor número de parámetros (p), por lo que el CSM obtenido es menor.

Tabla 3.14.-Parámetros estadísticos obtenidos de los ajustes cinéticos anteriores.

<i>Parámetros estadístico</i>	<i>Modelo R. en Serie</i>	<i>Modelo R. en Paralelo</i>
Número de parámetros (p)	17	25
CSM (-)	7,18	7,05
R^2 (-)	0,9992	0,9991
SRC (-)	1174	990

El estudio cinético de la descomposición térmica de celulosa llevado a cabo a diferentes atmósferas de reacción (%H₂), indica que la reacción se produce mediante un mecanismo de reacciones en serie. Éste consiste en la despolimerización sucesiva de la celulosa en productos de menor peso molecular mediante dos reacciones en serie. Los valores de los parámetros cinéticos obtenidos de la primera reacción (R.1) son un factor pre-exponencial de $2,36 \cdot 10^6 \text{ min}^{-1}$ y una energía de activación de 156 kJ/mol. En la segunda reacción (R.2), más lenta, se obtiene un valor de $1,3 \cdot 10^3 \text{ mg/min}$ y una energía de activación de 110 kJ/mol. Estos resultados también indicaron que, en atmósfera inerte, se obtiene rendimientos similares a los productos B (levoglucosano, levoglucosanona o glucopiranososa) y C (glucosa, acetol, acetona, formaldehído o residuo carbonoso) mientras que, en atmósfera reductora, se favorecen las reacciones de desoxigenación y deshidratación lo que resulta en un menor rendimiento a ambos productos. Por otro lado, un aumento del porcentaje de hidrógeno en la alimentación, produce un mayor rendimiento del producto final C debido a una mayor descomposición de la celulosa

3.3.2 Caracterización del soporte carbonoso

Además de la cinética, también se estudiaron las propiedades de los materiales carbonosos (CDC) obtenidos. Para ello, la descomposición de la celulosa se llevó a cabo en un reactor de lecho fijo horizontal, siguiendo el mismo protocolo que en el caso del equipo termogravimétrico, tal como se describe en el apartado 2.2. Sin embargo, en este caso, se partió de 10 g de celulosa, en lugar de los 100 mg, para obtener mayor cantidad de muestra para su caracterización.

3.3.2.1 Termogravimetría en atmósfera oxidante (TGA-Aire)

En la Figura 3.27 se muestran las curvas de TGA-Aire obtenidas para los soportes de CDC preparados en distintas atmósferas de reacción a 900 °C. Como se puede ver, todos los materiales presentan curvas similares, únicamente el CDC preparado en atmósfera inerte (0% H₂) muestra una ligera diferencia. A temperaturas en torno a 100 °C no se observa ninguna caída de peso, lo que indica que su contenido en humedad es casi nulo debido al carácter hidrofóbico de estos materiales carbonosos [5]. Su combustión tiene lugar a unos 645 °C en todos los casos y la combustión es completa, obteniendo un porcentaje de cenizas menor al 1% en todos los casos. Por tanto, se concluye que el porcentaje de H₂ en la alimentación no afecta a la temperatura a la que se lleva a cabo la combustión del material carbonoso obtenido.

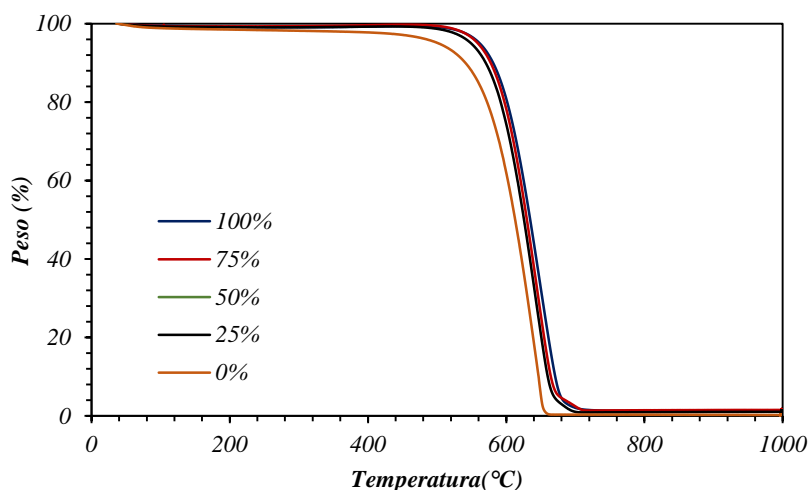


Figura 3.27.- Curvas TGA-Aire obtenidas de los soportes carbonosos preparados a 900 °C. Influencia de la atmósfera de descomposición térmica (%H₂).

3.3.2.2 Adsorción de N₂

En la Figura 3.28 se muestran las isotermas de adsorción-desorción de N₂ medidas de los soportes CDC. Según la clasificación de la IUPAC [8], estas isotermas presentan una combinación

de las isothermas tipo II y tipo IV con histéresis tipo H₄. Estas isothermas son características de sólidos meso y microporosos y la histéresis H₄ se asocia a una estructura de poros en forma de láminas cuya distribución de los tamaños de poro se encuentra en la zona de microporos. En las isothermas también se observa una histéresis a baja presión causada por la falta de equilibrio [44]. Tal y como se observa en la Figura, las isothermas correspondientes a bajas concentraciones de H₂ son claramente diferentes de las obtenidas para altas concentraciones de H₂. Por un lado, con una alimentación de 0% y 25% de H₂, y aquellas obtenidas de los ensayos cuya alimentación contenía 50%, 75% y 100% de H₂, cuya superficie específica y volumen de poro son más elevados. El mayor cambio en las propiedades texturales se produce al aumentar la cantidad de H₂ en la alimentación de la etapa de descomposición de un 25% a un 50% de H₂ en el que se produce un desarrollo significativo de las propiedades texturales.

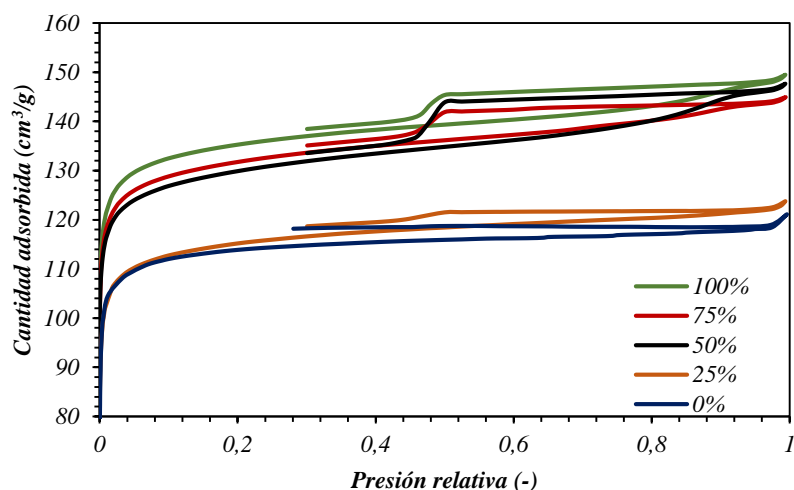


Figura 3.28.-Isothermas de adsorción de N₂ de los soportes carbonosos obtenidos a partir de celulosa a 900 °C. Influencia de la atmósfera de descomposición térmica (%H₂).

En la Tabla 3.15 se muestran los valores obtenidos de área superficial, volumen de poro y porcentaje de microporos a partir de las isothermas anteriores. Estos valores reflejan un aumento de la superficie específica y del volumen de poro de los soportes al incrementar el porcentaje de H₂ en la alimentación. Así, si se realiza la descomposición en atmósfera inerte o introduciendo un 25% de H₂ en la alimentación, se obtiene una superficie específica de aproximadamente 459 m²/g, mientras que con un aumento al 50% de H₂, la superficie aumenta hasta 515 m²/g. Si se introducen porcentajes superiores, se produce un aumento menos pronunciado de estos valores hasta obtener 538 m²/g con un 100% de H₂. Esto puede deberse a la gasificación de las estructuras de carbón amorfo, el cual es menos estable y por tanto más reactivo, producida por la presencia de H₂ y los productos de la descomposición como CO₂, CO o H₂O, lo que genera una mayor superficie.

Esto mismo sucede con el volumen de poro, el cual tiene un valor de alrededor de 0,191 cm³/g para bajas concentraciones de H₂, y aumenta hasta 0,228 cm³/g al introducir un 50% de H₂ en la

alimentación. Por otro lado, el porcentaje de microporos (calculado con las isotermas de adsorción de CO₂ que se muestran en el siguiente apartado) no muestra una dependencia con la concentración de H₂, aunque el alto valor obtenido indica que se obtienen soportes carbonosos con gran cantidad de microporos.

Tabla 3.15.- Área superficial y volumen de poro calculados a partir de las isotermas de adsorción de N₂ y porcentaje de microporos calculado a partir de las isotermas de adsorción de CO₂ con la Tabla 3.16.

<i>Atmósfera de síntesis (%H₂)</i>	<i>S_{BET} (m²/g)</i>	<i>Vol. Poro (cm³/g)</i>	<i>Porcentaje Vol. microporos (%)</i>
100	538	0,231	85
75	525	0,224	90
50	515	0,228	84
25	459	0,191	94
0	454	0,187	95

3.3.2.3 Adsorción de CO₂

Para obtener información más amplia sobre la fracción microporosa, se realizaron medidas de adsorción de CO₂ que se muestran en la Figura 3.29 para los soportes CDC sintetizados en diferentes atmósferas de reacción. Las curvas muestran que las isotermas obtenidas son muy similares entre sí, de forma que no se observa una gran influencia del porcentaje de H₂ en la alimentación sobre el desarrollo de la microporosidad del soporte carbonoso.

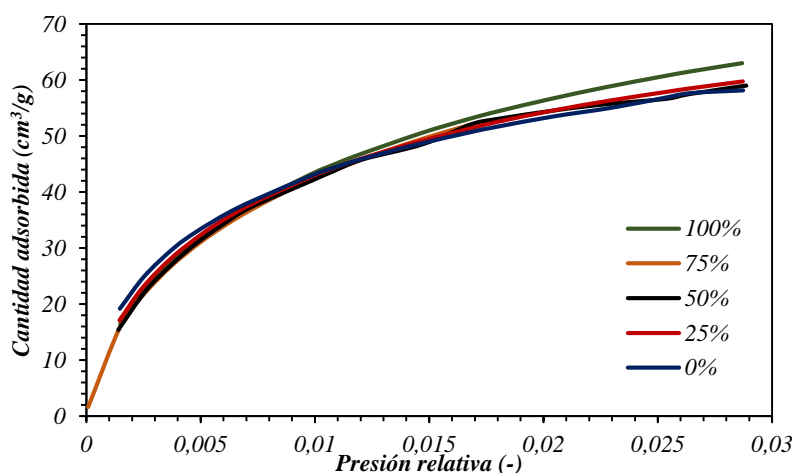


Figura 3.29.- Isotermas de adsorción de CO₂ obtenidas de los soportes carbonosos obtenidos a partir de celulosa a 900 °C. Influencia de la atmósfera la descomposición térmica (%H₂).

En la Tabla 3.16 se muestran los valores del volumen y superficie de microporos y diámetro medio de poro calculados a partir de las isotermas anteriores mediante el método de Dubinin-Radushkevich (DR) y Horváth-Kawazoe (HK), respectivamente. Se observa que el menor volumen de poros, (0,177 cm³/g), es el obtenido para el soporte sintetizado en atmósfera inerte, cuya superficie de microporos es de 531 m²/g. Sin embargo, estos valores aumentan al aumentar

el H₂ en la alimentación hasta obtener, para una concentración del 75% de H₂, un volumen máximo de 0,220 cm³/g, con una superficie de 659 m²/g. Por otro lado, bajo atmósfera inerte, la ausencia de H₂ produce un aumento del diámetro de poro a 11,9 Å, debido a que el carbón amorfo puede taponar los poros más pequeños, lo que aumenta el tamaño de poro medio.

Tabla 3.16.- Volumen de microporos y diámetro medio de poro calculados por el método DR y HK respectivamente a partir de las isotermas de adsorción de CO₂ anteriores de cada uno de los soportes preparados.

<i>Atmósfera de síntesis</i> (%H ₂)	<i>Vol. microporos</i> (cm ³ /g)	<i>S_{microporos}</i> (m ² /g)	<i>d_p</i> (Å)
100	0,211	632	11,0
75	0,220	659	10,1
50	0,211	634	11,0
25	0,193	577	11,3
0	0,177	531	11,9

3.3.2.4 Difracción de Rayos X (XRD)

En la Figura 3.30 se muestran los difractogramas obtenidos de los soportes carbonosos sintetizados. Se observan picos, a 2θ=25° y 44°, de gran anchura que corresponden a especies carbonosas (patrón con difracción de referencia 00-001-0646) poco cristalinas. Sin embargo, a medida que aumenta el porcentaje de H₂ en la atmósfera de reacción, estos picos se vuelven más estrechos, lo que indica un aumento de la cristalinidad de los materiales obtenidos. Esto es debido a que, como se ha comentado en apartados anteriores, la presencia de H₂ promueve la gasificación de parte del carbón amorfo formado en el soporte carbonoso por lo que el soporte es más cristalino.

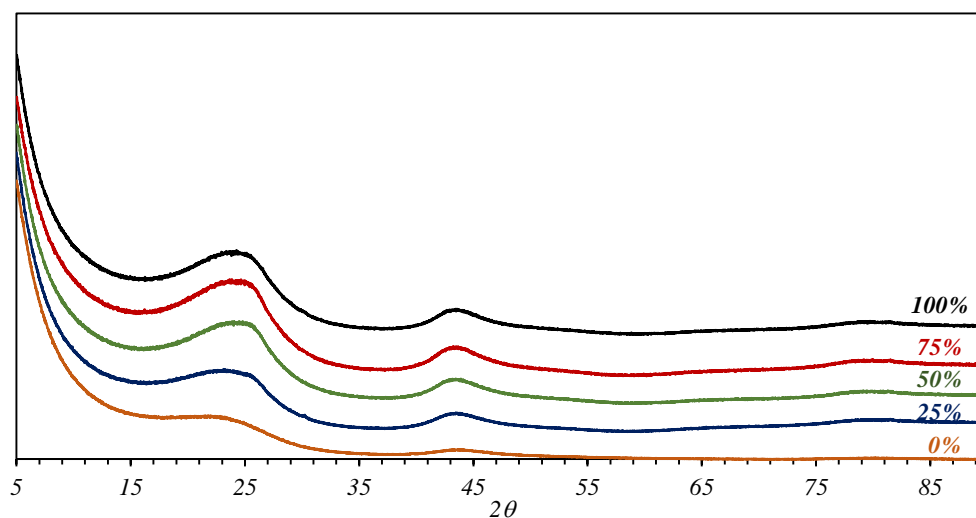


Figura 3.30.- Resultados XRD de los soportes obtenidos por descomposición de celulosa a 900 °C. Influencia de la atmósfera la descomposición térmica (%H₂).

3.3.2.5 Espectroscopía Raman

En la Figura 3.31 se muestran los espectros Raman obtenidos de los soportes carbonosos sintetizados con composiciones diferentes en la atmósfera de reacción. Este tipo de espectros son típicos de materiales carbonosos e indican que los soportes presentan una estructura grafitica con gran cantidad de defectos estructurales, ya que la señal de 1350 cm^{-1} es muy intensa. En cuanto a la influencia del porcentaje de H_2 en la alimentación, los espectros son muy similares entre sí, por lo que no se aprecian diferencias significativas mediante esta técnica.

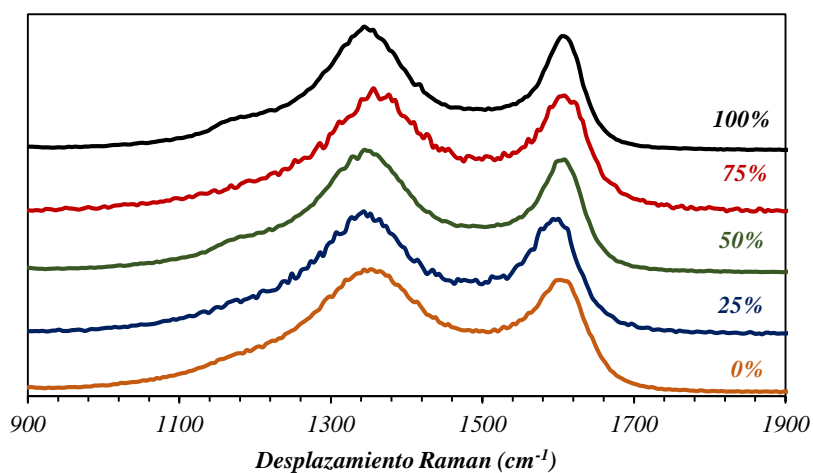


Figura 3.31.- Espectros Raman correspondientes a los soportes carbonosos obtenidos con celulosa. Influencia de la atmósfera de descomposición.

Por otro lado, en la Tabla 3.17 se muestran los valores de la relación de intensidades I_G/I_D , el tamaño de cristalita paralela a las capas grafiticas (L_a) y el índice de grafitización (X_G), donde se observa que los valores obtenidos son muy similares en todos los casos. Así, se obtienen soportes carbonosos con una relación I_G/I_D de en torno a 0,92 que confirma la presencia de gran cantidad de defectos. Por otro lado, L_a y X_G muestran valores de en torno a 4,02 y 0,48, respectivamente, en todos los casos estudiados. Estos resultados muestran una discordancia entre los resultados de difracción y los de espectroscopía, ya que unos indican un mayor ordenamiento de la estructura carbonosa al variar la composición de la alimentación y otros no. Esta discordancia se debe a que la espectroscopía Raman es una técnica localizada en la que se obtiene un espectro concreto en una zona, mientras que el XRD es una técnica global cuyos espectros representan una visión total de la muestra.

Tabla 3.17.- Resultados de la relación I_G/I_D , L_a y X_G obtenidos para cada soporte carbonoso obtenido con atmósferas de distintas composiciones.

$\%H_2$	100	75	50	25	0
I_G/I_D	0,92	0,95	0,92	0,94	0,91
L_a (nm)	4,01	4,13	4,02	4,09	3,98
X_G	0,48	0,49	0,48	0,48	0,48

3.3.2.6 Microscopía electrónica de transmisión (SEM)

En la Figura 3.32 se muestran las imágenes SEM realizadas a los soportes carbonosos obtenidos (escala $5\mu\text{m}$). Estos CDC presentan una morfología en partículas en forma de fibras que están formadas por una estructura laminada. Además, estos resultados confirman las elevadas superficies específicas obtenidas y volumen de microporos (ver Tabla 3.15). Por otro lado, esta estructura desordenada está en concordancia con los resultados obtenidos mediante difracción de Rayos X (Figura 3.30) y Raman (Figura 3.31), que mostraron un carbón amorfo con gran cantidad de defectos estructurales. Por otro lado, el aumento de H_2 en la atmósfera de síntesis no muestra una influencia clara en la morfología final del carbón.

El aumento del porcentaje de H_2 en la alimentación produce un aumento de la cristalinidad del material debido a un mayor ordenamiento de las capas grafénicas. También, favorece la gasificación del carbón amorfo lo que, además, resulta en un aumento del área superficial y volumen de poro.

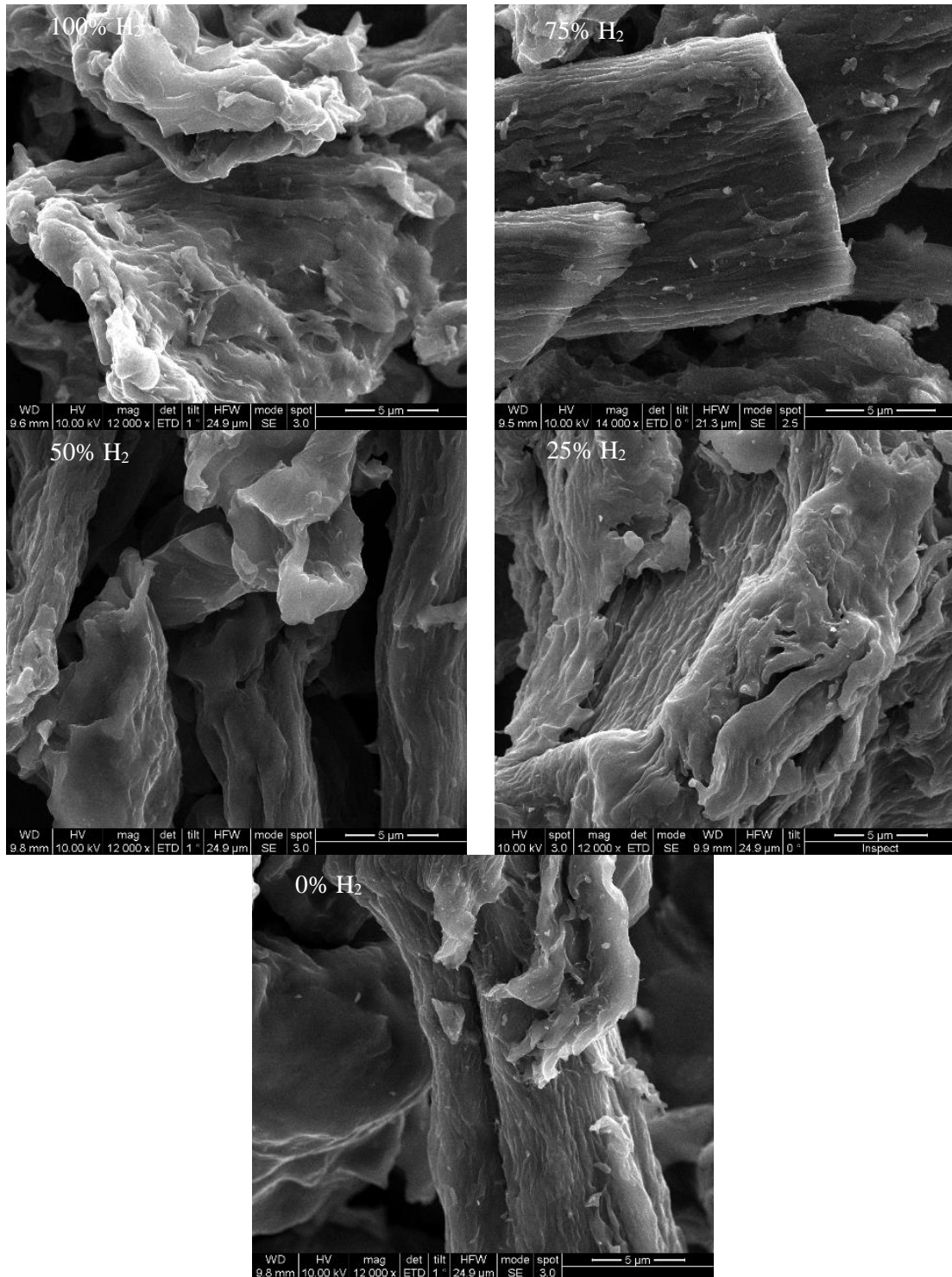


Figura 3.32.-Imágenes SEM realizadas a los CDC sintetizados a 900 °C. Influencia de la atmósfera de descomposición.

3.4 ESTUDIO DE LA INFLUENCIA DE LA VELOCIDAD DE CALENTAMIENTO EN LA DESCOMPOSICIÓN TÉRMICA DE LA CELULOSA.

A lo largo de este capítulo se ha estudiado la influencia de las variables operacionales que intervienen en la síntesis de materiales carbonosos. Concretamente, el material de partida, la

temperatura y la atmósfera de descomposición. Para completar el estudio cinético, se ha estudiado la influencia de la velocidad de calentamiento en la descomposición térmica de la celulosa. Los datos experimentales se obtuvieron en el sistema termogravimétrico tal como se describe en el apartado 2.4 de este trabajo. Las condiciones de operación utilizadas fueron: atmósfera inerte (100% N₂); Temperatura de descomposición: 750 °C; Velocidad de calentamiento: desde 3 hasta 42 °C/min. Los resultados experimentales se presentan en el apartado 3.4.1 y estos datos se han ajustado a un modelo cinético de reacciones en serie, ya que este modelo es el que obtuvo un mejor ajuste en el apartado anterior 3.3.1.

3.4.1 Resultados experimentales

La Figura 3.33 muestra la evolución de la masa en función de la temperatura a diferentes velocidades de calentamiento. Al igual que se observaba en el estudio de la influencia de la composición de la alimentación, hasta 120 °C se produce la pérdida de agua del secado de la celulosa. A continuación, la descomposición comienza a 260 °C hasta los 400 °C en todos los casos, rango de temperaturas muy similar al mostrado en el apartado 3.3.1.1. Por otra parte, aunque las curvas son muy similares, se puede observar como un aumento de la velocidad de calentamiento produce que la descomposición de la celulosa tenga lugar a temperaturas más altas. Así, cuando la velocidad es de 3 °C/min, la descomposición comienza a producirse a 305 °C, mientras que a 10 °C/min se produce a 315 °C. Y a 20 °C/min a 335 °C, sin embargo el aumento de la velocidad de calentamiento hasta 42 °C/min, no produce desplazamiento adicional de la temperatura de descomposición. Este incremento de la temperatura de descomposición es producto de la diferencia térmica que se produce entre el punto donde se mide la temperatura y la temperatura intrapartícula [45] Esta diferencia es mayor cuanto mayor es la velocidad de calentamiento, lo que resulta en un desplazamiento de las curvas hacia la derecha.

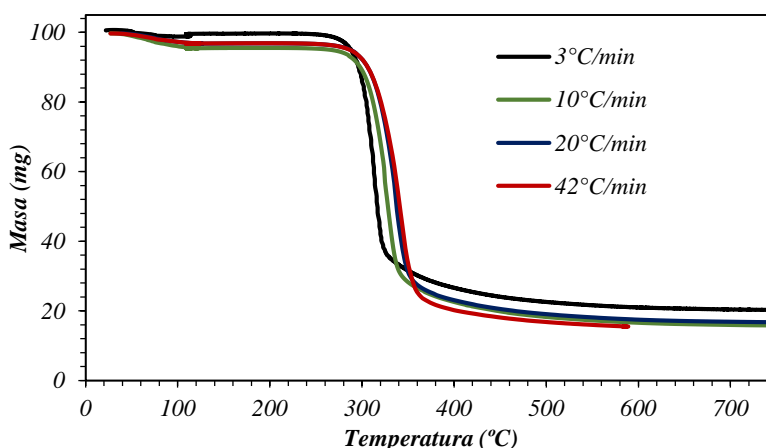


Figura 3.33.- Evolución del peso en función de la temperatura en la descomposición térmica de la celulosa. Influencia de la velocidad de calentamiento.

Los resultados de rendimiento a CDC se muestran en la Tabla 3.18. Cuando la velocidad de

calentamiento es de 3 °C/min se obtiene un rendimiento del 20%. A velocidades superiores a 10°C/min, el rendimiento permanece constante en un 15% aproximadamente. Es decir, el aumento de la velocidad de calentamiento conduce a obtener menores rendimientos a CDC.

Tabla 3.18.- Rendimientos a CDC obtenidos con cada uno de los soportes sintetizados a distintas velocidades de calentamiento.

Veloc. Calentamiento (°C/min)	3	10	20	42
Rendimiento a CDC (%)	20	15	16	15

En la Figura 3.34 se muestra la velocidad de descomposición de la celulosa en función de la temperatura. Como se observa, al aumentar la velocidad de calentamiento, el pico correspondiente a la velocidad de pérdida de masa de celulosa es más grande y se desplaza hacia temperaturas más elevadas. Como ya se ha comentado, estos resultados son debidos al perfil térmico ocurrido en el interior de la partícula, también observados en la pirólisis de biomasa [46], [47].

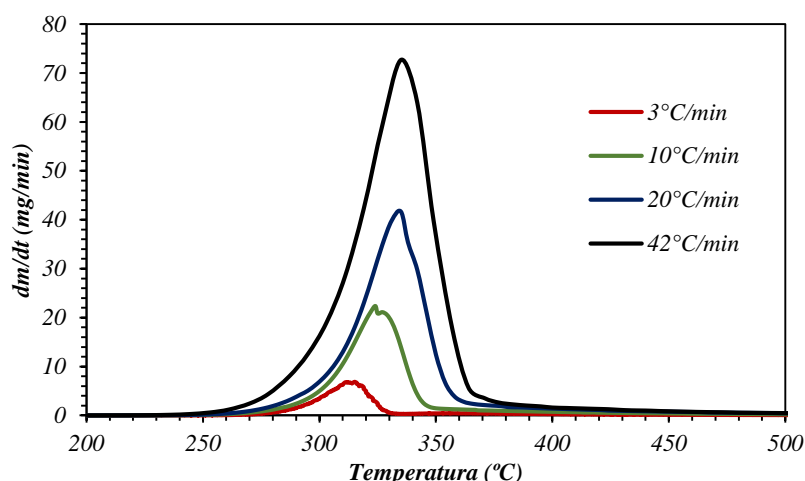


Figura 3.34.- Derivada de las curvas termogravimétricas obtenidas de la descomposición de celulosa en función de la temperatura. Influencia de la velocidad de calentamiento.

3.4.2 Modelado cinético: Reacciones en serie

En el apartado 3.3.1.2 se detallaron las reacciones que tienen lugar en un mecanismo de reacciones en serie. A modo de resumen, la celulosa (A), material de partida, se despolimeriza sucesivamente para formar productos de menor peso molecular. Se describen dos reacciones principales: R.1 es una reacción de despolimerización en la que se obtiene levoglucosano, levoglucosano y glucopiranos (B) y R.2, que engloba reacciones de deshidrodesoxigenación que dan lugar a productos de bajo peso molecular como glucosa, acetol, acetona, formaldehído o residuo carbonoso (C). También se obtienen gases (CO_2 , H_2O , CO e H_2) como producto de estas reacciones, que completan el balance de materia.

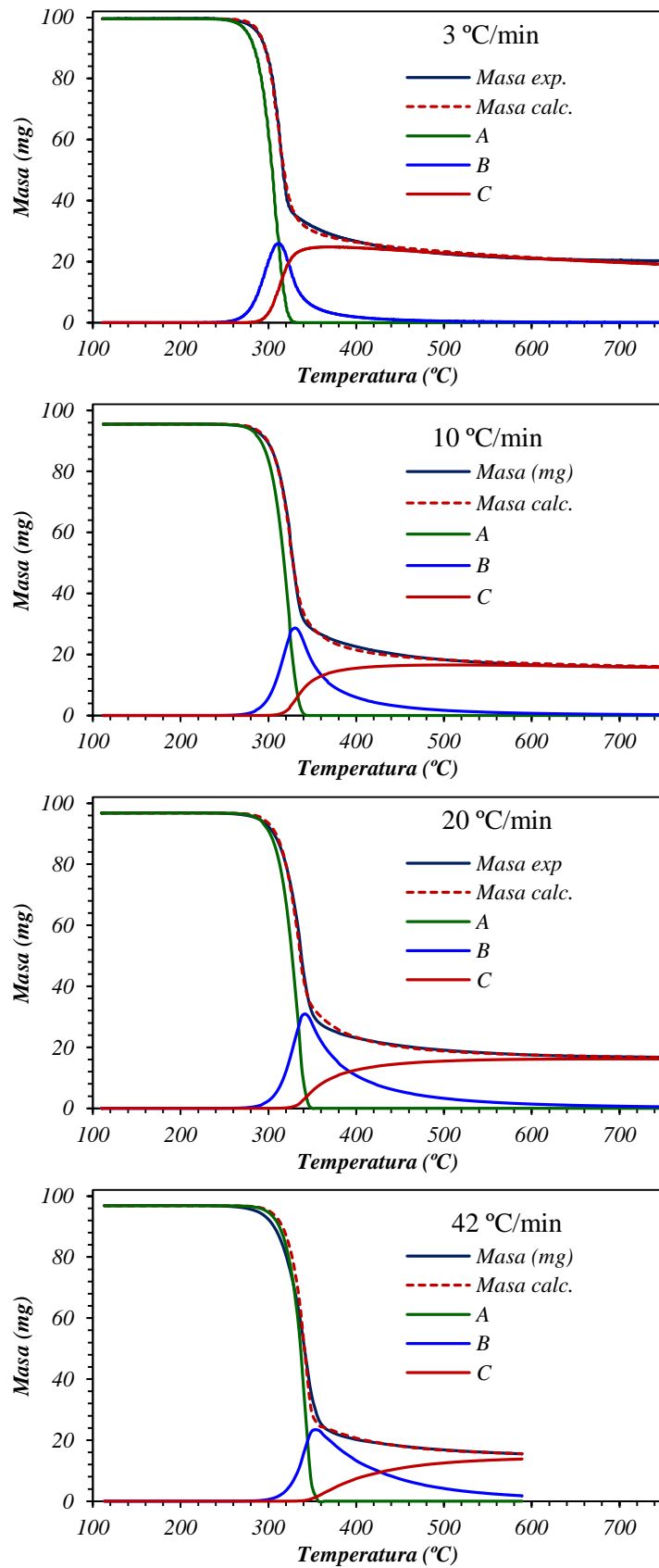


Figura 3.35.- Ajuste multivariable de los datos experimentales mediante el modelo de reacciones en serie. Velocidad de calentamiento a 3 (a), 10 (b), 20 (c) y 42 °C/min (d).

Los datos experimentales se ajustaron a un modelo cinético de reacciones en serie ya que este

modelo mostró un mejor ajuste en el estudio de la influencia de la atmósfera de reacción en la descomposición térmica de la celulosa. Para ello, se ha seguido la metodología explicada en el apartado 3.3.1.2. El ajuste se realizó mediante un ajuste multivariable maximizando el parámetro estadístico *CSM*. Los ajustes obtenidos se muestran en la Figura 3.35, donde se observa que los valores estimados por el modelo coinciden muy satisfactoriamente con los resultados experimentales.

Los parámetros cinéticos obtenidos mediante el ajuste multivariable se muestran en la Tabla 3.19. Estos resultados indican que la reacción R.1 es mucho más rápida que R.2, ya que muestra un factor pre-exponencial con un valor de $3,79 \cdot 10^{10} \text{ min}^{-1}$ mientras que R.2 muestra un valor de tan solo 2,16 mg/min. Por otro lado, la energía de activación de R.1 es también mucho mayor (240 kJ/mol) que la obtenida para R.2 (33 kJ/mol). Esto es debido a que, como ya se comentó en el apartado 3.3.1.2, la despolimerización, reacción asociada a R.1, es una reacción rápida pero que requiere una energía de activación elevada debido a que los enlaces β -glucosídicos, que unen las moléculas de glucosa, son muy estables [43]. Sin embargo, R.2 se asocia con reacciones de desoxigenación y aromatización, las cuales requieren una energía de activación menor [42]. Por otro lado, en la tabla se puede observar que las reacciones R.1 y R.2 se ajustan a una reacción de primer y segundo orden respectivamente.

Tabla 3.19.- Parámetros cinéticos obtenidos del ajuste a un modelo cinético de reacciones en serie. Influencia de la velocidad de calentamiento.

Reacción	$k_{0,i} (\text{mg}^{(1-n)}/\text{min})$	$E_{A,i} (\text{kJ/mol})$	$n (-)$
$A \rightarrow b \cdot B$ (R.1)	$3,79 \cdot 10^{10}$	240	1
$B \rightarrow c \cdot C$ (R.2)	2,16	33	2

Estas conclusiones corroboran las obtenidas en el apartado 3.3.1.2, en el que se ha realizado el ajuste de los datos experimentales obtenidos en el estudio de la influencia de la atmósfera de reacción. Sin embargo, aunque las tendencias obtenidas son iguales, los valores presentan diferencias. En este caso, R.1 es mucho más rápida que el obtenido con diferentes atmósferas de reacción mientras que R.2 es más lenta. En cuanto al orden de reacción, ambos ajustes coinciden en que son dos reacciones de orden 1 y 2. Estos resultados indican que la velocidad de reacción es influye en menor medida en las reacciones de desoxigenación (R.2) que la atmósfera de reacción.

Por último, en la Tabla 3.20 se muestran los coeficientes estequiométricos obtenidos para las reacciones anteriores. Como ya se ha comentado en apartados anteriores, estos coeficientes representan el rendimiento a los productos B y C. Así, en la tabla se observa que un aumento de la velocidad de calentamiento produce un menor rendimiento a B (*b*) mientras que aumenta el

rendimiento a C (c). Esto es debido a que, a velocidades de calentamiento elevadas, la energía del sistema aumenta más rápidamente favoreciendo el craqueo de la celulosa. Por tanto, la descomposición de la celulosa es mayor de manera que se obtiene un rendimiento mayor a productos de menor peso molecular, es decir, del producto C [48].

Tabla 3.20.-Coeficientes estequiométricos obtenidos de las diferentes velocidades de reacción estudiadas.

Veloc. Calentam. (°C/min)	3	10	20	42
b (-)	0,78	0,50	0,43	0,27
c (-)	0,35	0,37	0,41	0,57

El estudio cinético de la descomposición térmica de celulosa llevado a cabo a distintas velocidades de calentamiento mediante un mecanismo de reacciones en serie. Los resultados del ajuste indican que, un aumento de la velocidad de calentamiento, produce una mayor descomposición de la celulosa debido a un aumento más rápido de la temperatura. Esto resulta en un mayor rendimiento a productos de menor peso molecular (al producto C).

3.5 Referencias

- [1] G. W. Huber, S. Iborra y A. Corma, «Synthesis of Transportation Fuels from Biomass: Chemistry, Catalysts, and,» *Chemical Reviews*, vol. 106, pp. 4044-4098, 2006.
- [2] Z. Li, L. Yang, H. Cao, Y. Chang, K. Tang, Z. Cao, J. Chang, Y. Cao, W. Wang, M. Gao, C. Liu, D. Liu, H. Zhao, Y. Zhang y M. Li, «Carbon materials derived from chitosan/cellulose cryogel-supported zeolite imidazole frameworks for potential supercapacitor application,» *Carbohydrate polymers*, vol. 175, pp. 223-230, 2017.
- [3] H. Chen, X. Qu, N. Liu, S. Wang, X. Chen y S. Liu, «Study of the adsorption process of heavy metals cations on Kraft lignin,» *Chemical Engineering Research and Design*, vol. 139, pp. 248-258, 2018.
- [4] W. N. R. W. Isahak, M. W. Hisham, M. A. Yarmo y T.-y. Y. Hin, «A review on bio-oil production from biomass by using pyrolysis method,» *Renewable and Sustainable Energy Reviews*, vol. 16, pp. 5910-5923, 2012.
- [5] M. Gonçalves, M. Molina-Sabio y F. Rodríguez-Reinoso, «Modification of activated

- carbon hydrophobicity by pyrolysis of propene.» *Journal of Analytical and Applied Pyrolysis*, vol. 89, pp. 17-21, 2010.
- [6] N. T. Farrokh, H. Suopajarvi, P. Sulasalmi y T. Fabritius, «A thermogravimetric analysis of lignin char combustion,» *Energy Procedia*, vol. 158, pp. 1241-1248, 2019.
- [7] X. Hu y M. Gholizadeh, «Biomass pyrolysis: A review of the process development and challenges from initial researches up to the commercialisation stage,» *Journal of Energy Chemistry*, vol. 39, pp. 109-143, 2019.
- [8] S. Lowell, J. E. Shields, M. Thomas y M. Thommes, *Characterization of Porous Solids and Powders: Surface Area, Pore Size and Density*, Springer, Dorchecht, 2006.
- [9] X. Xie, B. Goodell, D. Zhang, D. C. Nagle, Y. Qian, M. L. Peterson y J. Jellison, «Characterization of carbons derived from cellulose and lignin and their oxidative behavior,» *Bioresource Technology*, vol. 100, pp. 1797-1802, 2009.
- [10] F. Rodriguez-Reinoso, «The Role of Carbon Materials in Heterogenous Catalysis,» *Carbon*, vol. 36, pp. 159-175, 1998.
- [11] A. C. Ferrari y D. M. Basko, «Raman spectroscopy as a versatile tool for studying the properties of graphene.,» *Nature Nanotechnology*, vol. 8, pp. 235-246, 2013.
- [12] L. M. Malard, M. A. Pimenta, G. Dresselhaus y M. S. Dresselhaus, «Raman spectroscopy in graphene,» *Physics Reports*, vol. 473, pp. 51-87, 2009.
- [13] T. Jawhari, A. Roid y J. Casado, «Raman spectroscopic characterization of some commercially available carbon black materials,» *Carbon*, vol. 11, pp. 1561-1565, 1995.
- [14] M. Dresselhaus y G. Dresselhaus, «Intercalation compounds of graphite,» *Advances in Physics*, vol. 30, pp. 139-326, 1981.
- [15] A. C. Ferrari, «Raman spectroscopy of graphene and graphite: Disorder, electron-phonon coupling, doping and nonadiabatic effects,» *Solid State Communications*, vol. 143, pp. 47-57, 2007.
- [16] I. B. M. R. G. L. A. B. I. Calizo, «Ultraviolet Raman microscopy of single and multilayer graphene,» *Journal of Applied Physics*, vol. 106, p. 043509, 2009.

- [17] F. Tunistra y K. Koenig, *Journal Chemical Physics*, p. 1126, 1970.
- [18] M. Inagaki, M. Toyoda, Y. Soneda y T. Morishita, «Nitrogen-doped carbon materials,» *Carbon*, vol. 132, pp. 104-140, 2018.
- [19] S. Xin, H. Yang, Y. Chen, M. Yang, L. Chen, X. Wang y H. Chen, «Chemical structure evolution of char during the pyrolysis of cellulose,» *Journal of Analytical and Applied Pyrolysis*, vol. 116, p. 263–271, 2015.
- [20] P. Gao, M. Wu,, B. Li y Y. Liu, «Structure characterization and oxidation mechanism study of porous biomorphic carbon template derived from basswood,» *Materials Research Bulletin*, vol. 44, pp. 644-648, 2009.
- [21] X. Ma, L. Li, Z. Zeng, R. Chen, C. Wang, K. Zhou y H. Li, «Experimental and theoretical demonstration of the relative effects of Odoping and N-doping in porous carbons for CO₂ capture,» *Applied Surface Science*, vol. 481, p. 1139–1147, 2019.
- [22] Y.-R. Rhim, D. Zhang, M. Rooney, D. C. Nagle, D. H. Fairbrother, C. Herman y D. G. Drewry III, «Changes in the thermophysical properties of microcrystalline cellulose as function of carbonization temperature,» *Carbon*, vol. 48, pp. 31-40, 2010.
- [23] J. Lahaye, G. Nansé, A. Bagreev y V. Strelko, «Porous structure and surface chemistry of nitrogen containing carbons from polimers,» *Carbon*, vol. 37, pp. 585-590, 1999.
- [24] J. Zhu, P. Xiao, H. Li y S. A. C. Carabineiro, «Graphitic Carbon Nitride: Synthesis, Properties, and Applications in Catalysis,» *ACS Applied Materials & Interfaces*, vol. 6, p. 16449–16465, 2014.
- [25] W. Chen, Y. Chen, H. Yang, K. Li, X. Chen y H. Chen, «Investigation on biomass nitrogen-enriched pyrolysis: Influence of temperature,» *Bioresource Technology*, vol. 249, p. 247–253, 2018.
- [26] W. Chen, K. Li, M. Xia, Y. Chen, H. Yang, Z. Chen, X. Chen y H. Chen, «Influence of NH₃ concentration on biomass nitrogen-enriched pyrolysis,» vol. 263, pp. 350-357, 2018.
- [27] A. Bagreev, J. A. Menendez, I. Dukhno, Y. Tarasenko y T. J. Bandoz, «Bituminous coal-based activated carbons modified with nitrogen as adsorbents of hydrogen sulfide,»

Carbon, vol. 42, p. 469–476, 2004.

- [28] M. B. Vázquez-Santos, E. Geissler, K. Laszlo, J.-N. Rouzaud, A. Martínez-Alonso y J. M. Tascón, «Comparative XRD, Raman, and TEM Study on Graphitization of PBO-Derived Carbon Fibers,» *Journal of Physical Chemistry C*, vol. 116, p. 257–268, 2012.
- [29] C. Zhou, C. Lai, D. Huang, G. Zeng, C. Zhang, M. Cheng, L. Hu, J. Wan, W. Xiong, M. Wen, X. Wen y L. Qin, «Highly porous carbon nitride by supramolecular preassembly of monomers for photocatalytic removal of sulfamethazine under visible light driven,» *Applied Catalysis B: Environmental*, vol. 220, pp. 202-210, 2018.
- [30] A. Thomas, A. Fischer, F. Goettmann, M. Antonietti, J.-O. Müller, R. Schlögl y J. M. Carlsson, «Graphitic carbon nitride materials: variation of structure and morphology and their use as metal-free catalysts,» *Journal of Materials Chemistry*, vol. 18, p. 4893–4908, 2008.
- [31] A. C. Ferrari y J. Robertson, «Interpretation of Raman spectra of disordered and amorphous carbon,» *PHYSICAL REVIEW B*, vol. 61, pp. 14095-14107, 2000.
- [32] L. He, M. Fei, J. Chen, Y. Tian, Y. Jiang, Y. Huang, K. Xu, J. Hu, Z. Zhao, Q. Zhang, H. Ni y L. Chen, «Graphitic C₃N₄ quantum dots for next-generation QLED displays,» *Materials Today*, vol. 22, pp. 76-84, 2019.
- [33] S. Wakeland, R. Martinez, J. K. Grey y C. C. Luhrs, «Production of graphene from graphite oxide using urea as expansion–reduction agent,» *Carbon*, vol. 48, p. 3463–3470, 2010.
- [34] Y. Zheng, Z. Zhang y C. Li, «A comparison of graphitic carbon nitrides synthesized from different precursors through pyrolysis,» *Journal of Photochemistry and Photobiology A: Chemistry*, vol. 332, p. 32–44, 2017.
- [35] M. Seredych, D. Hulicova-Jurcakova, G. Q. Lu y T. J. Bandosz, «Surface functional groups of carbons and the effects of their chemical character, density and accessibility to ions on electrochemical performance,» *Carbon*, vol. 46, p. 1475–1488, 2008.
- [36] X. Zhou, M. W. Nolte, B. H. Shanks y L. J. Broadbelt, «Experimental and Mechanistic Modeling of Fast Pyrolysis of Neat Glucose-Based Carbohydrates. 2. Validation and Evaluation of the Mechanistic Model,» *Industrial & Engineering*

- Chemistry Research*, vol. 53, p. 13290–13301, 2014.
- [37] N. C. Hildebrandt, P. Piltonen, J.-P. Valkama y M. Illikainen, «Self-reinforcing composites from commercial chemical pulps via partial dissolution with NaOH/urea,» *Industrial Crops & Products*, vol. 109, p. 79–84, 2017.
- [38] A. G. W. Bradbury, Y. Sakai y F. Shafizadeh, «A kinetic model for pyrolysis of cellulose,» *Journal of Applied Polymer Science*, vol. 23, pp. 3271-3280, 1979.
- [39] S. Marx, . I. Chiyanzu y N. Piyo, «Influence of reaction atmosphere and solvent on biochar yield and characteristics,» *Bioresource Technology*, vol. 164, p. 177–183, 2014.
- [40] H. Zhang, R. Xiao, D. Wang, G. He, S. Shao, J. Zhang y Z. Zhong, «Biomass fast pyrolysis in a fluidized bed reactor under N₂, CO₂, CO, CH₄ and H₂ atmospheres,» *Bioresource Technology*, vol. 102, pp. 4258-4264, 2011.
- [41] V. Dhyani y T. Bhaskar, «A comprehensive review on the pyrolysis of lignocellulosic biomass,» *Renewable Energy*, vol. 129, pp. 695-716, 2018.
- [42] Z. Zhang, Z. Zhu, B. Shen y L. Liu, «Insights into biochar and hydrochar production and applications: A review,» *Energy*, vol. 171, pp. 581-598, 2019.
- [43] L. Hu, L. Lin, Z. Wu, S. Zhou y S. Liu, «Chemocatalytic hydrolysis of cellulose into glucose over solid acid catalysts,» *Applied Catalysis B: Environmental*, Vols. %1 de %2174-175, pp. 225-243, 2015.
- [44] A. M. Silvestre-Albero, J. M. Juárez-Galán, J. Silvestre-Albero y F. Rodríguez-Reinoso, «Low-Pressure Hysteresis in Adsorption: An Artifact?,» *The Journal of Physical Chemistry C*, vol. 116, p. 16652–16655, 2012.
- [45] M. Garcia-Perez, *The Formation of Polyaromatic Hydrocarbons and Dioxins During Pyrolysis: A Review of the Literature with Descriptions of Biomass Thermochemical Reactions*, Washington: Washington State University, 2008.
- [46] M. Garcia-Perez, X. S. Wang, J. Shen, M. J. Rhodes, F. Tian, W.-J. Lee, H. Wu y C.-Z. Li, «Fast Pyrolysis of Oil Mallee Woody Biomass: Effect of Temperature on the Yield and Quality of Pyrolysis Products,» *Industrial & Engineering Chemistry Research*, vol. 47, pp. 1846-1854, 2008.

- [47] F. Rego, A. P. Soares Dias, M. Casquilho, F. C. Rosa y A. Rodrigues, «Fast determination of lignocellulosic composition of poplar biomass by thermogravimetry,» *Biomass and Bioenergy*, vol. 122, p. 375–380, 2019.
- [48] H. Haykiri-Acma, . S. Yaman y S. Kucukbayrak, «Effect of heating rate on the pyrolysis yields of rapeseed,» *Renewable Energy*, vol. 31, p. 803–810, 2006.
- [49] M. Figueras, I. J. Villar-Garcia, F. Viñes, C. Sousa, V. A. de la Peña O’Shea y F. Illas, «Correcting Flaws in the Assignment of Nitrogen Chemical Environments in N-Doped Graphene,» *The Journal of Physical Chemistry C*, vol. 123, p. 11319–11327, 2019.
- [50] A. Kovtun, D. Jones, S. Dell’Elce, E. Treossi, A. Liscio y V. Palermo, «Accurate chemical analysis of oxygenated graphene-based materials using X-ray photoelectron spectroscopy,» *Carbon*, vol. 143, pp. 268-275, 2019.
- [51] A. C. Ferrari, J. C. Meyer, V. Scardaci, C. Casiraghi, M. Lazzeri, F. Mauri, S. Piscanec, D. Jiang, K. S. Novoselov, S. Roth y A. K. Geim, «Raman Spectrum of Graphene and Graphene Layers,» *Physical Review Letters*, vol. 97, 2006.

CAPÍTULO 4. DESARROLLO DE CATALIZADORES BASADOS EN Ni/CDC PARA SU APLICACIÓN EN LA HIDROGENACIÓN DE CO₂.

Índice

4.1 ESTUDIO TERMODINÁMICO DE LA REACCIÓN DE HIDROGENACIÓN DE CO ₂ .	127
4.1.1 Influencia de la temperatura de reacción en la K_{eq} y en las fracciones molares en el equilibrio	129
4.1.2 Influencia de la relación H ₂ /CO ₂ en las fracciones molares en el equilibrio.....	134
4.2 INFLUENCIA DE LA ADICIÓN DE Mg Y/O Ce EN CATALIZADORES BASADOS EN Ni/CDC EN LA REACCIÓN DE HIDROGENACIÓN DE CO ₂ .	137
4.2.1 Caracterización de los catalizadores Ni, Mg y/o Ce soportados sobre carbón derivado de celulosa.....	139
4.2.1.1 Termogravimetría en atmósfera oxidante (TGA-Aire)	139
4.2.1.2 Adsorción de N ₂	141
4.2.1.3 Difracción de rayos X.....	142
4.2.1.4 Espectroscopía Fotoelectrónica de rayos X (XPS).....	143
4.2.1.5 Espectroscopía Raman	146
4.2.1.6 Microscopía electrónica de barrido (SEM).	149
4.2.1.7 Microscopía electrónica de transmisión (TEM).	149
4.2.2 Aplicación de los catalizadores basados en Ni/CDC a la hidrogenación de CO ₂ .	152
4.2.2.1 Estudio de la actividad catalítica de los catalizadores.....	152
4.2.2.2 Estudio de la estabilidad de los catalizadores.....	156
4.2.2.3 Caracterización tras la reacción.....	159
4.3 INFLUENCIA DE LA CARGA METÁLICA, TEMPERATURA DE SÍNTESIS Y DOPAJE CON NITRÓGENO EN LOS CATALIZADORES NiMg/CDC.....	164

4.3.1	Influencia de la carga metálica en los catalizadores NiMg/CDC	164
4.3.1.1	Caracterización de los catalizadores NiMg soportados sobre carbón derivado de celulosa	165
4.3.1.1.1	Termogravimetría en atmósfera oxidante (TGA-Aire).....	165
4.3.1.1.2	Adsorción de N ₂	166
4.3.1.1.3	Difracción de rayos X.....	167
4.3.1.1.4	Espectroscopía Fotoelectrónica de rayos X (XPS)	168
4.3.1.1.5	Espectroscopía Raman.....	169
4.3.1.1.6	Microscopía electrónica de transmisión (TEM).	171
4.3.1.2	Resultados de actividad y estabilidad de los catalizadores de NiMg/CDC en la hidrogenación de CO ₂	173
4.3.1.3.1	Estudio de la actividad catalítica de los catalizadores	173
4.3.1.3.2	Estudio de la estabilidad de los catalizadores NiMg/CDC	176
4.3.1.3.3	Caracterización tras la reacción.	179
4.3.2	Influencia de la temperatura de síntesis en los catalizadores NiMg/CDC	182
4.3.3.1	Caracterización de los catalizadores NiMg/CDC con un 3,5% Ni.....	182
4.3.3.1.1	Termogravimetría en atmósfera oxidante (TGA-Aire).....	182
4.3.3.1.2	Adsorción de N ₂	183
4.3.3.1.3	Difracción de rayos X.....	184
4.3.3.1.4	Espectroscopía Fotoelectrónica de electrones (XPS)	186
4.3.3.1.5	Espectroscopía Raman.....	187
4.3.3.1.6	Microscopía electrónica de transmisión (TEM).	189
4.3.3.2	Resultados de actividad y estabilidad de los catalizadores NiMg/CDC en la hidrogenación de CO ₂ . Influencia de la temperatura de descomposición térmica.	190
4.3.3.2.1	Estudio de la actividad catalítica de los catalizadores	190
4.3.3.2.2	Estudio de la estabilidad de los catalizadores	194
4.3.3.2.3	Estudio del proceso de desactivación de los catalizadores	197
4.3.4	Influencia de la temperatura de síntesis en los catalizadores NiMg/CDC-N	199

4.3.4.1	Caracterización de los catalizadores.....	199
4.3.5.1.1	Termogravimetría en atmósfera oxidante (TGA-Aire).....	200
4.3.5.1.2	Adsorción de N ₂	201
4.3.5.1.3	Difracción de Rayos X.....	203
4.3.5.1.4	Espectroscopía fotoelectrónica de electrones (XPS)	205
4.3.5.1.5	Espectroscopía Raman.....	207
4.3.5.1.6	Microscopía Electrónica de Transmisión (TEM)	209
4.3.5.2	Aplicación de los catalizadores basados en NiMg/CDC-N a la hidrogenación de CO ₂ .	211
4.3.3.1.1	Resultados experimentos de actividad catalítica.....	212
4.3.3.1.2	Resultados experimentos de estabilidad de los catalizadores	216
4.3.3.1.3	Estudio de la desactivación de los catalizadores.....	221
4.4	INFLUENCIA DE LA COMPOSICIÓN DE LOS CATALIZADORES NiMgCe/CDC.	223
4.5.1	Caracterización de los catalizadores.....	224
4.5.1.1	Termogravimetría en atmósfera oxidante (TGA-Aire)	224
4.5.1.2	Adsorción de N ₂	225
4.5.1.3	Difracción de rayos X.....	227
4.5.1.4	Espectroscopía Fotoelectrónica de rayos X (XPS).....	228
4.5.1.5	Espectroscopía Raman	230
4.5.1.6	Microscopía electrónica de transmisión (TEM).	232
4.5.2	Resultados de los test catalíticos.	233
4.3.4.1	Resultados de la actividad catalítica de los catalizadores.....	233
4.3.4.2	Resultados de la estabilidad de los catalizadores	237
4.3.4.3	Proceso de desactivación de los catalizadores.....	241
4.6	MODELADO CINÉTICO DE LA HIDROGENACIÓN DE CO ₂ UTILIZANDO EL CATALIZADOR NiMgCe/CDC.	243
4.6.1	Resultados experimentales	243

4.6.2	Mecanismos de Reacción y Modelos Cinéticos de Metanación de CO ₂	248
4.6.2.1	Mecanismos de reacción para la hidrogenación de CO ₂ a CH ₄	249
4.6.2.2	Aplicación de los modelos cinéticos desarrollados. Cálculo de los parámetros. 254	
4.7	Referencias	260

La creciente demanda energética, unida al uso de recursos energéticos principalmente de origen no renovable, ha producido un aumento de la concentración de CO_2 en la atmósfera. Teniendo en cuenta este escenario, se requiere el uso de nuevas fuentes de energía para cubrir la demanda y, además, que sean de origen renovable. Por otro lado, el aumento de la producción de CO_2 lo convierte en un compuesto abundante y accesible, por lo que tiene un bajo coste. La utilización de este compuesto como materia prima para la obtención de energía, solucionaría ambos problemas (tal y como se ha comentado en la introducción de esta memoria) y, además, esta energía es de origen renovable, por lo que es sostenible a largo plazo.

En este capítulo se ha estudiado la obtención de CH_4 como fuente de energía mediante la hidrogenación de CO_2 . Como ya se ha comentado, aunque esta reacción está termodinámicamente favorecida, se necesita el uso de un catalizador ya que está cinéticamente limitada. Los catalizadores más utilizados en este tipo de reacciones son los basados en Ni debido a su alta actividad catalítica y su bajo precio. Sin embargo, estos catalizadores pierden eficacia con el tiempo debido a que sufren desactivación durante la reacción. La adición de promotores como el Mg o el Ce mejoran por un lado la resistencia a la desactivación y, por otro, mejoran la adsorción de los reactivos, lo que también mejora su actividad catalítica. Por otro lado, el soporte también puede influir en las propiedades del catalizador y, por supuesto, en su rendimiento. Como se ha visto en el capítulo anterior, los soportes carbonosos obtenidos mediante mineralización biomórfica presentan numerosas ventajas. Entre ellas, se puede destacar que presenta muy buenas propiedades y, además, éstas se pueden moldear únicamente variando las condiciones de síntesis. Además, se pueden obtener catalizadores en una única etapa cuyas partículas, se encuentran dispersas en el soporte.

Por tanto, en este capítulo se presenta un estudio de la reacción de hidrogenación de CO_2 utilizando catalizadores basados en Ni soportados sobre material carbonoso. La materia prima utilizada como precursor del soporte es la celulosa ya que es el material que, tras los estudios realizados (tal y como se ha visto en el Capítulo 3), mejores propiedades presenta. Los catalizadores se prepararon mediante la impregnación de la celulosa con una disolución de los metales precursores siguiendo el protocolo descrito en el Capítulo 2 (apartado 2.2). Los catalizadores que se han preparado y probado en la hidrogenación de CO_2 , se muestran en la Tabla 4.1.

Tabla 4.1.- Descripción de las condiciones experimentales en las que se ha sintetizado cada

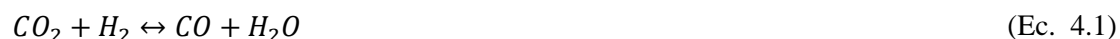
catalizador

NiMg/CDC	Relación atómica Ni/Mg = 1/1 % en peso Ni= 3,5%, 1,75% y 0,875% $T_f = 500, 600 \text{ y } 700 \text{ }^\circ\text{C}$
NiMgCe/CDC	Relación atómica Ni/Mg/Ce = 1/1/0-1/0/1 % en peso Ni= 3,5% $T_f = 500, 600 \text{ }^\circ\text{C}$
NiCe/CDC	Relación atómica Ni/Ce = 1/1 % en peso Ni= 3,5% $T_f = 500, 600 \text{ }^\circ\text{C}$
NiMg/CDC-N	Relación atómica Ni/Mg = 1/1 % en peso Ni= 3,5% $T_f = 500, 550, 600 \text{ y } 700 \text{ }^\circ\text{C}$

Antes de mostrar los resultados cinéticos obtenidos, se presenta un estudio termodinámico de la reacción de hidrogenación de CO_2 para obtener la conversión de CO_2 en el equilibrio y selectividad a CH_4 en función de la temperatura y la relación de H_2/CO_2 . En el estudio cinético se han investigado la influencia de la composición del catalizador, la carga metálica, la temperatura de síntesis y la adición de urea en la conversión de CO_2 y selectividad CH_4 a distintas temperaturas de operación.

4.1 ESTUDIO TERMODINÁMICO DE LA REACCIÓN DE HIDROGENACIÓN DE CO_2 .

Con el objeto de conocer cuál es la conversión de equilibrio, selectividad y rendimiento a CH_4 para cada una de las condiciones operacionales estudiadas, se ha realizado un estudio termodinámico. La hidrogenación de CO_2 implica múltiples reacciones que tienen lugar de forma simultánea. El CH_4 se produce principalmente a partir de la reacción directa de CO_2 y H_2 , mediante la reacción de Sabatier (Ec. 4.3). Sin embargo, también se obtiene mediante dos reacciones en serie: primero la reacción *Reverse Water Gas Shift* (RWGS, (Ec. 4.1) en la que se forma CO y H_2O y, a continuación, la hidrogenación de CO (Ec. 4.2), en la que se obtiene el producto de interés, el CH_4 . También se pueden producir otras reacciones secundarias, como la reacción de Boudouard (Ec. 4.4), en la que se produce C sólido mediante la dismutación del CO , cuya contribución es minoritaria cuando se trabaja con relaciones H_2/CO_2 elevadas [1]. También se pueden producir las reacciones de reformado seco de metano ($\text{CO}_2 + \text{CH}_4 \rightarrow 2 \cdot \text{CO} + 2 \cdot \text{H}_2$, DRM) o la descomposición de metano ($\text{CH}_4 \rightarrow \text{C}(\text{s}) + 2 \cdot \text{H}_2$) aunque su contribución es minoritaria debido a las temperaturas de trabajo utilizadas (menores a $500 \text{ }^\circ\text{C}$).



Estas reacciones son reversibles, por lo que es necesario estudiar el equilibrio termodinámico de la reacción [2] para evaluar el rendimiento de los catalizadores preparados. Para ello, en primer lugar se define el grado de avance de la reacción j (ξ_j) como:

$$d\xi_j = \frac{dn_i}{\nu_i} \quad (\text{Ec. 4.5})$$

siendo n_i los moles de la especie i y ν_i el coeficiente estequiométrico de la especie i en la reacción a estudio, considerándose positivo para los productos y negativo para los reactivos. Teniendo en cuenta las principales reacciones implicadas en este caso (Ec. 4.1, (Ec. 4.2 y (Ec. 4.3), en la Tabla 4.2 se muestran los coeficientes estequiométricos ($\nu_{i,j}$) correspondientes a la especie i en la reacción j y $\Delta\nu_j$, calculado como la diferencia entre ν_i de los productos y de los reactivos.

Tabla 4.2.- Coeficientes estequiométricos $\nu_{i,j}$ de cada compuesto en cada una de las reacciones implicadas.

$i \rightarrow$ $j \downarrow$	CO_2	H_2	CO	CH_4	H_2O	$\Delta\nu_j$
<i>Ec 4.1</i>	-1	-1	1	0	1	0
<i>Ec 4.2</i>	0	-3	-1	1	1	-2
<i>Ec 4.3</i>	-1	-4	0	1	2	-2
<i>Ec. 4.4</i>	1	0	-2	0	0	-1

Teniendo en cuenta estas definiciones, las fracciones molares obtenidas en el equilibrio de reacción se pueden definir como:

$$y_i = \frac{y_{i0} + \sum_j \nu_{i,j} \xi_j}{1 + \sum_j \nu_j \xi_j} \quad (\text{Ec. 4.6})$$

donde y_i es la fracción molar del componente i , y_{i0} es la fracción molar inicial de la especie i . A su vez, la constante de equilibrio de la reacción j viene dada por:

$$K_{eq,j} = \frac{y_{productos}}{y_{reactivos}} \quad (\text{Ec. 4.7})$$

donde $y_{productos}$ es el producto de las fracciones molares correspondientes a los productos de la reacción e $y_{reactivos}$ corresponde al de los reactivos. Esta expresión, aplicada a las reacciones (Ec. 4.1, (Ec. 4.2 y (Ec. 4.3, permite calcular las constantes del equilibrio de las reacciones implicadas como:

$$K_{eq,1} = \frac{y_{CO}y_{H_2O}}{y_{CO_2}y_{H_2}} \quad (\text{Ec. 4.8})$$

$$K_{eq,2} = \frac{y_{CH_4}y_{H_2O}}{y_{CO}y_{H_2}} \quad (\text{Ec. 4.9})$$

$$K_{eq,3} = \frac{y_{CH_4}y_{H_2O}}{y_{CO_2}y_{H_2}} \quad (\text{Ec. 4.10})$$

$$K_{eq,4} = \frac{y_{CO}y_C}{y_{CO_2}} \quad (\text{Ec. 4.11})$$

La energía de Gibbs disminuye durante una reacción irreversible. Por tanto, en una reacción reversible la energía de Gibbs alcanza un mínimo, que corresponde con el equilibrio termodinámico. En ese punto se cumple que el $dG=0$. Por ello, para obtener el estado en el equilibrio, se debe realizar una minimización de la energía de Gibbs. Además, para el cálculo de la K_{eq} hay que tener en cuenta que este parámetro varía en función de la temperatura, la presión y la concentración inicial de cada compuesto. En este trabajo se opera a presión atmosférica, por lo que K_{eq} varía con la temperatura y la composición inicial. Estas variables se estudiarán en los siguientes apartados.

4.1.1 Influencia de la temperatura de reacción en la K_{eq} y en las fracciones molares en el equilibrio

En este apartado se presenta la variación de la K_{eq} en función de la temperatura de reacción. Estas dos variables se relacionan mediante la siguiente ecuación:

$$K_{eq} = \exp\left(-\Delta G^o/RT\right) \quad (\text{Ec. 4.11})$$

donde ΔG^o es la energía estándar de Gibbs, R es la constante ideal de los gases y T es la

temperatura.

Por otra parte, la variación de la energía de Gibbs con la temperatura se puede expresar como:

$$\Delta G^{\circ} = \Delta H^{\circ} - T\Delta S^{\circ} \quad (\text{Ec. 4.12})$$

donde ΔH° es el calor estándar de reacción y ΔS° es la entropía estándar, que a su vez varían con la temperatura como sigue:

$$\Delta H^{\circ} = \Delta H_0^{\circ} + R \int_{T_0}^T \frac{\Delta C_p^{\circ}}{R} dT \quad (\text{Ec. 4.13})$$

$$T\Delta S^{\circ} = T\Delta S_0^{\circ} + R \int_{T_0}^T \frac{\Delta C_p^{\circ}}{R} \frac{dT}{T} \quad (\text{Ec. 4.14})$$

donde ΔH_0° y ΔS_0° son el calor de reacción y entropía a la temperatura de referencia T_0 (298,15K), T es la temperatura de trabajo y C_p° es la capacidad calorífica estándar a presión constante. Sustituyendo estas ecuaciones en la (Ec. 4.11 y teniendo en cuenta que $-T\Delta S^{\circ} = \Delta G^{\circ} - \Delta H^{\circ}$, se obtiene:

$$-\ln(K_{eq}) = \frac{\Delta G^{\circ}}{RT} = \frac{\Delta G_0^{\circ} - \Delta H_0^{\circ}}{RT_0} + \frac{\Delta H_0^{\circ}}{RT} + \frac{1}{T} \cdot \int_{T_0}^T \frac{\Delta C_p^{\circ}}{R} dT - \int_{T_0}^T \frac{\Delta C_p^{\circ}}{R} \frac{dT}{T} \quad (\text{Ec. 4.15})$$

Para la resolución de esta ecuación se ha considerado que la dependencia de C_p° con la temperatura es una función polinómica tal y como se expresa en la (Ec. 4.16):

$$\frac{C_p^{ig}}{R} = A + BT + CT^2 + \frac{D}{T^2} \quad (\text{Ec. 4.16})$$

donde C_p^{ig} es la capacidad calorífica de la especie i en fase gaseosa y A, B, C y D son constantes tabuladas para cada sustancia. En la Tabla 4.3 se recogen los valores de las constantes necesarias para la resolución de la (Ec. 4.15) obtenidos del trabajo de Smith, Ness y Abott [1].

Tabla 4.3.- Valores de A, B, C y D, ΔH_0° y ΔG_0° de cada especie extraídos de [1].

<i>i</i>	<i>A</i>	<i>B</i>	<i>C</i>	<i>D</i>	ΔH_0°	ΔG_0°
CO ₂	5,457	0,001045	0	-115700	-393509	-394359
H ₂	3,249	0,000422	0	8330	0	0
CO	3,376	0,000557	0	-3100	-110525	-137169
H ₂ O	3,470	0,001450	0	12100	-241818	-228572
CH ₄	1,702	0,009081	-2,164·10 ⁻⁶	0	-74520	-50460

De este modo, las integrales de la (Ec. 4.15 se pueden calcular como:

$$\int_{T_0}^T \frac{\Delta C_p^o}{R} dT = (\Delta A)T_0(\tau - 1) + \frac{\Delta B}{2}T_0^2(\tau^2 - 1) + \frac{\Delta C}{3}T_0^3(\tau^3 - 1) + \frac{\Delta D}{T_0} \left(\frac{\tau - 1}{\tau} \right) \quad (\text{Ec. 4.17})$$

$$\int_{T_0}^T \frac{\Delta C_p^o}{R} \frac{dT}{T} = (\Delta A) \ln(\tau) + \left[(\Delta B)T_0 + \left((\Delta C)T_0^2 + \frac{\Delta D}{\tau^2 \cdot T_0^2} \right) \cdot \left(\frac{\tau + 1}{2} \right) \right] \cdot (\tau - 1) \quad (\text{Ec. 4.18})$$

donde $\tau=T/T_0$ y ΔA , ΔB , ΔC y ΔD se expresan como:

$$\Delta A = \sum_i \nu_i A_i; \Delta B = \sum_i \nu_i B_i; \Delta C = \sum_i \nu_i C_i; \Delta D = \sum_i \nu_i D_i \quad (\text{Ec. 4.19})$$

De esta manera, se calcula la constante de equilibrio para cada reacción en un rango de temperaturas entre 25 y 525 °C, cuyos resultados se han representado en la Figura 4.1. Como se puede ver, las constantes de equilibrio de las hidrogenaciones, tanto de CO₂ (Ec. 4.2) como de CO (Ec. 4.3), y de la reacción de Boudouard disminuyen al aumentar la temperatura, ya que estas reacciones son exotérmicas ($\Delta H_r^0 = -164$, -206 kJ/mol y -173 KJ/mol, respectivamente). Sin embargo, la constante de equilibrio correspondiente a la reacción RWGS (Ec. 4.1), aumenta con la temperatura de reacción, debido a que esta reacción es endotérmica ($\Delta H_r^0 = 41$ kJ/mol). Además, esta constante muestra un valor mucho menor que las constantes de hidrogenación y de Boudouard por lo que esta reacción está menos desplazada hacia la formación de productos.

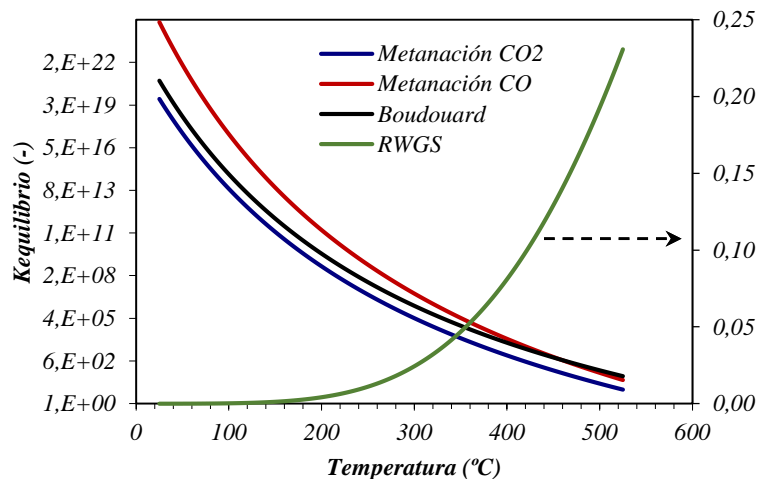


Figura 4.1.-Constante de equilibrio de las reacciones implicadas en función de la temperatura.

Conocida la K_{eq} , se calculan las composiciones en el equilibrio. En este trabajo, la reacción de hidrogenación de CO₂ se lleva a cabo en condiciones estequiométricas (a excepción del estudio cinético), es decir, con una relación H₂/CO₂ igual a 4. Los caudales utilizados, medidos en

condiciones normales STP, son 400 mL/min de H₂, $n_{H_2,IN}=17,85$ mmoles/min y 100 mL/min de CO₂, $n_{CO_2,IN}=4,46$ mmoles/min. En estas condiciones, la contribución de la reacción de Boudouard es despreciable [3] ya que la formación de CO es minoritaria. Aplicando la (Ec. 4.6) a cada especie gaseosa, se calcula la fracción molar para cada componente:

$$y_{CO_2} = \frac{n_{CO_2,IN} - \xi_1 - \xi_3}{n_{IN} - 2 \cdot (\xi_2 + \xi_3)} \quad (\text{Ec. 4.21})$$

$$y_{H_2} = \frac{n_{H_2,IN} - \xi_1 - 3 \cdot \xi_2 - 4 \cdot \xi_3}{n_{IN} - 2 \cdot (\xi_2 + \xi_3)} \quad (\text{Ec. 4.22})$$

$$y_{CO} = \frac{n_{CO,IN} + \xi_1 - \xi_2}{n_{IN} - 2 \cdot (\xi_2 + \xi_3)} \quad (\text{Ec. 4.23})$$

$$y_{CH_4} = \frac{n_{CH_4,IN} + \xi_2 + \xi_3}{n_{IN} - 2 \cdot (\xi_2 + \xi_3)} \quad (\text{Ec. 4.24})$$

$$y_{H_2O} = \frac{n_{H_2O,IN} + \xi_1 + \xi_2 + 2 \cdot \xi_3}{n_{IN} - 2 \cdot (\xi_2 + \xi_3)} \quad (\text{Ec. 4.25})$$

siendo ξ_1 , ξ_2 y ξ_3 los avances de las reacciones descritas por las ecuaciones (Ec. 4.1, (Ec. 4.2 y (Ec. 4.3.

Sustituyendo las fracciones molares obtenidas en las (Ec. 4.21 a (Ec. 4.25) en las ecuaciones (Ec. 4.8 a (Ec. 4.10, se obtienen las expresiones para las constantes de equilibrio:

$$K_{1,eq} = \frac{(\xi_1 + \xi_3)(2 \cdot \xi_1 + \xi_2 + \xi_3)}{(n_{CO_2,IN} - \xi_1 - \xi_2)(n_{H_2,IN} - 4 \cdot \xi_1 - \xi_2 - 3 \cdot \xi_3)} \quad (\text{Ec. 4.26})$$

$$K_{2,eq} = \frac{(\xi_1 - \xi_2)(2 \cdot \xi_1 + \xi_2 + \xi_3)}{(n_{CO_2,IN} - \xi_1 - \xi_2)(n_{H_2,IN} - 4 \cdot \xi_1 - \xi_2 - 3 \cdot \xi_3)} \quad (\text{Ec. 4.27})$$

$$K_{3,eq} = \frac{(\xi_1 + \xi_3)(2 \cdot \xi_1 + \xi_2 + \xi_3)}{(\xi_1 - \xi_2)(n_{H_2,IN} - 4 \cdot \xi_1 - \xi_2 - 3 \cdot \xi_3)} \quad (\text{Ec. 4.28})$$

Resolviendo el sistema de ecuaciones, cuyas incógnitas son ξ_1 , ξ_2 y ξ_3 , se obtiene la evolución de las fracciones molares de cada especie en el equilibrio en función de la temperatura de reacción. Los resultados se representan en la Figura 4.2.

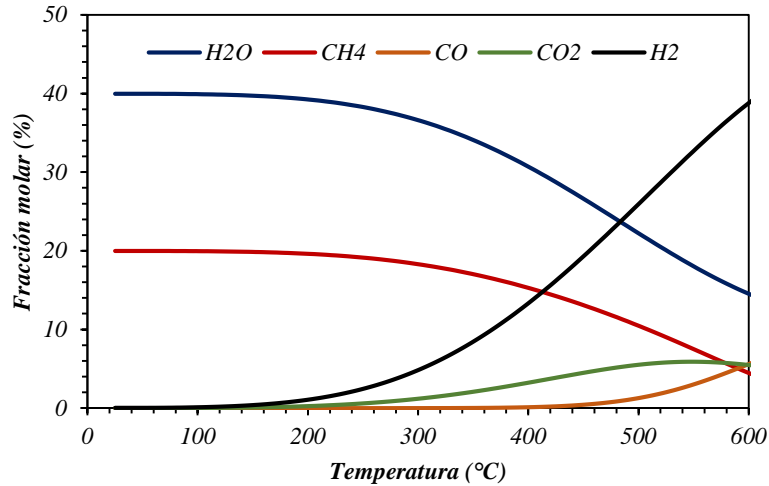


Figura 4.2.- Fracciones molares en el equilibrio de cada especie en función de la temperatura de reacción. Relación $H_2/CO_2=4$; H_2 alimentado: 17,85mmoles/min y N_2 alimentado: 8,92mmoles/min.

Siguiendo la tendencia descrita por las constantes de equilibrio, las fracciones molares de los productos de la reacción de Sabatier (CH_4 y H_2O) disminuyen al aumentar la temperatura mientras que los reactivos (CO_2 y H_2) siguen una tendencia inversa. En cuanto al CO , presenta una fracción molar nula hasta los 450 °C. A temperaturas mayores la fracción de CO aumenta, ya que la reacción *RWGS* está favorecida a altas temperaturas.

A partir de estos datos, se calcula la conversión de CO_2 en el equilibrio ($X_{CO_2,eq}$), así como las selectividades a CH_4 y CO ($S_{CH_4,eq}$ y $S_{CO,eq}$) y el rendimiento a CH_4 ($Y_{CH_4,eq}$) en condiciones de equilibrio, sustituyendo en las siguientes ecuaciones:

$$X_{CO_2,eq} = \frac{n_{CO_2,IN} - n_{CO_2,eq}}{n_{CO_2,IN}} \quad (\text{Ec. 4.29})$$

$$S_{CH_4,eq} = \frac{n_{CH_4,eq}}{n_{CO_2,IN} - n_{CO_2,eq}} \quad (\text{Ec. 4.30})$$

$$S_{CO} = \frac{n_{CO,eq}}{n_{CO_2,IN} - n_{CO_2,eq}} \quad (\text{Ec. 4.31})$$

$$Y_{CH_4,eq} = \frac{n_{CH_4,eq}}{n_{CO_2,IN}} \quad (\text{Ec. 4.32})$$

La evolución de la conversión de equilibrio, selectividades y rendimiento en función de la temperatura se muestran en la Figura 4.3. La conversión de CO_2 disminuye a temperaturas mayores a 200 °C alcanzando un mínimo a 570 °C debido a que la hidrogenación de CO_2 y CO

están menos favorecidas con la temperatura. Por otro lado, la selectividad a CH_4 es del 100% hasta los 400 °C aproximadamente, ya que la contribución de la reacción *RWGS* es prácticamente nula. El rendimiento a CH_4 disminuye a partir de los 200 °C debido a una disminución de la conversión de CO_2 . A partir de los 400 °C, esta disminución se acentúa debido a que también cae la selectividad a CH_4 debido a que, además de que la hidrogenación de CO_2 y CO están menos favorecidas a altas temperaturas, la reacción *RWGS* está más favorecida en este sentido.

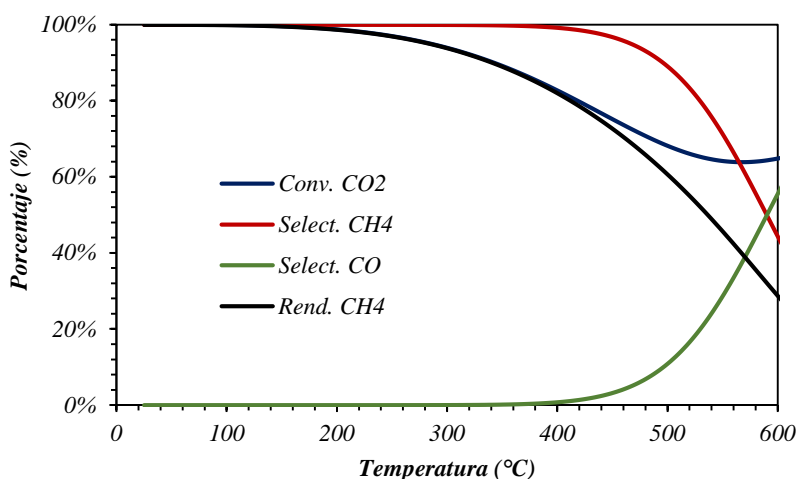


Figura 4.3.- Conversión de CO_2 , selectividad a CH_4 y CO y rendimiento a CH_4 en el equilibrio en función de la temperatura. Relación $\text{H}_2/\text{CO}_2=4$; H_2 alimentado: 17,85mmoles y N_2 alimentado: 8,92mmoles.

4.1.2 Influencia de la relación H_2/CO_2 en las fracciones molares en el equilibrio

En el presente apartado se estudia la evolución de la composición en el equilibrio en función de la composición de la alimentación utilizada (expresada como la relación H_2/CO_2 , a la que denotamos por *R*). Para ello, se parte de un flujo molar de H_2 constante con un valor de 17,85 mmoles/min y se varía el flujo de CO_2 para obtener la *R* deseada. El resto del flujo de alimentación es N_2 hasta alcanzar un flujo molar total de 31,25 mmoles/min. Además, se ha fijado la temperatura de reacción en 325 °C. La elección de esta temperatura se realizó teniendo en cuenta dos aspectos. Por un lado, a temperaturas bajas, la selectividad a CH_4 es prácticamente del 100%, como se ha podido observar en la figura anterior. Por otro lado, los estudios de actividad de los catalizadores dopados, descritos en los apartados 4.2 al 4.4, indicaron que, a temperaturas menores a 300 °C, no todos ellos son activos debido a impedimentos cinéticos. Teniendo en cuenta el compromiso entre selectividad y actividad, para los ensayos de estabilidad se fijó en 325 °C ya que la reacción está más favorecida (valores de selectividad mayores) y todos los catalizadores

son activos.

A esta temperatura, 325 °C, las constantes en el equilibrio, obtenidas a partir de la (Ec. 4.15 aplicada a cada reacción, muestran unos valores de $7,6 \cdot 10^4$, $3,4 \cdot 10^{-2}$, $2,22 \cdot 10^6$ y $4,94 \cdot 10^5$ para la reacción de metanación de CO_2 , la reacción RWGS, la reacción de metanación de CO y la reacción de Boudouard, respectivamente. Los flujos molares de entrada de los reactivos, de H_2 y CO_2 , varían según la relación H_2/CO_2 estudiada.

Mediante el mismo método que en el apartado anterior, resolviendo el sistema de ecuaciones, se obtienen las fracciones molares en el equilibrio en función de R , relación de H_2/CO_2 .

A modo de ejemplo, en la Figura 4.4 se han representado las fracciones molares de cada especie obtenidas en función de R . En esta figura se indica la relación estequiométrica ($R=4$) con una línea discontinua. Como se puede observar, el H_2O es la especie mayoritaria en todos los casos, alcanzando una fracción molar de 41% cuando R es igual a 2 ya que es producto en las reacciones de hidrogenación de CO y CO_2 . La fracción molar de CH_4 obtenido corresponde a la mitad de la del H_2O debido a que la metanación de CO_2 produce una molécula de CH_4 y dos de H_2O . Sin embargo, esto es válido a R mayores a 2,8, ya que, a R menores, se obtiene hasta un 6% de C (s) producido mediante la reacción de Boudouard ($2\text{CO} \rightarrow \text{CO}_2 + \text{C(s)}$) (Ec 4.4). También cabe destacar la ausencia de CO en el equilibrio a esta temperatura, ya que, como muestra la Figura 4.2, el CO no se forma hasta los 450 °C aproximadamente.

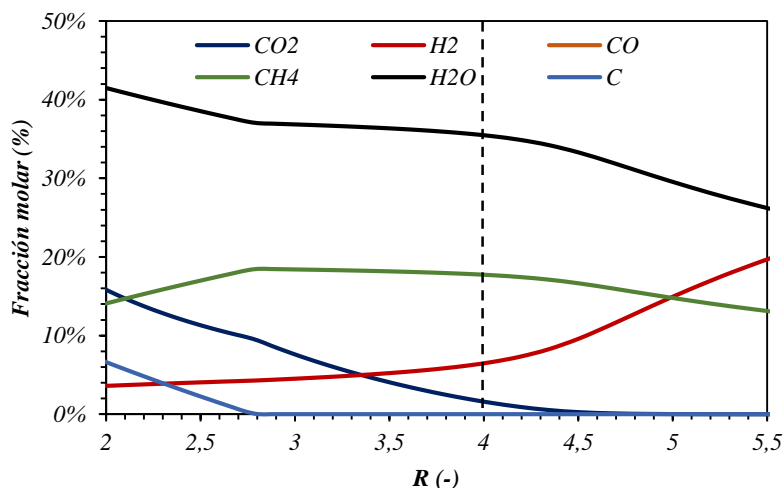


Figura 4.4.- Fracciones molares en el equilibrio de cada especie partiendo de 17,85 mmoles/min de H_2 y 31,25 mmoles/min totales a 325 °C, 1 atm. Influencia de la relación H_2/CO_2 .

A partir de las fracciones molares, se calcula la conversión, selectividad y rendimiento a CH_4

en el equilibrio mediante las (Ec. 4.28 a (Ec. 4.31. Este mismo procedimiento se ha realizado a varias temperaturas de reacción, entre 200 y 500 °C, cuyos resultados se muestran en la Figura 4.5. Un incremento de la relación H_2/CO_2 produce un aumento de la conversión de CO_2 y la selectividad a CH_4 en el equilibrio. Esto es debido a que, para valores de R mayores a 4,0, es decir, mayores que la relación estequiométrica, el CO_2 es el reactivo limitante, por lo que cuanto más en exceso se encuentre el H_2 mayor será la conversión de CO_2 ya que más favorecidas están las reacciones de hidrogenación hacia la formación de CH_4 . Por otra parte, se observa que esta conversión disminuye al aumentar la temperatura de reacción, como ya se vio en el apartado anterior. Además, en las curvas se observa un cambio brusco de pendiente, que tiene lugar a valores de R mayores cuanto menor es la temperatura de reacción. Esto es debido a que la reacción de Boudouard está favorecida a bajas temperaturas (reacción exotérmica, $\Delta H = -173$ kJ/mol), por lo que es necesaria una mayor concentración de H_2 (valores de R elevados) para favorecer la hidrogenación de CO_2 y CO hacia la formación de CH_4 y, así, evitar la formación de CO , reactivo de la reacción de Boudouard [2].

Por último, se observa que el rendimiento a CH_4 en el equilibrio es del 100% si se utilizan relaciones de R en la alimentación mayores a 4,0 y temperaturas inferiores a 400 °C. A temperaturas mayores o R menores, el rendimiento disminuye hasta obtener un 29% con $R=2$ a 500 °C.

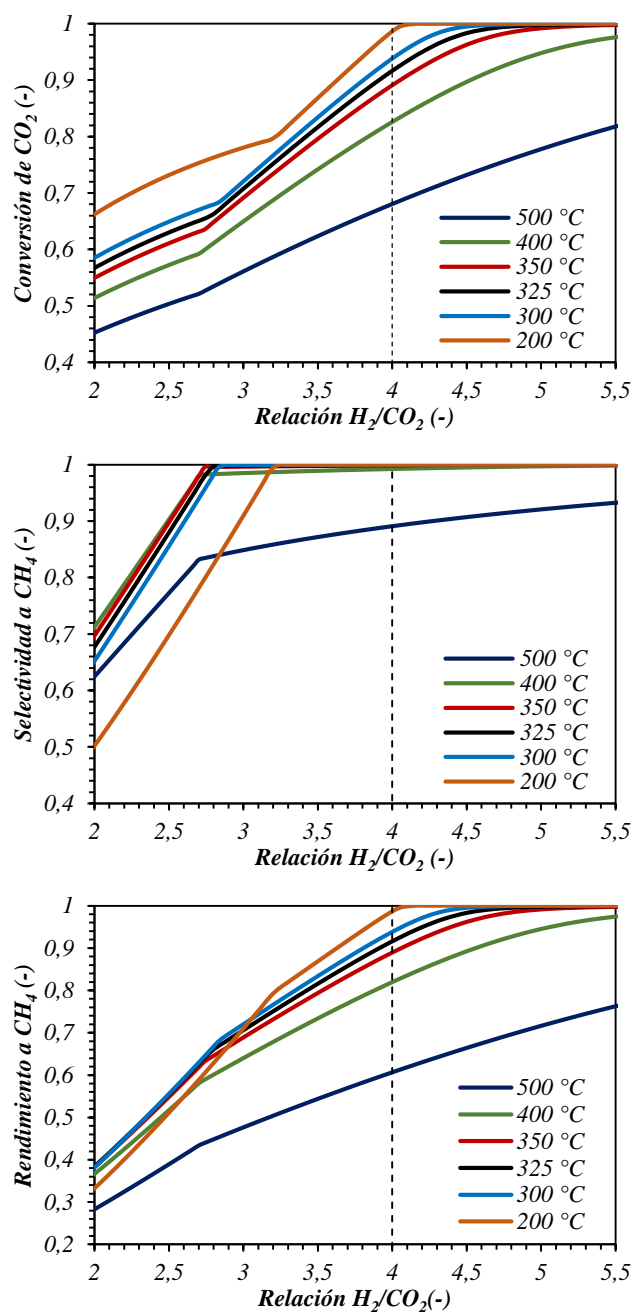


Figura 4.5.- Conversión de CO₂, selectividad y rendimiento a CH₄ en el equilibrio en función de la temperatura de reacción y de la relación H₂/CO₂ R. La línea discontinua representa la relación H₂/CO₂ estequiométrica.

4.2 INFLUENCIA DE LA ADICIÓN DE Mg Y/O Ce EN CATALIZADORES BASADOS EN Ni/CDC EN LA REACCIÓN DE HIDROGENACIÓN DE CO₂.

Con el objetivo de optimizar los catalizadores basados en Ni/CDC, se ha estudiado la

influencia de la adición de distintos metales promotores en las propiedades físico-químicas de estos catalizadores, así como su actividad y selectividad durante la reacción de metanación tal como se describe en el Capítulo 2 (apartado 2.3).

Como se ha comentado en el Capítulo 1, los catalizadores basados en Ni son muy utilizados en este tipo de reacciones ya que presentan una alta actividad y tienen bajo coste, lo que lo convierte en un metal muy atractivo. Sin embargo, este tipo de catalizadores se desactivan durante la reacción [4]. La adición de promotores puede minimizar la desactivación del catalizador e, incluso, mejorar su actividad. Bette y cols. [5] utilizaron un catalizador basado en una hidrotalcita de Ni, Mg y Al con gran estabilidad que mostró un 75% de conversión de CO₂ (WHSV=1100mL/g_{cat}·min) debido a una mayor dispersión de la partículas metálicas y resistencia a la sinterización y la deposición de coque. El Ce también presenta un efecto promotor en esta reacción. Por ejemplo, Atzori y cols. [6] realizaron un estudio de la concentración de CeO₂ en el catalizador NiO-CeO₂ y su influencia en la actividad en la reacción de metanación de CO₂. Sus resultados mostraron un aumento de la conversión en un 22% respecto al catalizador sin dopar. En este caso, no solo se mejora la dispersión del Ni, sino también, la adsorción de CO₂ en el soporte. Por otro lado, el Mo también favorece la dispersión del Ni y, en este caso, también aumenta la resistencia al envenenamiento por azufre debido a sus propiedades similares a los metales nobles [7]. Estos autores Xiong y cols. [8] encontraron que el catalizador de Cu-Mo₂C-C mostró un aumento de la conversión de CO₂ en la reacción de metanación en un 8% respecto del catalizador sin Mo₂C.

Para la realización de este estudio, en primer lugar, se realizó un análisis preliminar de la influencia de la adición de Mg, Ce, Al y Mo a este tipo de catalizadores. Los resultados mostraron un mayor rendimiento a CH₄ con la adición de Mg o Ce mientras que, la adición de Al, resultó en una disminución del rendimiento del 15% y, en el caso del Mo, el catalizador resultó inactivo en la reacción (ver Anexo 1).

Por todo ello, se descartaron el Al y el Mo como promotores y se decidió estudiar en mayor profundidad la adición de Mg y Ce. A continuación, se describen los resultados obtenidos con los catalizadores Ni/CDC, NiMg/CDC, NiMgCe/CDC, NiCe/CDC (relación atómica Ni/Me=1/1 siendo Me=Mg y/o Ce: Ni/Mg=1/1, Ni/Mg/Ce=1/0,5/0,5 y Ni/Ce=1/1). Los catalizadores fueron sintetizados con un 3,5% de Ni y a una temperatura de descomposición de 500 °C. Se eligió esta temperatura debido a que la celulosa se descompone entre 450 y 500 °C y una temperatura de síntesis baja para evitar la sinterización de las partículas metálicas. Los catalizadores fueron

caracterizados después de su preparación mediante las siguientes técnicas: TGA-Aire, adsorción de N₂, XRD, XPS, espectroscopía Raman y TEM, descritas en el Capítulo 2 (apartado 2.5). Después, se realizaron ensayos para determinar su actividad catalítica y su estabilidad en la reacción de hidrogenación de CO₂, siguiendo el protocolo descrito en el Capítulo 2 (apartado 2.3). Los catalizadores probados en el ensayo de estabilidad se caracterizaron mediante XRD, SEM y TEM.

4.2.1 Caracterización de los catalizadores Ni, Mg y/o Ce soportados sobre carbón derivado de celulosa

4.2.1.1 Termogravimetría en atmósfera oxidante (TGA-Aire)

Con el fin de conocer el contenido metálico y la estabilidad térmica de los catalizadores preparados, se realizaron análisis termogravimétricos en atmósfera oxidante. Esta técnica se ha descrito en el apartado 2.1, así como el método seguido para calcular el porcentaje de metal y de soporte que componen cada catalizador.

En la Figura 4.6 se observan las curvas termogravimétricas obtenidas de los catalizadores preparados con distinta composición, además se incluye la curva del soporte, sin carga metálica. En general, se observa que, alrededor de los 80°C, los catalizadores pierden un 5% de su peso como resultado de la pérdida de agua. Esta pérdida de agua es algo mayor que en el caso del CDC (2%) ya que los catalizadores son más hidrófilos que el soporte debido al aumento de la polaridad por la presencia de los metales. A continuación, la principal pérdida de peso tiene lugar entre 270 y 440 °C y que corresponde a la oxidación de las partículas de Ni que se encuentran reducidas, y, principalmente, a la combustión del soporte carbonoso. Esta combustión tiene lugar a temperaturas menores (530 °C) que en el caso del soporte CDC ya que el proceso está catalizado por los metales presentes [9]. Comparando los catalizadores dopados, se observa que la presencia de Ce disminuye la temperatura de combustión, siendo menor para el catalizador con mayor contenido en Ce (NiCe/CDC). Esta disminución es debida a que el Ce tiene mayor actividad catalítica que el Mg, por lo que la combustión tiene lugar a temperaturas menores. De esta manera, el NiMg/CDC presenta mayor estabilidad frente a la combustión que los catalizadores dopados con Ce, ya que su combustión tiene lugar a una temperatura mayor, 370 °C frente a los 280 °C que presenta el menos estable, el NiCe/CDC. Por otro lado, la combustión del Ni/CDC tiene lugar a temperaturas mayores, 440 °C, debido a la ausencia de un metal promotor.

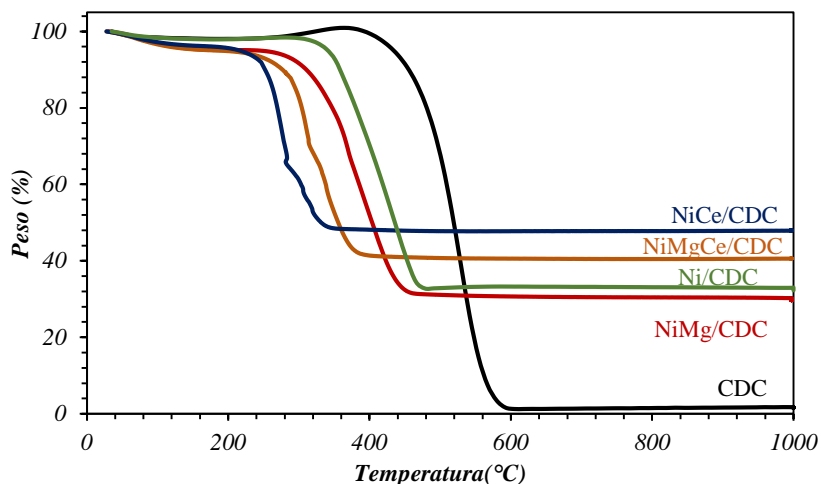


Figura 4.6.- Perfiles TGA-Aire de los catalizadores sintetizados con un 3,5% en peso Ni a 500 °C y el soporte CDC sintetizado en las mismas condiciones. Influencia de la composición del catalizador.

En la Tabla 4.4 se muestra la composición nominal y experimental de los catalizadores después de su preparación. Estas composiciones han sido calculadas según la metodología descrita en el apartado 2.1 del Capítulo 2 de este trabajo. Como se observa, en todos los casos, el contenido metálico final, lógicamente, es mucho más alto que el contenido inicial sobre celulosa (3,5 % nominal de Ni). Esto es debido a que la mayor parte de la masa de la celulosa original se pierde durante la descomposición térmica llevada a cabo durante la síntesis en forma de vapores y líquidos orgánicos. Así, El catalizador Ni/CDC, que contiene inicialmente un 3,5% en peso de Ni, tras la descomposición se obtiene un 25% de Ni en el catalizador final. Por otra parte, en los catalizares dopados, la sustitución de Mg por Ce produce un aumento del contenido metálico en peso total debido a que el Ce es tiene mayor peso atómico que el Mg y la relación atómica Ni/Me se mantiene constante en 1/1 para todos los catalizadores. En consecuencia, se puede ver cómo el porcentaje de soporte CDC es menor cuanto menor es el contenido en Mg. A pesar del alto contenido metálico, la mayor parte del catalizador está formado por el soporte carbonoso, el cual representa un porcentaje por encima del 62% en todos los casos.

Tabla 4.4.- Relación atómica y porcentaje en peso de Ni, Mg, Ce y el soporte (CDC) obtenidos de los catalizadores sintetizados con un 3,5% de Ni a 500°C y el soporte CDC. Influencia de la composición del catalizador.

<i>Catalizador</i>	<i>Ni/Mg/Ce</i>	<i>% Ni exp.</i>	<i>% Mg exp</i>	<i>% Ce exp</i>	<i>% CDC</i>
<i>Ni/CDC</i>	<i>1/0/0</i>	<i>25</i>	<i>-</i>	<i>-</i>	<i>75</i>
<i>NiCe/CDC</i>	<i>1/0/1</i>	<i>11</i>	<i>-</i>	<i>27</i>	<i>62</i>
<i>NiMgCe/CDC</i>	<i>1/0,5/0,5</i>	<i>13</i>	<i>3</i>	<i>15</i>	<i>69</i>
<i>NiMg/CDC</i>	<i>1/1/0</i>	<i>15</i>	<i>6</i>	<i>-</i>	<i>79</i>
<i>CDC</i>	<i>-</i>	<i>-</i>	<i>-</i>	<i>-</i>	<i>99</i>

4.2.1.2 Adsorción de N₂.

La caracterización de los catalizadores mediante la técnica de adsorción de N₂ se ha llevado a cabo para conocer cómo influye la adición de los metales promotores en las propiedades texturales de los mismos.

En la Figura 4.7 se muestran las isotermas de adsorción-desorción de N₂ medidas para los catalizadores sintetizados Ni/CDC, NiMg/CDC, NiMgCe/CDC y NiCe/CDC. Según la clasificación de la IUPAC [10], estas isotermas presentan una forma comprendida entre tipo II y tipo IV con histéresis tipo H₄. Este tipo de isotermas son características de los sólidos meso y microporosos. El tipo de histéresis H₄ se asocia a una estructura de poros en forma de placas cuya distribución de tamaño de poro se encuentra en la zona de microporos. Las isotermas muestran que la adición de un segundo metal produce una pérdida de volumen de poro, así como de área específica. Sin embargo, la adición de Ce tiene un efecto más pronunciado, de manera que, al aumentar la cantidad de Ce en el catalizador, esta pérdida de volumen y área es mayor.

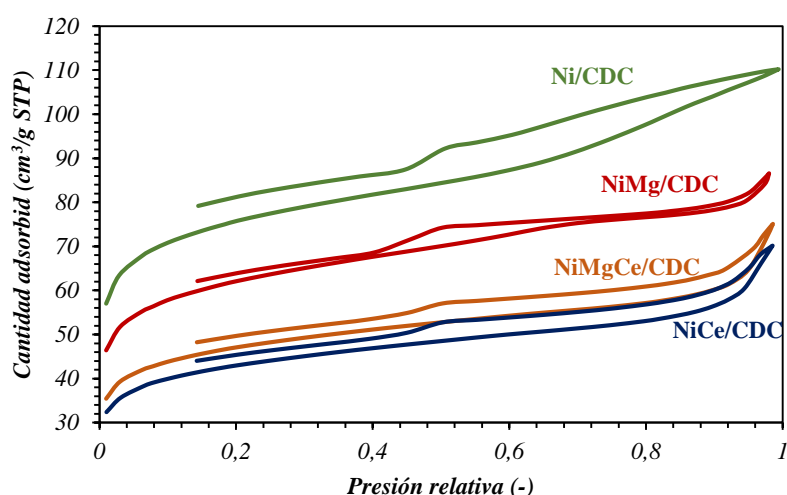


Figura 4.7.- Isotermas de adsorción de N₂ obtenidas de los catalizadores sintetizados con 3,5% en peso Ni a 500°C. Influencia de la composición del catalizador.

La Tabla 4.3 muestra los resultados de área superficial, volumen de poro, porcentaje de microporos y diámetro medio de poro calculados mediante el método BET, DR y HK, respectivamente, a partir de las isothermas de adsorción de N₂ anteriores. Estos resultados indican que la adición de Mg y/o Ce en la síntesis influye en las propiedades texturales del catalizador. Así, el Ni/CDC presenta una superficie de 283 m²/g mientras que la adición de Mg reduce esta superficie a 230 m²/g. Además, una sustitución parcial (NiMgCe/CDC), o total (NiCe/CDC) del Mg por Ce resulta en una superficie menor cuanto mayor es el contenido de Ce en el catalizador, obteniéndose una superficie de 159 m²/g con el catalizador Ni/Ce. Esta misma tendencia se observa con el volumen de poro y el porcentaje de microporos. La explicación más probable es que las especies de Ce bloqueen los poros más fácilmente debido a que el tamaño del CeO₂ es mayor que el MgO. Por tanto, en presencia de Ce el número de microporos accesibles y, por ende, el área y el volumen total, son menores. En general, estos catalizadores muestran una estructura principalmente microporosa ya que presentan un alto porcentaje de microporos (mayor al 65%) y un diámetro medio de poro de en torno a 9 Å.

Tabla 4.5.- Área superficial calculada mediante el método BET, volumen de poro obtenida mediante método DR y porcentaje de microporos y diámetro medio de poro obtenida mediante el método HK de los catalizadores preparados con 3,5% en peso Ni a 500°C. Influencia de la composición del catalizador.

<i>Catalizador</i>	<i>S_{BET}</i> <i>(m²/g)</i>	<i>Vol. Poro</i> <i>(cm³/g)</i>	<i>Porcentaje</i> <i>Vol. Microporos (%)</i>	<i>Diámetro de</i> <i>poro (Å)</i>
<i>Ni/CDC</i>	283	0,170	79	8
<i>NiMg/CDC</i>	230	0,134	77	8
<i>NiMgCe/CDC</i>	174	0,116	66	9
<i>NiCe/CDC</i>	159	0,109	65	9

4.2.1.3 Difracción de rayos X.

En la Figura 4.8 se muestran los resultados de difracción de rayos X para cada catalizador. Los difractogramas indican que el catalizador Ni/CDC está formado por Ni metálico y NiO y el NiCe/CDC por Ni metálico y CeO₂. En cuanto a los catalizadores que contienen Mg; NiMg y NiMgCe/CDC, además de los picos correspondientes al Ni metálico y al CeO₂ se observan unos picos situados a 37,2°, 42,9°, 62,3° y 78,6° que pueden asociarse con el NiO, el MgO o una solución sólida de ambos. El NiO y el MgO pueden formar fácilmente una solución sólida debido a que ambos forman una estructura similar al NaCl ya que tienen radios iónicos similares [11]. También se observa un pico muy ancho a 26° que corresponde al soporte carbonoso, el cual es principalmente amorfo debido a la baja temperatura de síntesis.

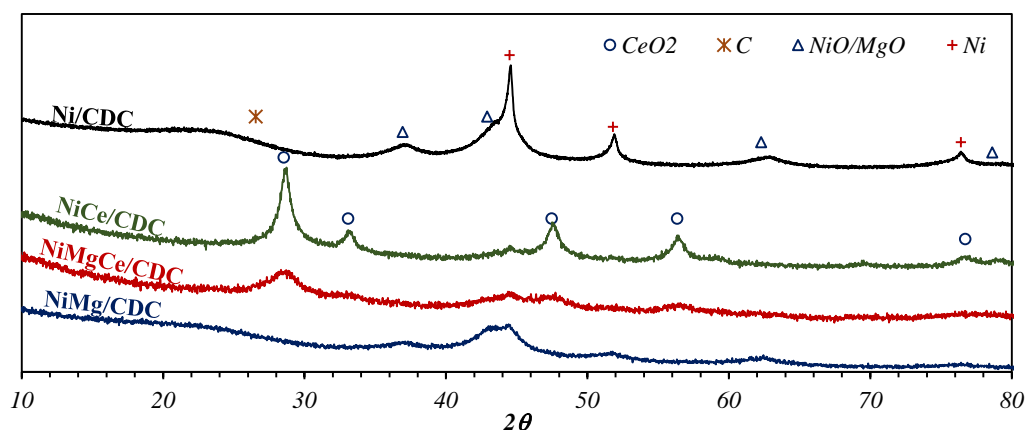


Figura 4.8.- Espectros de difracción de rayos X de los catalizadores preparados con 3,5% en peso Ni a 500°C. Influencia de la composición del catalizador.

Si analizamos el pico principal correspondiente al Ni metálico a $2\theta=44^\circ$, se observa que la adición de promotores, la intensidad de dicho pico disminuye y su anchura aumenta, lo que indica un menor tamaño de cristalita. El tamaño de partícula calculado mediante la ecuación de Scherrer (Ec. 2.3) de cada especie se muestra en la Tabla 4.4. El Ni/CDC muestra un tamaño de cristalita de Ni de 14 nm, mientras que la adición de Ce y/o Mg disminuye su tamaño. Así, el catalizador NiMg/CDC presenta el menor tamaño de partícula para el Ni (6 nm). Al aumentar el contenido de Ce en el catalizador, su tamaño aumenta, obteniéndose un tamaño de Ni de 9 nm con el catalizador NiCe/CDC. Por otro lado, analizando los resultados obtenidos para el resto de especies en los catalizadores bimetálicos, NiMg y NiCe/CDC, se observa que las partículas de CeO_2 son más grandes que las de MgO, 8 nm y 4 nm respectivamente. Esto puede ser debido a que el CeO_2 es una molécula de mayor tamaño y que tiende a sinterizar más fácilmente [9]. En el catalizador NiMgCe/CDC, el MgO y el CeO_2 son de tamaño muy similar. Esto puede ser debido al menor contenido en Ce de este catalizador respecto al NiCe/CDC, lo que resulta en una menor sinterización de esta especie durante la síntesis del catalizador.

Tabla 4.6.- Tamaño de partícula obtenido de los picos de XRD calculados mediante la ecuación de Scherrer de los catalizadores preparados con 3,5% en peso Ni a 500°C. Influencia de la composición del catalizador.

<i>Catalizador</i>	<i>Ni (nm)</i>	<i>NiO-MgO (nm)</i>	<i>CeO₂ (nm)</i>
<i>Ni/CDC</i>	14	5	-
<i>NiCe/CDC</i>	9	-	8
<i>NiMgCe/CDC</i>	7	5	4
<i>NiMg/CDC</i>	6	4	-

4.2.1.4 Espectroscopía Fotoelectrónica de rayos X (XPS)

Con el fin de conocer la composición superficial de los catalizadores y el estado de oxidación

en el que se encuentran los diferentes átomos se realizaron análisis de espectroscopía fotoelectrónica de rayos.

En la Figura 4.9 se muestran los espectros de XPS del níquel (nivel 2p) y el cerio (nivel 3d), debido a que la energía de enlace es próxima (en un rango de 40 eV), del magnesio (nivel 1s), del carbono (nivel 1s) y del nitrógeno (nivel 1s) (Figura 4.9a, b, c y d respectivamente), obtenidos para el catalizador NiMgCe/CDC contenido en Ni del 3,5% y sintetizados a 500 °C. El espectro del Ni está formado por dos contribuciones, la correspondiente al Ni metálico, a 852,6 eV, y una segunda, que se corresponde con el Ni²⁺, a 856,1 eV [10]. El espectro de Ce se puede deconvolucionar en dos picos, correspondientes a las contribuciones del Ce³⁺ y Ce⁴⁺ [10], aunque en estas muestras únicamente se observa la presencia de Ce⁴⁺, a 882,9 eV. El espectro del Mg (Figura 4.9b) muestra una energía de enlace a 1304,6 eV, atribuida al Mg²⁺. En cuanto al espectro del carbono (Figura 4.9c), se puede deconvolucionar en un pico a 284,9 eV, correspondiente a la hibridación sp³ del carbono, y un segundo pico a 285,5 eV, atribuido al enlace C-O [11]. Por último, el espectro del N está formado por cuatro contribuciones, correspondientes al N-piridínico (398,5 eV), N-pirrólico (399,8 eV), N-cuaternario (401,2 eV) y N-óxido (403,2 eV) [12]. Estos espectros son similares en todos los catalizadores estudiados y muestran que la superficie de los catalizadores está formada por los metales que contienen en cada caso, en su estado oxidado. Los espectros XPS obtenidos del N indican que los nitratos usados como precursores metálicos en la etapa de impregnación de la celulosa para la preparación de los catalizadores han pasado a formar parte del soporte en forma de especies N-piridínico y N-cuaternario. Ç

En la Tabla 4.7 aparecen reflejadas las energías de enlace de las especies presentes en cada catalizador, así como el porcentaje atómico de cada una de ellas. Se puede observar cómo un aumento en el contenido de Ce produce un enriquecimiento de Ni, obteniéndose valores entre 2,37% y 4,87%. Sin embargo, los resultados de porcentaje en peso en los catalizadores obtenidos a partir de las curvas de TGA-Aire (Tabla 4.4) muestran una tendencia contraria. Esto se debe a que el Ni presenta un mayor tamaño de partícula en el NiCe/CDC por lo que está menos expuesto en la superficie del catalizador lo que resulta en una menor relación atómica entre el Ni y el promotot (Ni/Me<1). Por tanto, a pesar de que el NiCe/CDC tiene un menor porcentaje de Ni en el catalizador, presenta un mayor porcentaje de Ni superficial.

Por otro lado, en la tabla se puede observar que los metales promotores, el Mg y el Ce, se encuentra como óxidos metálicos, MgO y CeO₂, lo que está en consonancia con los resultados obtenidos mediante XRD (Tabla 4.8). Además, los porcentajes de estas especies aumentan al

incrementar su contenido nominal en el catalizador (Relación atómica Mg/Ce=1/0, 0,5/0,5 y 0/1 en los catalizadores NiMg, NiMgCe y NiCe/CDC, respectivamente, ver Tabla 4.4). Es decir, el catalizador NiMg/CDC muestra un porcentaje atómico mayor que el NiMgCe/CDC y lo mismo ocurre en el caso del NiCe/CDC. El carbono superficial también sigue la misma tendencia observada en las curvas termogravimétricas, es decir, su porcentaje disminuye al aumentar el porcentaje de Ce en el catalizador.

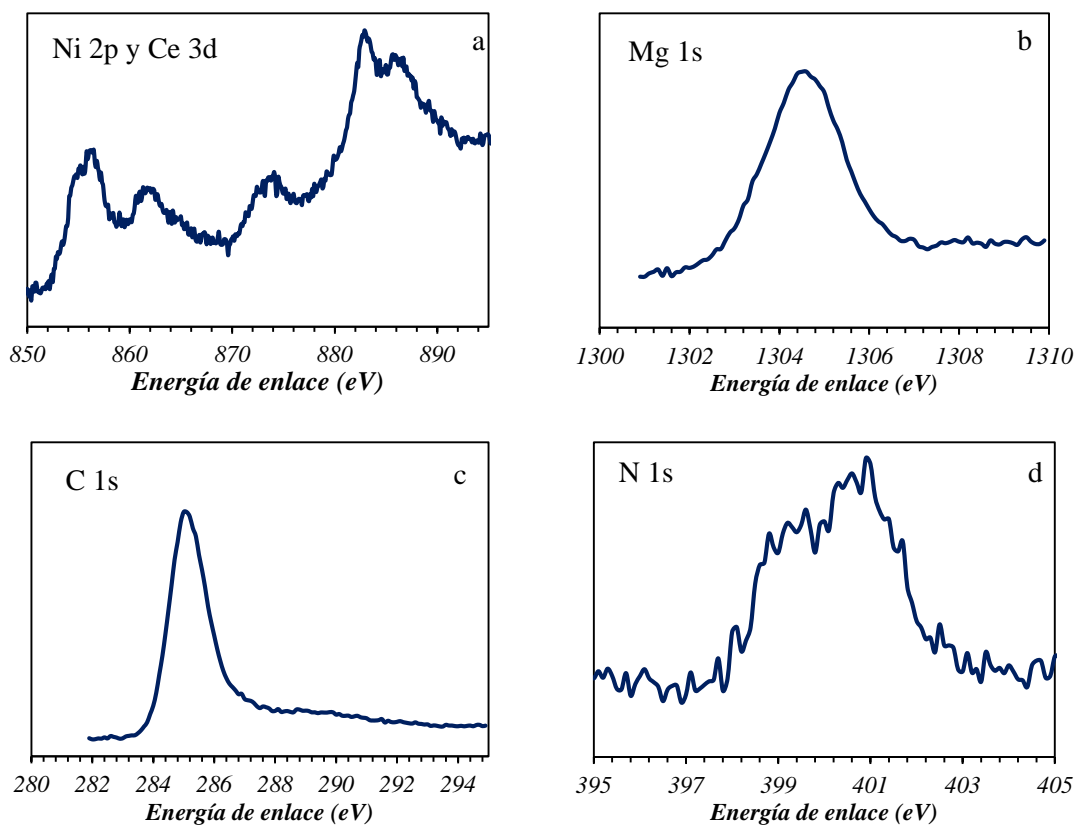


Figura 4.9.- Espectros XPS de cada especie obtenidos del catalizador NiMgCe/CDC sintetizado con un 3,5% de Ni, a 500 °C.

Por último, se observa la presencia de N 1s en porcentajes muy bajos, correspondiente al nitrógeno residual procedente de los precursores metálicos utilizados en la síntesis de los catalizadores.

En la Tabla 4.8 se recogen los porcentajes de Ni⁰ y NiO presentes en cada uno de los catalizadores. Como se puede observar, el Ni superficial presente en los catalizadores se encuentra, en su totalidad, como NiO, formado durante la etapa de pasivación del catalizador, a excepción del catalizador de NiMg/CDC que muestra un 11,2% de Ni⁰, indicando que la pasivación no ha sido completa. Los resultados de XRD (Figura 4.8) únicamente muestran la

presencia de Ni⁰. Esto es debido a que el XRD es una técnica de caracterización “bulk” y el XPS superficial, y por tanto el NiO superficial supone una fracción muy pequeña del Ni total contenido en la muestra e indetectable por XRD.

Tabla 4.7.-Composición atómica superficial de los catalizadores sintetizados con un 3,5% de Ni, a 500 °C obtenida de los espectros XPS realizados a los catalizadores. Influencia de la composición del catalizador.

<i>Catalizador</i>	<i>Ni 2p</i>	<i>Mg 1s</i>	<i>Ce 3d</i>	<i>C 1s</i>	<i>O 1s</i>	<i>N 1s</i>	<i>Ni/Mg/Ce</i>
<i>Ni/CDC</i>	856,0 eV	-	-	285,0 eV	533,7 eV	400,4 eV	-
	2,03%	-	-	87,00%	10,12%	0,85%	-
<i>NiMg/CDC</i>	856,1 eV	1304,2 eV	-	285,0 eV	532,1 eV	400,9 eV	1/0,53/0
	2,37%	4,45%	-	76,02%	15,73%	1,43%	
<i>NiMgCe/CDC</i>	855,8 eV	1304,5 eV	882,9	285,0 eV	532,2 eV	400,9 eV	1/1,22/2,48
	3,45%	2,82%	1,39%	70,51%	20,63%	1,19%	
<i>NiCe/CDC</i>	856,2 eV	-	882,9	285,0 eV	530,2 eV	400,7 eV	1/0/0,63
	4,87%	-	eV 7,71%	63,68%	22,39%	1,35%	

Tabla 4.8.- Deconvolución del pico correspondiente al Ni para cada uno de los catalizadores.

	<i>% Ni⁰</i>	<i>% NiO</i>
<i>Ni/CDC</i>	-	100,0
<i>NiMg/CDC</i>	11,2	88,8
<i>NiMgCe/CDC</i>	-	100,0
<i>NiCe/CDC</i>	-	100,0

4.2.1.5 Espectroscopía Raman

La espectroscopía Raman es especialmente útil para caracterizar muestras carbonosas ya que mediante esta técnica se puede estudiar la morfología que presentan los soportes de tipo carbonoso. En la Figura 4.10 se muestran los espectros Raman obtenidos para cada catalizador. Como se puede ver, estos espectros son muy similares a los obtenidos de los soportes carbonosos, vistos en el Capítulo 3, y cuya interpretación está descrita en el apartado 3.1.5. Los espectros muestran dos picos de alta intensidad, correspondientes a las bandas D y G. Al igual que en el caso de los soportes, estos resultados indican que el soporte es un material carbonoso de carácter gráfico con gran cantidad de defectos estructurales, como indica el pico a 1380 cm⁻¹,

correspondiente a la banda D.

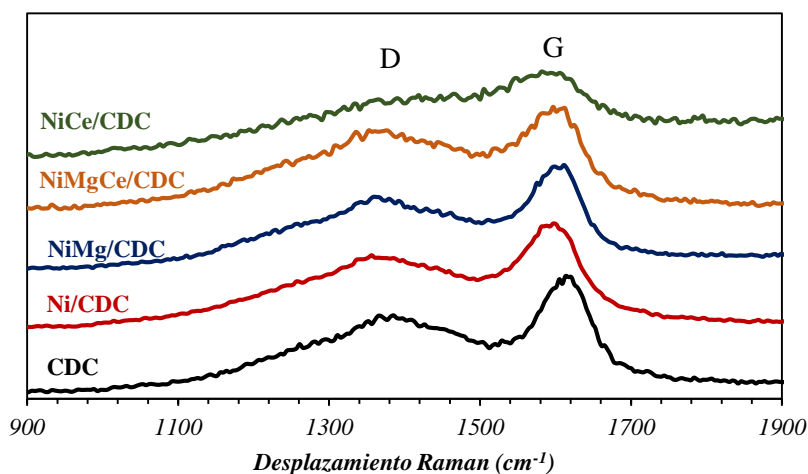


Figura 4.10.- Espectros Raman obtenidos para cada catalizador sintetizados con un 3,5% de Ni, a 500 °C. Influencia de la composición del catalizador.

Con el objetivo de hacer un estudio de mayor profundidad de los espectros Raman obtenidos, se ha realizado una deconvolución de los mismos en 5 picos tal y como se indica en el apartado 3.1.5 del Capítulo 3. En la Tabla 4.9 se muestran los resultados obtenidos para cada pico. En resumen, el pico 1 se asocia con la presencia de carbono sp^3 , el pico 2 se atribuye al carbono sp^2 que tiene cerca un defecto de borde, el pico 3 [16], corresponde al carbono amorfo sp^2 enlazado, el pico 4 corresponde al carbono sp^2 y el pico 5 se atribuye a la presencia de carbono oxidado [17]. Se observa que la adición de metales al soporte CDC modifica notablemente su morfología. Así, en el catalizador Ni/CDC se observa una disminución del carbono sp^3 (pico 1) y de carbono oxidado (pico 5) respecto al CDC, mientras que se produce un aumento del carbono amorfo sp^2 (pico 3) debido a la presencia de Ni en el soporte. Por otro lado, la adición de Mg al catalizador de Ni/CDC produce un aumento de la cantidad de carbono amorfo como indica el aumento del pico 3, que continúan aumentando al incrementar el contenido de Ce en el catalizador. Esto es debido a que las especies CeO_x favorecen la movilidad del O [12] por lo que se crean vacantes en la estructura que producen los defectos intersticiales. Por otro lado, el NiCe/CDC es el catalizador con menor cantidad de defectos estructurales (menor banda D), es decir, defectos de borde. También destacar que, para los catalizadores, los picos correspondientes al C oxidado (pico 5) y al carbono sp^3 (pico 1) son prácticamente despreciables, indicando la ausencia de estas especies. Esto es debido a que el metal cataliza la descomposición de la celulosa por lo que disminuyen los grupos oxidados y, por tanto, el carbono oxidado se encuentra en menor cantidad al igual que la presencia de carbón amorfo. En la Tabla 4.9 también se muestran los valores obtenidos de la relación de intensidades de la banda D y G (I_G/I_D), así como el tamaño de capa (L_a) y el grado de

grafitización (X_G). Estos valores indican que los catalizadores Ni/CDC, NiMg/CDC y NiCe/CDC presentan una estructura del soporte muy similar mientras que el NiMgCe/CDC, aunque está menos grafitizado, presenta menor número de defectos (mayor I_G/I_D). Por otro lado, el tamaño de las capas de grafito presenta un valor de 6,4 nm aproximadamente, excepto en el caso del catalizador de NiMgCe/CDC cuyo valor es algo menor, de 5,52 nm.

Tabla 4.9.- Resultados de los picos obtenidos de la deconvolución de los espectros Raman anteriores y la relación I_G/I_D , L_a y X_G obtenidas para cada catalizador sintetizado con un 3,5% de Ni, a 500 °C. Influencia de la composición del catalizador.

<i>Pico</i>		<i>CDC</i>	<i>Ni/CDC</i>	<i>NiMg/CDC</i>	<i>NiMgCe/CDC</i>	<i>NiCe/CDC</i>
1	<i>Pos(cm⁻¹)</i>	1271	1160	1160	1142	1140
	<i>σ(cm⁻¹)</i>	203	179	152	225	336
	<i>Área</i>	447074	109192	17240	66336	23634
	<i>% Área</i>	19%	6%	5%	5%	4%
2	<i>Pos(cm⁻¹)</i>	1380	1361	1345	1364	1365
	<i>σ(cm⁻¹)</i>	129	229	224	253	331
	<i>Área</i>	867198	647441	110705	450041	144090
	<i>% Área</i>	36%	36%	31%	34%	23%
3	<i>Pos(cm⁻¹)</i>	1460	1440	1440	1440	1460
	<i>σ(cm⁻¹)</i>	86	365	332	411	383
	<i>Área</i>	199532	439093	150141	567878	343906
	<i>% Área</i>	8%	25%	42%	43%	55%
4	<i>Pos(cm⁻¹)</i>	1600	1595	1600	1597	1589
	<i>σ(cm⁻¹)</i>	136	87	78	88	101
	<i>Área</i>	664731	577233	72965	223535	107394
	<i>% Área</i>	28%	32%	20%	17%	17%
5	<i>Pos(cm⁻¹)</i>	1620	1620	1620	1620	1620
	<i>σ(cm⁻¹)</i>	51	23	39	38	39
	<i>Área</i>	201557	12965	9677	18910	6636
	<i>% Área</i>	8%	1%	3%	1%	1%
	<i>I_G/I_D</i>	1,53	1,47	1,42	1,27	1,49
	<i>L_a(nm)</i>	6,65	6,38	6,16	5,52	6,47
	<i>X_G</i>	0,60	0,59	0,59	0,56	0,60

x_C: Posición central del pico.

σ: Varianza del pico.

4.2.1.6 Microscopía electrónica de barrido (SEM).

Con el fin de profundizar en el estudio de la morfología de los catalizadores, se obtuvieron imágenes SEM de los mismo, las cuales se muestran en la Figura 4.11. En todos los casos se observan las fibras características del soporte CDC (Figura 3.12) y, además, se observan otro tipo de partículas con una morfología irregular. En el caso del catalizador NiMg/CDC, se observan unas estructuras en la superficie de la fibra que podrían corresponder a la formación de MgO. En el caso del NiCe/CDC son muy llamativas las partículas cuya morfología está formada por celdas huecas de pared delgada. Ambas estructuras son observadas en el catalizador NiMgCe/CDC.

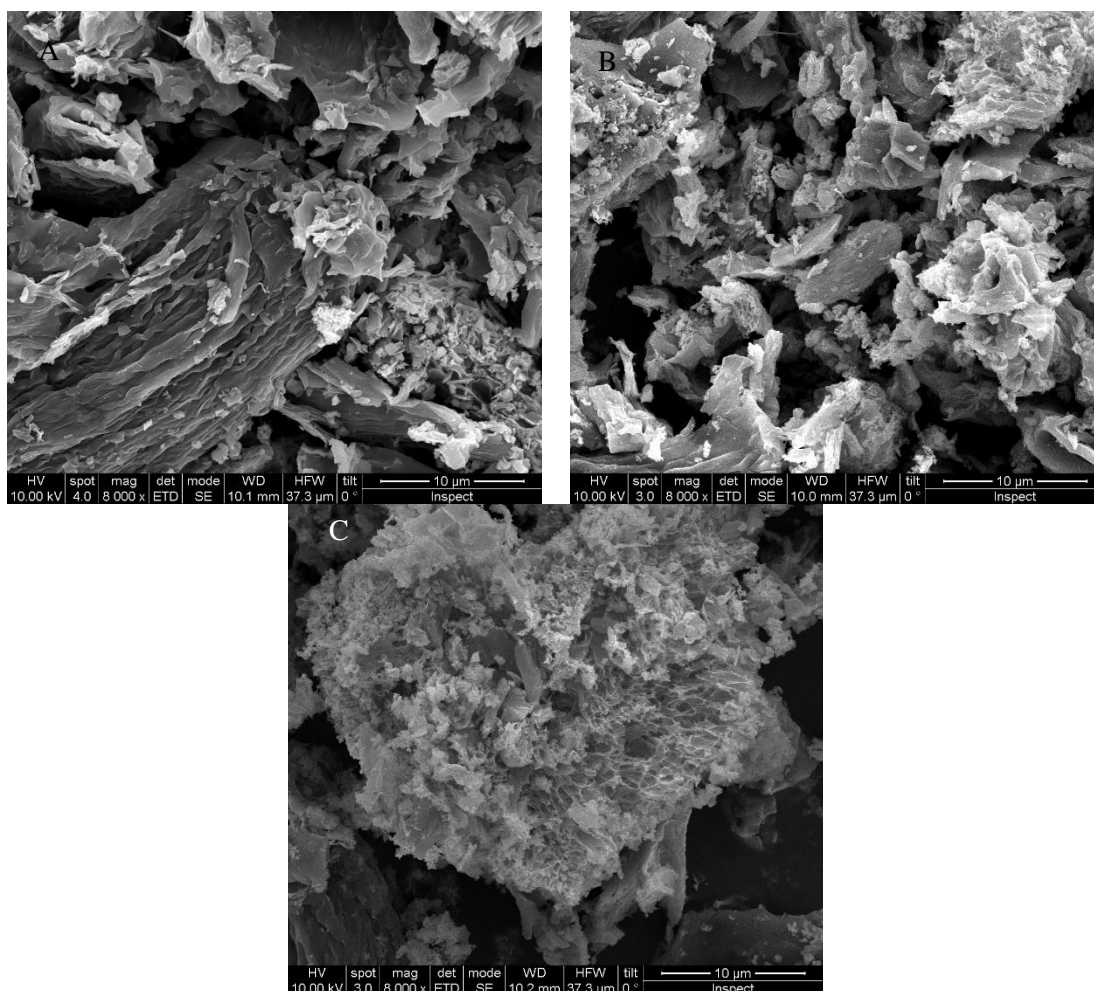


Figura 4.11.- Imágenes SEM de los catalizadores NiMg (A), NiMgCe (B) y NiCe/CDC (C) sintetizados con un 3,5%Ni, 500°C. Influencia de la composición del catalizador.

4.2.1.7 Microscopía electrónica de transmisión (TEM).

Mediante el uso de la técnica de microscopía electrónica de transmisión, se obtuvieron

imágenes a escala nanométrica de los catalizadores sintetizados.

En la Figura 4.12 se muestran las imágenes TEM obtenidas de los distintos catalizadores y las distribuciones de tamaños de partícula correspondientes. En todos los casos se observa que están compuestos por nanopartículas muy bien dispersas en el soporte carbonoso. Estos resultados de dispersión y tamaño medio de partícula respaldan los resultados obtenidos de los difractogramas de XRD (Figura 4.8), donde se observó un tamaño de partícula medio de Ni menor en los catalizadores dopados con Mg y/o Ce. Por otro lado, los histogramas de los catalizadores muestran que el NiMgCe/CDC tiene una distribución de tamaños de partícula más estrecha mientras que los catalizadores Ni/CDC, NiMg/CDC y NiCe/CDC muestran histogramas más anchos. El mayor tamaño de partícula medio corresponde al catalizador sin dopar, el Ni/CDC, los que solo están dopados con Mg o Ce (NiMg/CDC y NiCe/CDC) muestran un tamaño de partícula similar, $10,5 \pm 4,7$ nm y $11,1 \pm 2,8$ nm, respectivamente, aunque el NiCe/CDC presenta una distribución algo más estrecha. Por último, el catalizador de NiMgCe/CDC muestra un tamaño de partícula de menor tamaño, cuyo valor es de tan solo $5,6 \pm 2,3$ nm, y, además, tiene una distribución más estrecha. Estos resultados indican que la adición de un segundo metal favorece la dispersión del Ni, obteniendo un menor tamaño de partícula. Además, con la presencia conjunta de Mg y Ce se obtiene una distribución monomodal con un todavía menor tamaño de partícula.

Los resultados de caracterización mostrados en este apartado indican que los catalizadores basados en Ni/CDC dopados con Mg y/o Ce preparados con un 3,5% de Ni a 500 °C están formados por nanopartículas de Ni, NiO-MgO y CeO₂ las cuales están muy bien dispersas en el soporte carbonoso. El contenido metálico en el catalizador final es mucho mayor que el nominal debido a la pérdida de masa de celulosa producida durante la síntesis. Las imágenes SEM indican la formación de estructuras propias del MgO, del CeO₂ y del carbón biomórfico, el cual mantiene la estructura de la celulosa original.

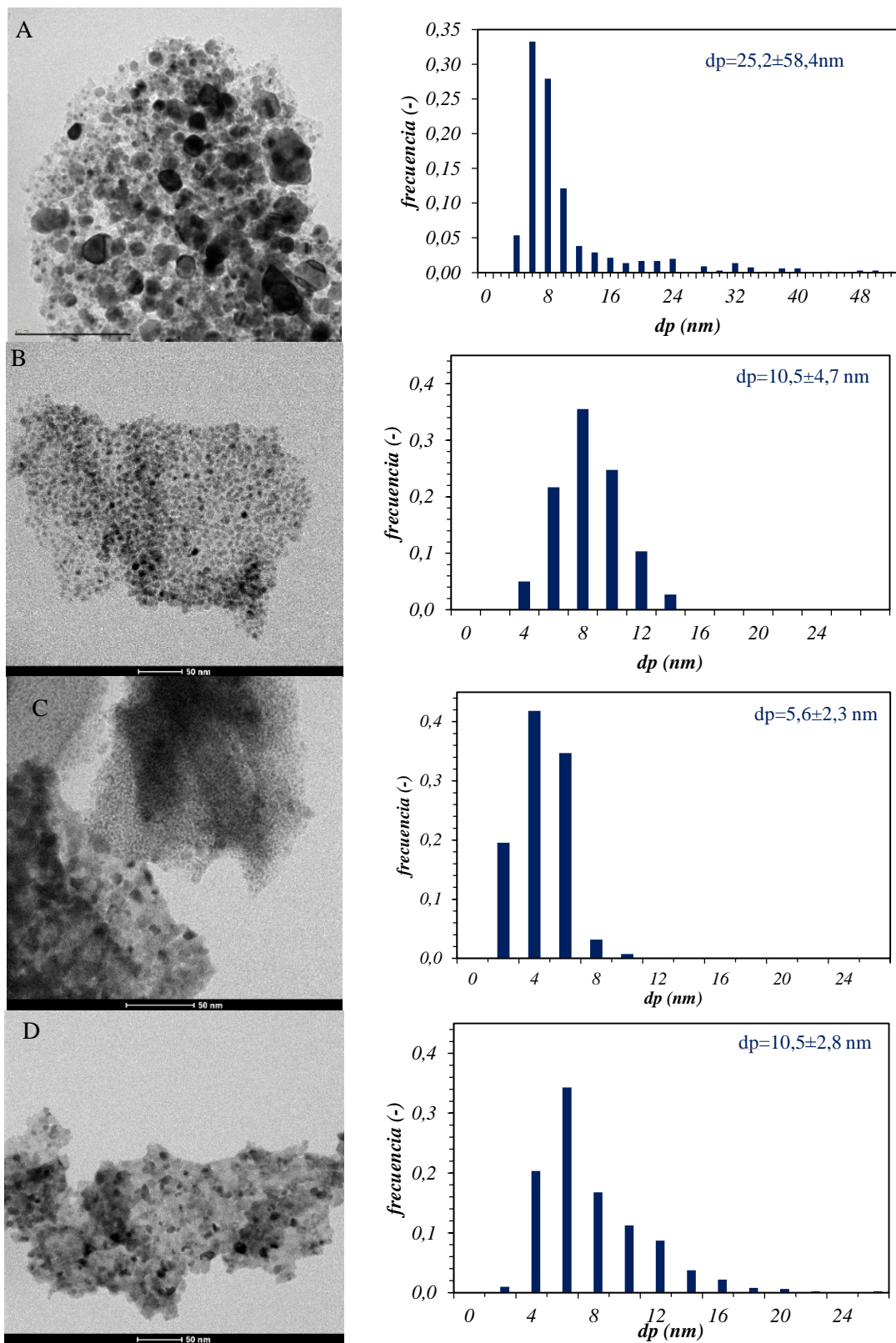


Figura 4.12.- Imágenes TEM obtenidas de los catalizadores (A) Ni/CDC, (B) NiMg/CDC, (C) NiMgCe/CDC, (D) NiCe/CDC sintetizados con un 3,5%Ni a 500 °C y sus histogramas correspondientes a cada caso. Influencia de la composición del catalizador

4.2.2 Aplicación de los catalizadores basados en Ni/CDC a la hidrogenación de CO₂.

Los resultados cinéticos que se presentan a continuación, se llevaron a cabo en el reactor de lecho fijo ya descrito, usando como reacción, la hidrogenación de CO₂. En todos los casos, las condiciones de operación utilizadas fueron: 100 mg de catalizador, un caudal de H₂ de 400 mL/min, relación H₂/CO₂=4 (resto N₂ hasta un caudal total de 700 mL/min). Se ha estudiado el comportamiento catalítico de las muestras en un rango de temperaturas entre 150 y 500 °C. Por otro lado, el estudio de estabilidad se realizó a una temperatura constante de 325 °C durante 8 h de reacción.

4.2.2.1 Estudio de la actividad catalítica de los catalizadores

En este apartado se muestran los resultados de actividad (conversión, selectividad, rendimiento y productividad) obtenidos con los catalizadores en función de la temperatura de reacción.

En la Figura 4.13 se muestra la conversión de CO₂, obtenida con cada catalizador (puntos) en función de la temperatura de reacción, se ha incluido también la conversión del equilibrio termodinámico, representada por la línea discontinua, y cuyos valores se obtuvieron en el apartado 4.1.1. Se observa que los catalizadores muestran conversiones muy similares a altas temperaturas de reacción, apreciándose diferencias más notables a bajas temperaturas. Esto se debe a la combinación de dos factores contrapuestos. Por un lado, la reacción de hidrogenación de CO₂ está favorecida termodinámica a bajas temperaturas. Por otro, está cinéticamente limitada, por lo que la cinética de la reacción aumenta cuanto mayor es la temperatura.

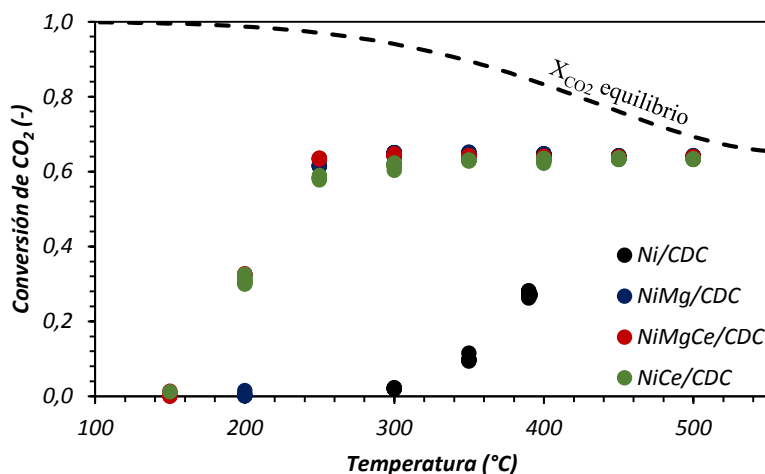


Figura 4.13.- Conversión de CO₂ obtenido con los catalizadores sintetizados con un 3,5%Ni a 500 °C a distintas temperaturas de reacción. Influencia de la composición del catalizador.

Por tanto, se observa que, a 450 y 500 °C, todos los catalizadores muestran una conversión de CO₂ del 63%, con una diferencia entre ellos menor al 5%. Sin embargo, a temperaturas inferiores, el comportamiento cambia en función de la composición; así, el catalizador Ni/CDC muestra un elevado descenso de la conversión hasta ser prácticamente inactivo a 300 °C. Los catalizadores dopados mantienen una conversión constante del 63% hasta los 250°C. A partir de 250 °C, comienzan a apreciarse diferencias entre ellos; el NiMgCe/CDC mantiene una conversión del 63%, pero la conversión del NiMg/CDC disminuye al 61% y la del NiCe/CDC al 57%. A 200 °C, el catalizador de NiMg/CDC es inactivo mientras que los que contienen Ce todavía mantiene una conversión del 31%. Por último, a 150 °C, ninguno de ellos presenta actividad catalítica.

Este aumento de la actividad de los catalizadores dopados, a temperaturas menores a 500 °C, respecto al catalizador sin dopar se debe a varios factores. La adición del promotor mejora la dispersión del Ni, lo que lo hace más reactivo. Además, el MgO y el CeO₂ mejora la adsorción del CO₂ en el catalizador debido a la presencia de sitios básicos.

En la Figura 4.14 se muestran los resultados de selectividad a CH₄ junto con los datos de equilibrio (línea discontinua) en función de la temperatura de reacción. En este caso, la selectividad muestra una tendencia opuesta a la conversión, aumenta cuando disminuye la temperatura de reacción. Esto es debido a que a temperaturas elevadas la velocidad de reacción es mayor, sin embargo, la reacción está desfavorecida, por lo que, en estas condiciones, la selectividad entre catalizadores muestra mayores diferencias. Por el contrario, a bajas temperaturas, la selectividad es muy similar entre los catalizadores.

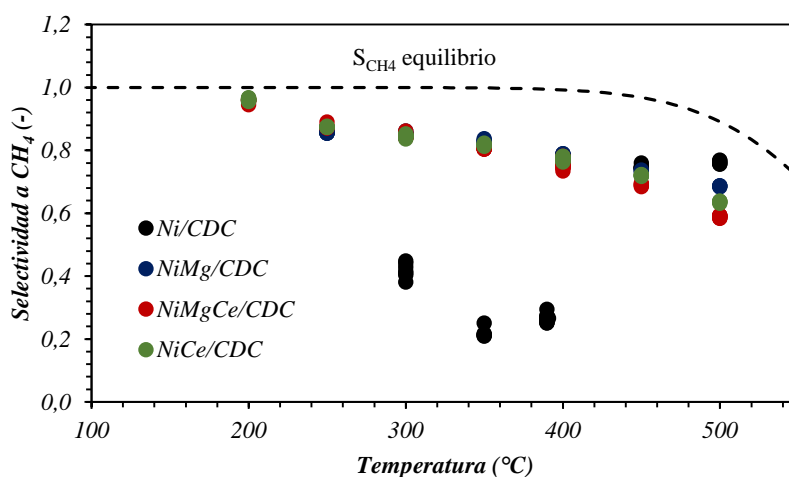


Figura 4.14.- Selectividad a CH₄ obtenido con los catalizadores sintetizados con un 3,5%Ni a 500 °C a distintas temperaturas de reacción. Influencia de la composición del catalizador.

Por tanto, se observa que, a 200°C, los catalizadores dopados muestran una selectividad del 97%. Por su parte, el Ni/CDC muestra una selectividad máxima del 44% a una temperatura de reacción de 300 °C ($X_{CO_2} \sim 0$ a esta temperatura). Al contrario, a 500°C, el catalizador Ni/CDC es el más selectivo, obteniendo un valor del 75%, seguido por el NiMg/CDC y el NiCe/CDC con un 68% y 63% y, por último, el NiMgCe/CDC con un 58%. Esta mayor selectividad a altas temperaturas obtenida con el Ni/CDC puede estar relacionada con un mayor porcentaje de Ni en el catalizador y a una cinética favorecida en estas condiciones. Sin embargo, a menores temperaturas queda evidente el papel promotor del Mg y el Ce debido a una mejor adsorción de los reactivos.

A continuación, en la Figura 4.15 se muestra la selectividad a CH₄ frente a la conversión de CO₂ para los distintos catalizadores y las distintas temperaturas de reacción. Además, en esta figura se han representado las curvas de iso-rendimiento a CH₄ en línea discontinua. En general, se observa que, al disminuir la temperatura de reacción, el rendimiento aumenta hasta un máximo (obtenido en torno a 250-300 °C) debido a que la conversión se mantiene constante mientras que la selectividad aumenta. A temperaturas menores, este rendimiento disminuye ya que, aunque las selectividades son elevadas, se produce un descenso acusado de la conversión. Esto es el resultado de que por una parte la cinética es lenta a bajas temperaturas, pero a altas temperaturas la reacción esta termodinámicamente más limitada. Por un lado, a temperaturas bajas la cinética está limitada y, por otro, a temperaturas elevadas, la termodinámica está desfavorecida.

De este modo, el rendimiento alcanza un máximo del 55% a una temperatura de reacción de 300 °C en el caso del NiMg/CDC y de 300-250 °C en el caso del NiMgCe/CDC. Los catalizadores de Ni/CDC y NiCe/CDC presentan rendimientos algo menores que en los casos anteriores en todo el rango de temperaturas. Comparando los resultados obtenidos a altas temperaturas de reacción (500 °C), el catalizador Ni/CDC muestra un mayor rendimiento, del 46%. Sin embargo, a 250 °C, el Ni/CDC es inactivo mientras que con los catalizadores dopados se obtienen rendimientos máximos del 55%, 52% y del 50% con los catalizadores NiMgCe, NiMg y NiCe/CDC, respectivamente. Por último, cabe destacar que, a 200 °C, se obtiene una selectividad del 96% con los catalizadores que contienen Ce (NiMgCe y NiCe/CDC), aunque el rendimiento que alcanzan en estas condiciones es de tan solo el 30%.

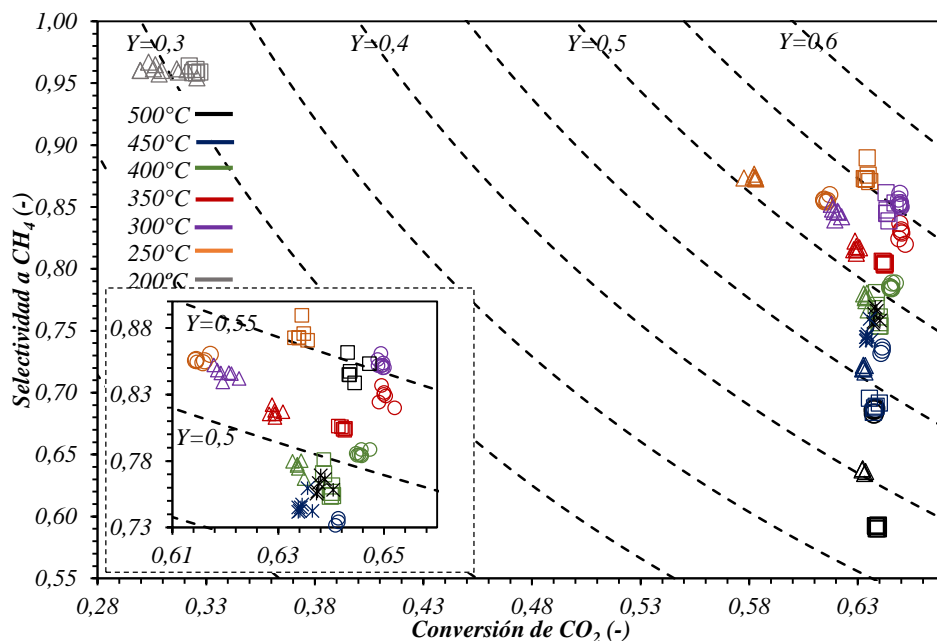


Figura 4.15.- Comparación entre la conversión de CO₂, selectividad y rendimiento a CH₄. Efecto de la composición del catalizador: Ni/CDC (*), NiMg/CDC (○), NiMgCe/CDC (□) y NiCe/CDC (△).

En la Figura 4.16 se muestra la productividad a CH₄ calculada en mmolCH₄/g·Ni·min. Se observa que cuanto mayor es el porcentaje de Ni en el catalizador (ver Tabla 4.2) menor es su productividad ya que presentan resultados de rendimiento muy similares entre ellos, a excepción del Ni/CDC cuyo rendimiento es muy bajo. Así, el NiCe/CDC es el catalizador más productivo en todo el rango de temperaturas estudiadas llegando a producir 205 mmol CH₄/gNi·min entre 250 y 400 °C.

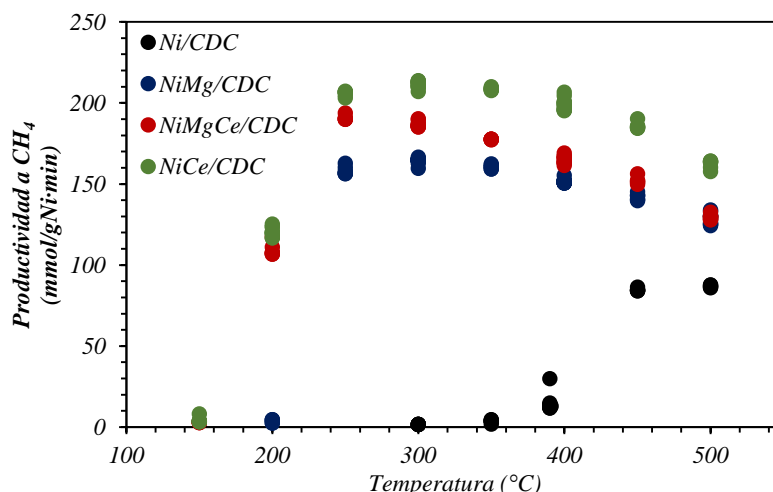


Figura 4.16.- Productividad a CH₄ obtenido con los catalizadores sintetizados con un 3,5% Ni a 500 °C a distintas temperaturas de reacción. Influencia de la composición del catalizador.

En vista de los resultados obtenidos, queda claro que la adición de Mg y/o Ce al catalizador Ni/CDC es beneficioso para mejorar la actividad catalítica a temperaturas por debajo de 400 °C. En este rango, no solo la conversión de CO₂ es mayor, sino que también lo es la selectividad a CH₄. Además, es necesario un menor gasto energético ya que la temperatura de reacción óptima es de 250 °C frente a los 500 °C necesarios en el caso del Ni/CDC. En estas condiciones, se alcanza un rendimiento máximo del 55% con los catalizadores NiMgCe/CDC y NiMg/CDC. Teniendo en cuenta los resultados de caracterización, y de actividad catalítica, la mayor productividad obtenida con los catalizadores dopados son una consecuencia de la mejor dispersión del Ni en el catalizador por la adición de Mg y/o Ce lo que aumenta su actividad [6], y una mejor adsorción de los reactivos, en concreto el CO₂, lo que aumenta su selectividad [18].

4.2.2.2 Estudio de la estabilidad de los catalizadores

No solo es importante que los catalizadores sean activos y selectivos, sino que mantengan su actividad a lo largo del tiempo. Se va a estudiar la estabilidad de los catalizadores en condiciones de temperatura constante con el fin de determinar el grado de desactivación de cada catalizador. Los test catalíticos se han realizado a temperatura constante de 325 °C durante 8 h de reacción. En este estudio, se ha descartado el catalizador Ni/CDC debido al bajo rendimiento que presenta a bajas temperaturas (ver Figura 4.15).

Los resultados de conversión de CO₂ en función del tiempo mostrados en la Figura 4.17 indican que el catalizador NiMg/CDC es el más estable durante la reacción, con una conversión inicial a CO₂ del 63% que, tras 8h de reacción, disminuye tan solo hasta el 60%. El catalizador NiMgCe/CDC, sin embargo, sufre una desactivación considerable bajando su conversión desde un 59% hasta un 34% tras 8h. De igual forma, el catalizador NiCe/CDC comienza con una conversión del 52% la cual disminuye hasta un 37%. Todo ello indica que la presencia de Ce está estrechamente relacionada con el proceso de desactivación. Es conocido que las especies de CeO_x favorecen la movilidad de los átomos de oxígeno [12], los cuales pueden oxidar parcialmente las partículas de Ni desactivándolas.

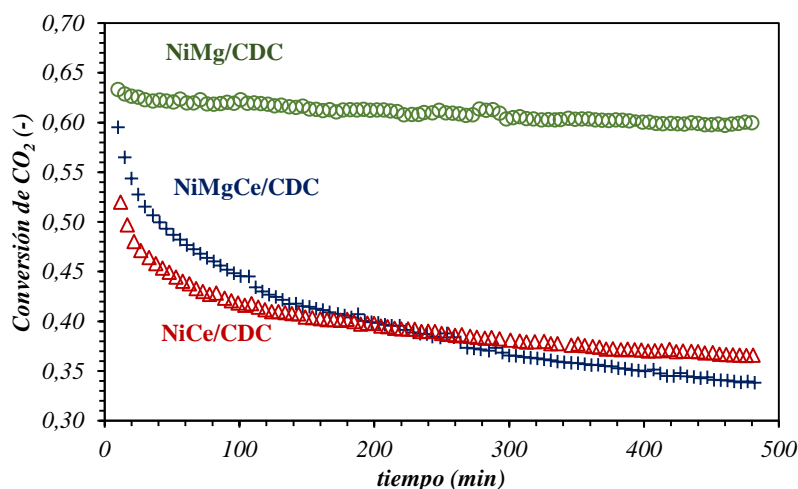


Figura 4.17.- Evolución de la conversión de CO₂ con el tiempo obtenida con los catalizadores sintetizados con un 3,5%Ni a 500 °C. Influencia de la composición del catalizador.

En la Figura 4.18 se muestran los resultados de selectividad a CH₄ a lo largo de las 8 h de reacción. Como se puede ver, se obtienen selectividades muy similares con los tres catalizadores con valores comprendidos entre el 80 y el 84%. Cabe destacar que, a pesar de la pérdida de conversión, con todos ellos se obtiene una selectividad constante.

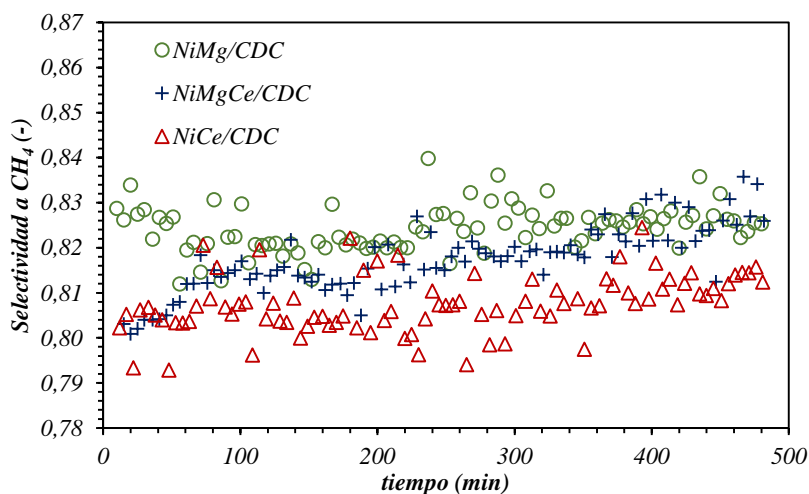


Figura 4.18.- Evolución de la selectividad a CH₄ con el tiempo obtenida con los catalizadores sintetizados con un 3,5%Ni a 500 °C. Influencia de la composición del catalizador.

A continuación, en la Figura 4.19 se presentan los resultados de selectividad frente a conversión para los catalizadores preparados en la que se incluyen las curvas de iso-rendimiento. En primer lugar, destacar que el máximo rendimiento obtenido fue del 50% y se obtiene con el catalizador de NiMg/CDC, el cual, además, es el más estable. Sin embargo, el rendimiento que muestra el catalizador de NiMgCe/CDC disminuye con el tiempo de forma que se obtiene un

rendimiento inicial del 45% que cae hasta un 28% debido a la pérdida de actividad. Esta misma tendencia se observa en el NiCe/CDC con el que se obtiene un rendimiento inicial del 40%, el cual disminuye con el tiempo.

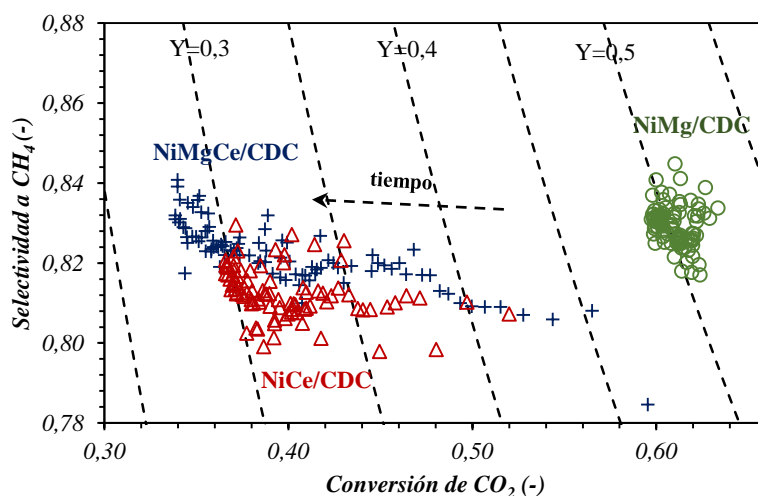


Figura 4.19.-Comparación entre la conversión de CO₂, la selectividad y el rendimiento a metano obtenidos con los catalizadores sintetizados con un 3,5%Ni a 500 °C. Influencia de la composición del catalizador.

Por último, en términos de productividad de CH₄, ver Figura 4.20, medida en mmol CH₄/g·Ni·min, el NiCe/CDC presenta el valor más elevado al inicio de la reacción, alrededor de 170 mmol CH₄/g·Ni·min aunque disminuye hasta 120 mmol CH₄/g·Ni·min después de 8 h. En el mismo sentido, el NiMgCe/CDC muestra una alta productividad inicialmente, sin embargo, también sufre una desactivación severa. Por su parte, aunque el NiMg/CDC muestra una menor productividad al inicio de la reacción, es el catalizador más productivo pasados 45 min de reacción debido a su mayor estabilidad.

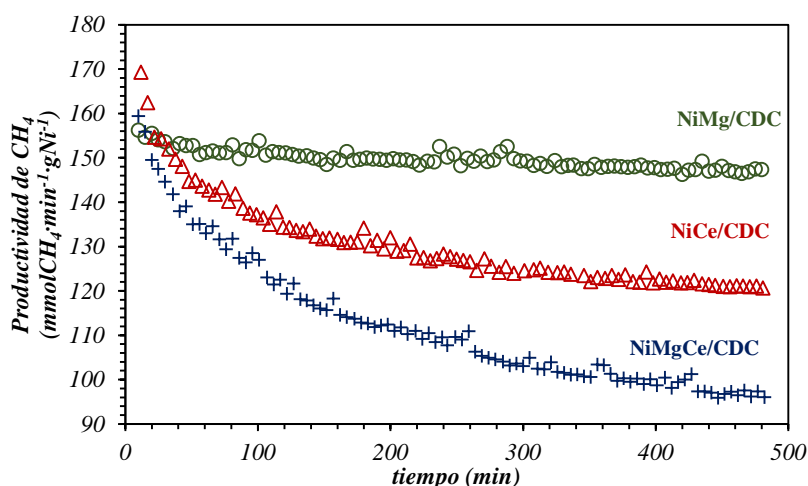


Figura 4.20.- Evolución de la productividad de CH₄ (mmol CH₄/gNi·min) obtenida con los catalizadores sintetizados con un 3,5%Ni a 500 °C. Influencia de la composición del catalizador.

En resumen, estos resultados indican que el catalizador NiMg/CDC es el más estable, mientras que los catalizadores modificados con Ce (NiMgCe/CDC y NiCe/CDC) sufren una gran desactivación, de modo que una vez transcurridos tan solo 30 min de reacción, pasan a ser los menos productivos. Esta desactivación puede deberse a la oxidación parcial de las partículas de Ni o a una posible sinterización de las partículas metálicas resaltada por la baja estabilidad térmica del CeO₂ [12].

4.2.2.3 Caracterización tras la reacción.

Con el fin de entender el proceso de desactivación y los cambios que sufren estos catalizadores durante la reacción catalítica, éstos fueron caracterizados después de reacción. En la Tabla 4.10 se muestra el tamaño de partícula obtenido a partir de los espectros de XRD después de reacción mediante la ecuación de Scherrer (Ec. 2.3). En esta tabla también se han incluido los tamaños de partícula correspondientes a los catalizadores frescos que se obtuvieron a partir de los difractogramas de la Figura 4.8. En vista de los datos recogidos en la tabla, se observa que no hay un cambio significativo en el tamaño de partícula de las especies de los catalizadores, lo que descarta la desactivación por sinterización.

Tabla 4.10.- Comparación de los resultados de tamaño medio de cristalita obtenido a partir de los resultados de XRD realizados a los catalizadores antes (Fresco) y después de reacción (Usado).

<i>Catalizador</i>	<i>Ni (nm)</i>		<i>NiO-MgO (nm)</i>		<i>CeO₂ (nm)</i>	
	<i>Fresco</i>	<i>Usado</i>	<i>Fresco</i>	<i>Usado</i>	<i>Fresco</i>	<i>Usado</i>
<i>NiCe/CDC</i>	9	8	-	-	8	7
<i>NiMgCe/CDC</i>	7	5	5	-	4	4
<i>NiMg/CDC</i>	6	8	4	6	-	-

Por otro lado, en la Figura 4.21 se muestran las imágenes SEM obtenidas antes y después de reacción. Aunque en el catalizador NiMgCe/CDC no se observan cambios significativos en la morfología, sí que se observan cambios en las estructuras de celda en el NiCe/CDC. Así, antes de reacción, estas estructuras estaban huecas (Figura 4.21C) mientras que después de reacción las celdas presentan paredes más gruesas lo que podría ser causa de la desactivación del catalizador.

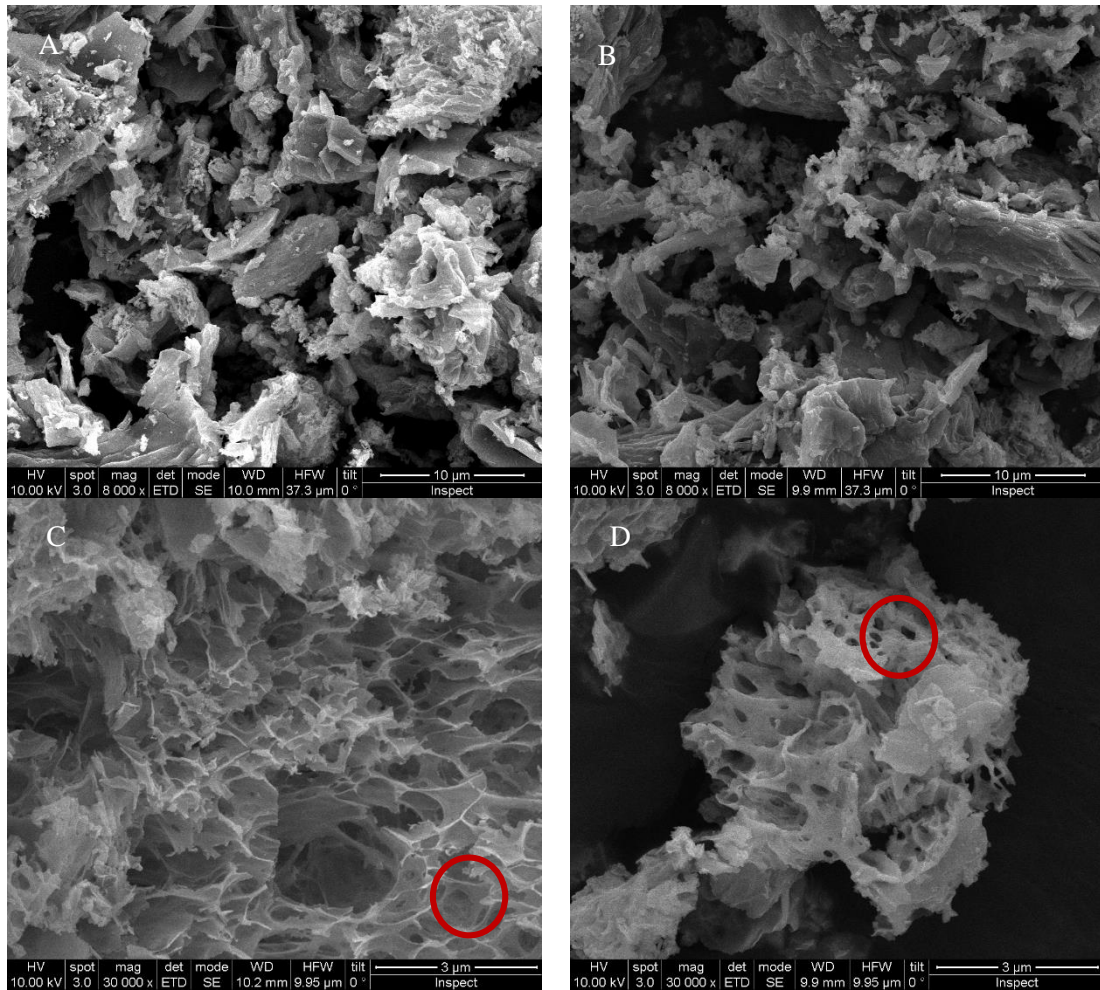


Figura 4.21.- Imágenes SEM de los catalizadores NiMgCe/CDC y NiCe/CDC sintetizados con un 3,5%Ni a 500 °C antes (A y C) y después de reacción (B y D).

Además, en la Tabla 4.11 se muestra el análisis EDX realizado antes y después de reacción al catalizador NiCe/CDC en las zonas señaladas en las Figuras 4.21C y D. En ella se indican los porcentajes atómicos de cada elemento. También se incluye el Pd que proviene del recubrimiento realizado a las muestras. Los datos indican que, antes de reacción, esta estructura está formada por Ni, CeO₂ y C. Sin embargo, después de reacción se observa un aumento del porcentaje de carbono y el balance de O indica que las especies metálicas que lo forman son NiO y CeO₂. Como se ha comentado en apartados anteriores, las especies CeO_x favorecen la movilidad de los átomos de oxígeno [8] los cuales pueden oxidar las partículas de Ni. También se produce una migración del C a estas estructuras produciendo paredes más gruesas. Ambos efectos pueden ser la causa de la desactivación del catalizador. En el caso del NiMgCe/CDC no se aprecian estos cambios ya que la concentración de Ce en el catalizador es menor (Ni/Mg/Ce=1/0,5/0,5).

Tabla 4.11.- Análisis EDX de las estructuras en forma de esponja antes (Figura 4.24C) y después (Figura 4.24D) de reacción.

<i>Elemento</i>	<i>Porcentaje atómico (%)</i>	
	<i>Fresco</i>	<i>Usado</i>
<i>C</i>	39,79	55,27
<i>O</i>	30,95	24,78
<i>Ni</i>	10,62	8,85
<i>Pd</i>	3,78	2,95
<i>Ce</i>	14,85	8,15

En la Figura 4.22 se muestra las imágenes TEM obtenidas después de reacción y al lado aparecen los histogramas correspondientes a estas imágenes (en rojo) y los correspondientes a las muestras antes de reacción (en azul) obtenidos de las imágenes TEM de la Figura 4.12. Estas imágenes muestran cambios visibles en la distribución del tamaño de partícula. En primer lugar, el catalizador de NiMg/CDC muestra un tamaño medio de partícula constante de 10,5 nm. No obstante, la forma de los histogramas cambia, de manera que la frecuencia de las partículas más pequeñas (<8 nm) disminuye mientras que la frecuencia de las partículas más grandes (>10 nm) aumenta. Por tanto, hay un aumento del tamaño de las partículas metálicas que podría ser la causa de la leve desactivación del catalizador (pérdida de conversión del 3%). También el catalizador de NiMgCe/CDC muestra la misma tendencia y, además, en este caso, el tamaño de partícula medio aumenta de 5,6 a 9,8 nm durante la reacción. Por otro lado, en el caso del catalizador de NiCe/CDC la frecuencia relativa a las partículas de mayor tamaño disminuye mientras que la frecuencia de las partículas de 4 y 6 nm aumenta por lo que el tamaño medio de partícula disminuye de 10,5 a 7,1 nm. Por tanto, la desactivación de este catalizador puede deberse a la oxidación parcial de las partículas de Ni debido a la presencia de las especies de CeO_x.

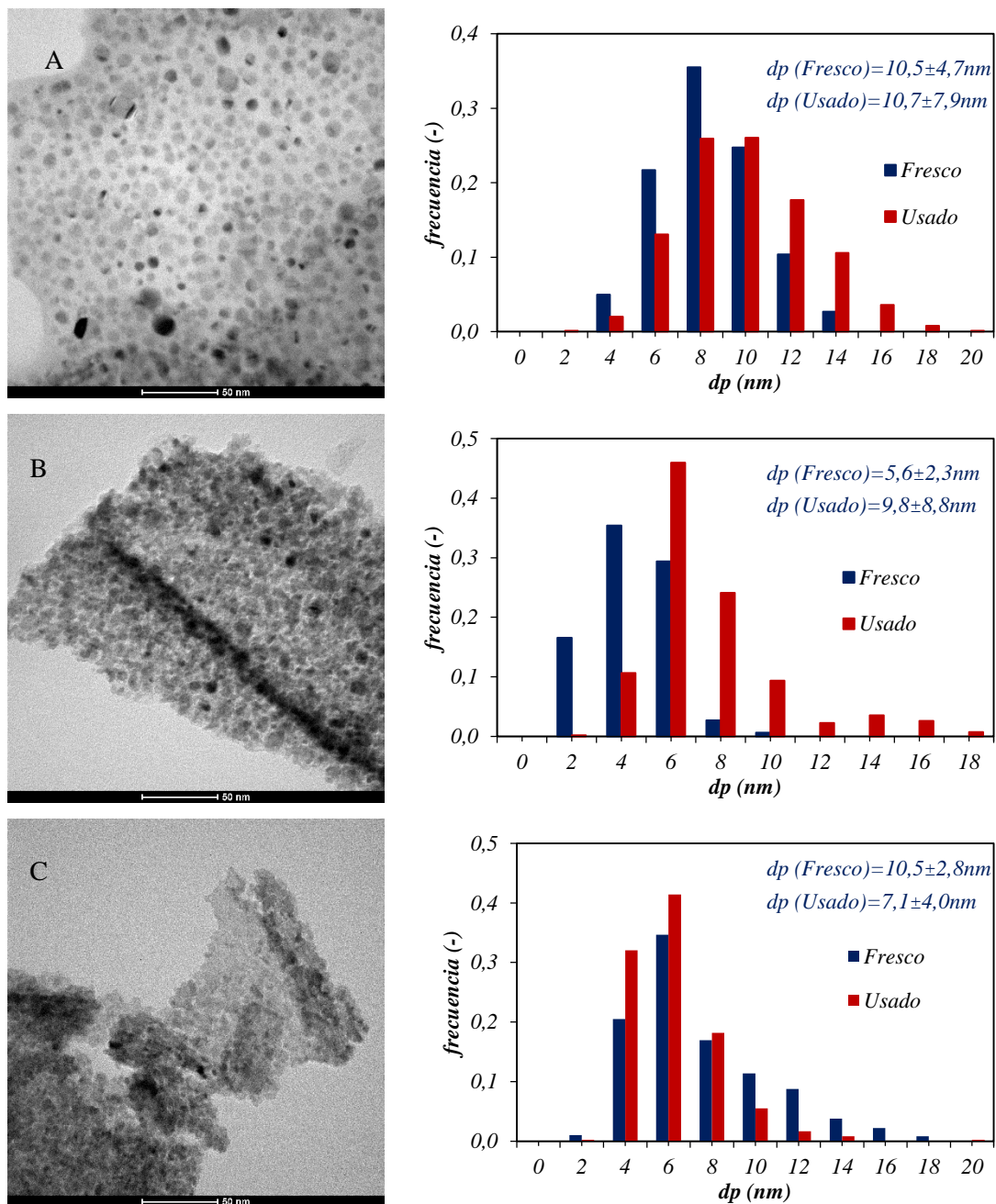


Figura 4.22.- Comparación de los histogramas obtenidos a partir de las imágenes TEM realizadas a los catalizadores antes (Fresco) y después (Usado) de reacción. NiMg (A), NiMgCe (B) y NiCe (C)

Debido al pequeño tamaño de las partículas (algunas de 2 nm), se obtuvieron imágenes STEM de los catalizadores. Mientras que, en las imágenes TEM, las partículas metálicas de mayor peso molecular tienen un color oscuro (negro), mediante la técnica STEM, estos colores se invierten, de forma que el elemento de mayor peso molecular es de color más blanco.

En la Figura 4.23 se muestran las imágenes TEM y STEM del catalizador NiMgCe/CDC antes de reacción. En la imagen TEM, se observan las partículas metálicas oscuras mientras que el

soporte carbonoso es claro mientras que la imagen STEM muestra las partículas metálicas como puntos brillantes. En esta imagen, el soporte carbonoso es oscuro casi inapreciable debido a su bajo peso molecular (12 g/mol). Como se observa en las imágenes, hay partículas metálicas en el soporte carbonoso de tamaño muy pequeño que se pueden confundir fácilmente con el soporte en la imagen TEM. Sin embargo, estas partículas aparecen de manera clara en la imagen STEM. Por tanto, mediante las imágenes TEM no se puede hacer una correcta valoración de la distribución del tamaño de partícula.

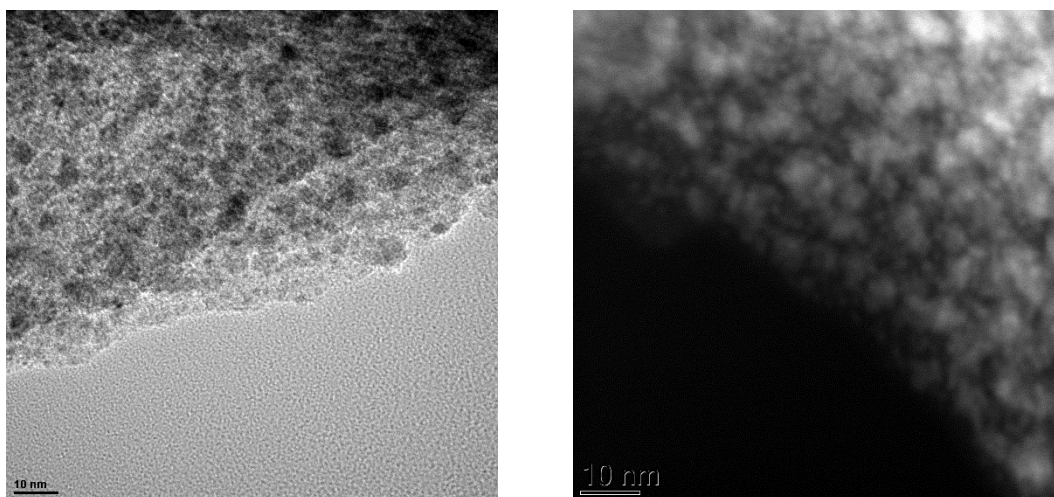


Figura 4.23.- Imágenes TEM (izquierda) y STEM (derecha) del catalizador de NiMgCe/CDC sintetizado a 500 °C antes de reacción.

A continuación, se obtuvieron estas imágenes para el catalizador NiMgCe/CDC después de la reacción cuyos resultados se muestran en la Figura 4.24. En este caso, se observa de manera más clara que el soporte contiene partículas de muy pequeño tamaño que mediante las imágenes TEM se camuflan con el soporte carbonoso.

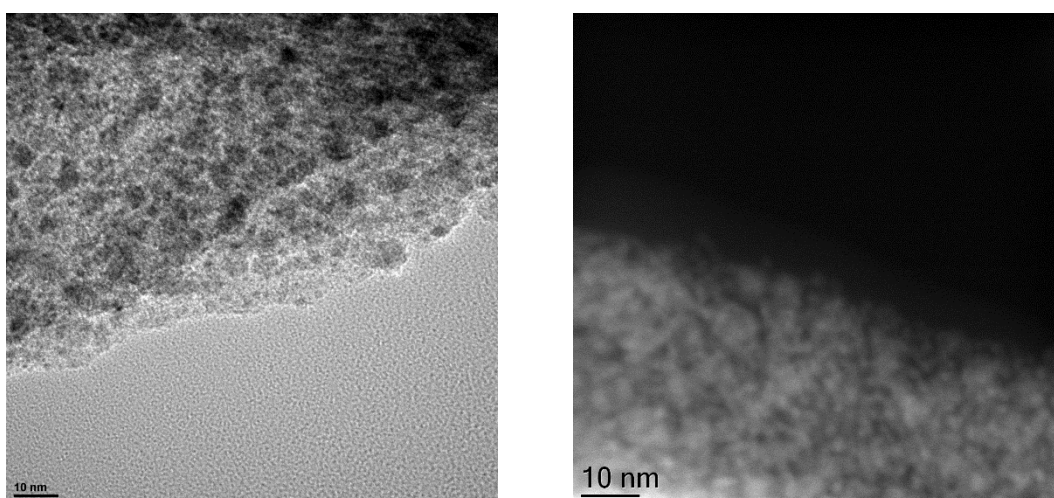


Figura 4.24.- Imágenes TEM (izquierda) y STEM (derecha) del catalizador de NiMgCe/CDC sintetizado a 500 °C después de reacción.

En conclusión, los histogramas obtenidos a partir de las imágenes TEM no son fiables debido a que no es posible obtener el diámetro de las partículas de tamaño más pequeño.

En conjunto, las medidas de actividad realizadas a estos catalizadores indican que el NiMg/CDC y el NiMgCe/CDC son los que presentan un mayor rendimiento alcanzando un valor del 55% a 300 y 300-250 °C, respectivamente. El NiMg/CDC presenta una gran estabilidad mientras que los que contienen Ce se desactivan debido a la oxidación parcial de las partículas de Ni. Esta oxidación es consecuencia de la presencia de O móvil producido por las especies de CeO_x. Por otro lado, el catalizador NiCe/CDC es el catalizador más productivo en todo el rango de temperaturas estudiadas debido a un menor porcentaje de Ni. Sin embargo, esta productividad cae debido a la desactivación del catalizador por lo que el catalizador NiMg/CDC presenta una productividad más estable con el tiempo.

4.3 INFLUENCIA DE LA CARGA METÁLICA, TEMPERATURA DE SÍNTESIS Y DOPAJE CON NITRÓGENO EN LOS CATALIZADORES NiMg/CDC.

En el apartado anterior se han estudiado los catalizadores Ni, NiMg, NiMgCe y NiCe/CDC. Como ya se ha comentado, los catalizadores NiMg/CDC y NiMgCe/CDC son los que consiguieron un mayor rendimiento (55%), mostrando, además, el primero de ellos, una gran estabilidad durante la reacción. Por tanto, en este apartado se va a estudiar la optimización del catalizador NiMg/CDC. Para ello, se va a llevar a cabo el estudio de la influencia de las variables de síntesis en las propiedades físico-químicas y actividad catalítica del catalizador.

4.3.1 Influencia de la carga metálica en los catalizadores NiMg/CDC

En primer lugar, se estudió la influencia de la carga metálica. Para ello, se sintetizaron catalizadores de NiMg/CDC en las mismas condiciones que en el apartado anterior (relación atómica Ni/Mg=1/1; T^a descomposición térmica= 500 °C) con una carga metálica nominal de 3,5%, 1,75% y 0,875% en peso de Ni. Los catalizadores fueron caracterizados y probados en los mismos tests catalíticos y de estabilidad que en el apartado anterior.

4.3.1.1 Caracterización de los catalizadores NiMg soportados sobre carbón derivado de celulosa

4.3.1.1.1 Termogravimetría en atmósfera oxidante (TGA-Aire)

En la Figura 4.25 se presentan las curvas termogravimétricas obtenidas en atmósfera oxidante de los catalizadores NiMg/CDC sintetizados con diferentes cargas metálicas. La primera disminución de peso se observa a una temperatura de unos 80 °C, producto del secado de la muestra. Este descenso indica que los catalizadores contienen un 6% de agua, aproximadamente. A continuación, la mayor pérdida de peso tiene lugar entre 220 y 530 °C. Esta pérdida se debe principalmente a la combustión del soporte carbonoso que, además, está catalizado por los metales presentes. En general, se observa que al disminuir el porcentaje de Ni nominal, su combustión tiene lugar a temperaturas más elevadas. Así, el catalizador más estable es el catalizador con 0,875% de carga nominal, ya que la mayor pérdida de masa tiene lugar a una temperatura mayor, 440°C. Esto es debido a que, al disminuir la carga nominal, y en consecuencia, la carga metálica en el catalizador tras la síntesis, hay una menor cantidad de metal disponible para catalizar la combustión y, por tanto, la combustión es más lenta por lo que es necesaria una mayor temperatura para llevar a cabo la combustión de la muestra.

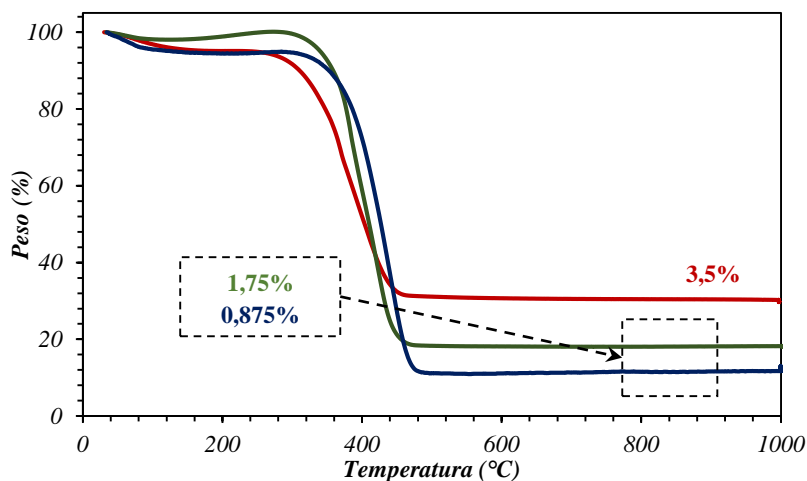


Figura 4.25.- Perfiles TGA-Aire del catalizador NiMg/CDC sintetizado a 500 °C. Influencia de la carga metálica del catalizador.

En la Tabla 4.10 se muestran los porcentajes de cada metal obtenidos en el catalizador final. Estos porcentajes han sido calculados como se describe en el apartado 2.1 del Capítulo 2 de este trabajo. Como ya se ha comentado, debido al método de síntesis, el contenido metálico en el

catalizador final es mucho mayor que el nominal en todos los casos. La tabla indica que, al disminuir el porcentaje de Ni nominal, la carga metálica del catalizador final disminuye, aunque no lo hace de manera proporcional. Así, el catalizador con una carga nominal del 3,5% presenta un 15% en peso de Ni en el catalizador final mientras que se obtiene un 9% y un 6% en el caso de cargas nominales de un 1,75% y un 0,875% respectivamente. De esta manera, al disminuir la carga metálica, la cantidad de metal presente para catalizar la descomposición de la celulosa es menor y, en consecuencia, la celulosa sufre una menor descomposición, lo que conlleva una menor pérdida de masa durante la síntesis. Todo ello resulta en un mayor porcentaje de CDC en el catalizador final.

Tabla 4.12.- Porcentaje en peso de Ni, Mg, Ce y el soporte (CDC) obtenidos del catalizador NiMg/CDC sintetizado a 500 °C. Influencia de la carga metálica del catalizador.

<i>%Ni nominal</i>	<i>% Ni exp.</i>	<i>% Mg exp</i>	<i>% CDC</i>
3,5%	15	6	79
1,75%	9	4	87
0,875%	6	3	91

4.3.1.1.2 Adsorción de N₂.

En la Figura 4.26 se muestran las isotermas de adsorción-desorción de N₂ realizadas a los catalizadores NiMg/CDC sintetizados. Estas isotermas son muy similares a las observadas en el apartado anterior. Es decir, según la IUPAC [10] son isotermas del tipo II y tipo IV con histéresis tipo H₄, es decir, que tienen una estructura centrada en los microporos con estructura laminar. Las isotermas muestran que cuando disminuye la concentración de Ni en el catalizador, la superficie específica aumenta, así como el volumen de poro y la microporosidad, alcanzando un área máxima de 344 m²/g, un volumen de poro de 0,168 cm³/g y un 87% de microporos con el catalizador que contiene 0,875% de Ni. Esto es debido a que con una menor carga de Ni se favorece la dispersión de las partículas por lo que se evitan aglomeraciones que podrían taponar los microporos.

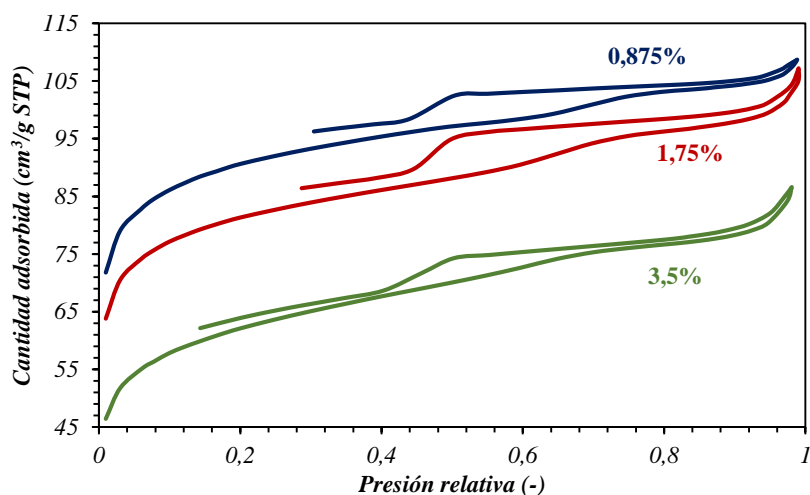


Figura 4.26.- Isotermas de adsorción de N₂ obtenidas del catalizador NiMg/CDC sintetizado a 500 °C. Influencia de la carga metálica del catalizador.

A continuación, en la Tabla 4.13 se muestran los resultados de área superficial, volumen total de poro y porcentaje de microporos obtenidos para estos catalizadores a partir de las isotermas anteriores. El área específica ha sido calculada mediante el método BET, el volumen de poro mediante el método HK y el porcentaje de microporos mediante el método DR (todos ellos descritos en el Capítulo 2 (apartado 2.5.1). De esta manera, el catalizador con menor carga metálica, 0,875%, presenta unas propiedades texturales más desarrolladas.

Tabla 4.13.- Área superficial calculada mediante el método BET, volumen de poro obtenida mediante método DR y porcentaje de microporos y diámetro medio de poro obtenida mediante el método HK del catalizador NiMg/CDC sintetizado a 500 °C. Influencia de la carga metálica del catalizador.

<i>%Ni nominal</i>	<i>S_{BET} (m²/g)</i>	<i>Vol. Poro (cm³/g)</i>	<i>Porcentaje Vol. Microporos (%)</i>
3,5%	230	0,134	77
1,75%	308	0,166	80
0,875%	344	0,168	87

4.3.1.1.3 Difracción de rayos X.

En la Figura 4.27 se muestran los resultados de XRD obtenidos con estos catalizadores. Como ya se ha descrito en el apartado 4.2.1.3, los catalizadores de NiMg/CDC están formados por nanopartículas de Ni metálico y por la especie NiO-MgO, que corresponde al NiO, MgO o la solución sólida. Además, se observa un pico muy ancho a 26° correspondiente al soporte carbonoso, el cual es de carácter poco cristalino. Este pico es más visible a medida que disminuye

la carga metálica en el catalizador debido, en gran parte, a que el soporte se encuentra en mayor proporción.

En la Tabla 4.12 se muestran los tamaños de partícula calculados a partir de los difractogramas mediante la ecuación de Scherrer. Se observa que el tamaño de partícula del Ni metálico es menor cuando disminuye la carga metálica, disminuyendo de 6 a 3 nm. En el caso del NiO-MgO, el tamaño medio de cristalita permanece constante en los catalizadores con concentraciones de 3,5% y 1,75% de Ni, con un valor de 4 nm. Cuando la carga metálica es de 0,875%, esta especie no se detecta mediante esta técnica debido a su baja concentración (un 3% en peso de Mg, Tabla 4.10).

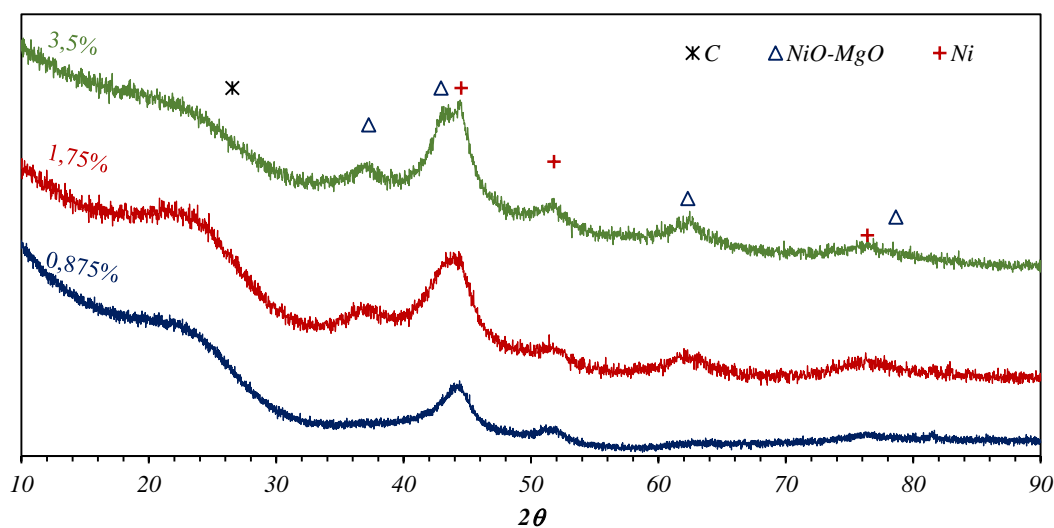


Figura 4.27.- Espectros de difracción de rayos X del catalizador NiMg/CDC sintetizado a 500 °C. Influencia de la carga metálica del catalizador.

Tabla 4.14.- Tamaño de partícula obtenido de los picos de XRD calculados mediante la ecuación de Scherrer del catalizador NiMg/CDC sintetizado a 500 °C. Influencia de la carga metálica del catalizador.

<i>%Ni nominal</i>	<i>Ni (nm)</i>	<i>NiO-MgO (nm)</i>
3,5%	6	4
1,75%	4	4
0,875%	3	-

4.3.1.1.4 Espectroscopía Fotoelectrónica de rayos X (XPS)

Mediante la técnica XPS se obtuvo un análisis de la superficie de los catalizadores sintetizados con distintas cargas nominales de Ni. Los espectros de níquel (nivel 1s), magnesio (nivel 1s), carbono (nivel 1s), oxígeno (nivel 1s) y nitrógeno (nivel 1s) obtenidos son similares a los

observados en la Figura 4.9 del apartado 4.2.1.4. Los resultados del análisis, realizado mediante el mismo procedimiento, se muestran en la Tabla 4.15, donde se indican los porcentajes atómicos y la energía de enlace de cada elemento. Al igual que en el apartado anterior, el Ni y el Mg se encuentran en estado oxidado en la superficie de los catalizadores. En cuanto a los porcentajes atómicos de cada uno de ellos, se observa que, una disminución en la carga metálica, produce una disminución de los porcentajes metálicos y un aumento del carbono en superficie lo que está en concordancia con los resultados obtenidos de la TGA-Aire (ver Tabla 4.12). Así, el Ni disminuye de un 2,37% a un 1,02% y el Mg de un 4,45% a un 1,38%. Por otro lado, también se observa que la relación Ni/Mg, aunque es menor que la nominal en todos los casos, aumenta al disminuir la carga nominal, lo que indica que una mayor proporción de átomos de Ni se encuentran en superficie debido a un menor tamaño de partícula (ver Tabla 4.14). Por su parte, el oxígeno y el nitrógeno disminuyen en el mismo sentido debido al uso de una menor cantidad de precursores metálicos y, por tanto, de nitratos.

Tabla 4.15.- Porcentajes atómicos obtenidos a partir de los espectros de XPS realizados a los catalizadores de NiMg/CDC. Influencia de la carga metálica.

%Ni nominal	Ni 1s	Mg 1s	C 1s	O 1s	N 1s	Ni/Mg
3,5%	856,1 eV 2,37%	1304,2 eV 4,45%	285,0 eV 76,02%	532,1 eV 15,73%	400,9 eV 1,43%	0,53
1,75%	856,1 eV 1,27%	1304,6 eV 2,25%	285,0 eV 82,86%	532,4 eV 12,70%	400,6 eV 0,91%	0,56
0,875%	855,2 eV 1,02%	89,9 eV 1,38%	285,0 eV 88,06%	532,3 eV 9,54%	-	0,74

4.3.1.1.5 Espectroscopía Raman

En la Figura 4.28 se muestran los espectros Raman obtenidos para los catalizadores NiMg/CDC con distintas cargas metálicas. En general, los espectros obtenidos son similares a los del apartado 4.2.1.5, donde se describe que son característicos de un soporte carbonoso. Además, estos espectros también muestran que el soporte tiene una gran cantidad de defectos estructurales. Se observa que la señal del pico a 1380 cm⁻¹ aumenta con el aumento del contenido metálico, lo que indica un incremento de los defectos.

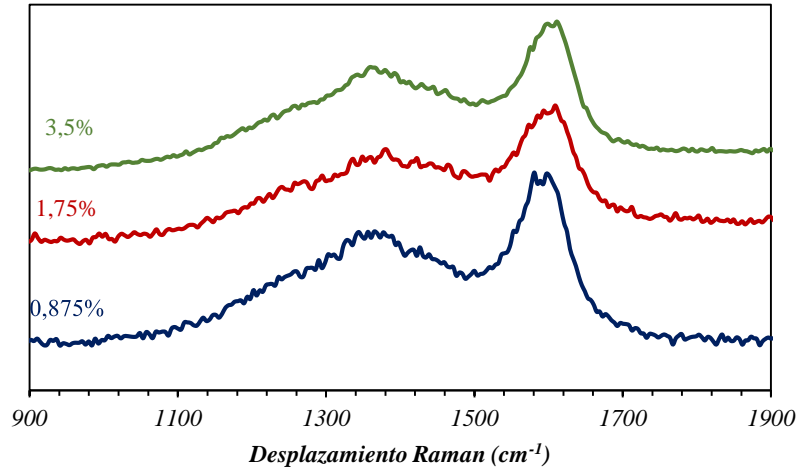


Figura 4.28.- Espectros Raman obtenidos del catalizador NiMg/CDC sintetizado a 500 °C. Influencia de la carga metálica del catalizador.

En la Tabla 4.14 se presentan los resultados obtenidos de la deconvolución realizada a los espectros Raman anteriores. Este análisis se ha realizado siguiendo el mismo procedimiento que el descrito en el apartado 3.1.5 del Capítulo 3. En la tabla se observa que una disminución de la carga metálica produce un aumento del pico 2, lo que indica un aumento de los defectos estructurales de borde. Al contrario, la presencia de carbón amorfo (pico 3) disminuye. Estos efectos se deben a un ordenamiento en capas grafitizadas del carbono, que aumenta al disminuir la presencia de metal en el catalizador.

La relación I_G/I_D aumenta al disminuir la carga metálica en el catalizador, obteniéndose un valor máximo de 1,51 para el catalizador con un 0,875% de Ni, lo que indica una disminución de los defectos estructurales. Por otro lado, el tamaño de las láminas de grafito aumenta ligeramente al disminuir la carga metálica. Los resultados obtenidos para el catalizador con 0,875% de Ni muestran láminas de mayor tamaño, 6,57 nm. Esto es debido a que una menor presencia de metales produce una menor descomposición de la celulosa inicial y por tanto se obtiene un tamaño mayor.

Tabla 4.16.- Resultados de los picos obtenidos de la deconvolución de los espectros Raman anteriores y la relación I_G/I_D , L_a y X_G obtenidas del catalizador NiMg/CDC sintetizado a 500 °C. Influencia de la carga metálica del catalizador.

Pico	%Nominal de Ni	3,5	1,75	0,875
1	$Pos(cm^{-1})$	1160	1160	1160
	$\sigma(cm^{-1})$	152	104	229
	Área	17240	0	7373
	% Área	5%	0%	7%
2	$Pos(cm^{-1})$	1345	1343	1365
	$\sigma(cm^{-1})$	224	284	267
	Área	110705	147798	60506
	% Área	31%	51%	55%
3	$Pos(cm^{-1})$	1440	1451	1460
	$\sigma(cm^{-1})$	332	142	263
	Área	150141	52197	5999
	% Área	42%	18%	5%
4	$Pos(cm^{-1})$	1600	1600	1595
	$\sigma(cm^{-1})$	78	100	80
	Área	72965	84996	33028
	% Área	20%	30%	30%
5	$Pos(cm^{-1})$	1620	1620	1620
	$\sigma(cm^{-1})$	39	22	176
	Área	9677	2532	3126
	% Área	3%	1%	3%
	I_G/I_D	1,42	1,45	1,51
	$L_a(nm)$	6,16	6,32	6,57
	X_G	0,59	0,59	0,60

x_C : Posición central del pico.

σ : Varianza del pico

4.3.1.1.6 Microscopía electrónica de transmisión (TEM).

Las imágenes TEM obtenidas para los catalizadores de NiMg/CDC preparados con diferentes cargas metálicas, así como los correspondientes histogramas obtenidos, se pueden observar en la Figura 4.29. El catalizador con una carga nominal de 3,5% en Ni muestra un tamaño de partícula mediodo 10,5 nm. Este valor disminuye a 6,3 nm y 7,0 nm con 1,75% y 0,875%, respectivamente. Además, los histogramas muestran que, aunque en todos los casos las nanopartículas presentan un bajo tamaño, entre 4 y 14 nm, el catalizador con un 3,5% Ni es el que muestra una distribución de tamaños de partícula más amplia. El catalizador que contiene un 1,75% de Ni es el que obtiene

el menor tamaño medio de partícula y la distribución más estrecha.

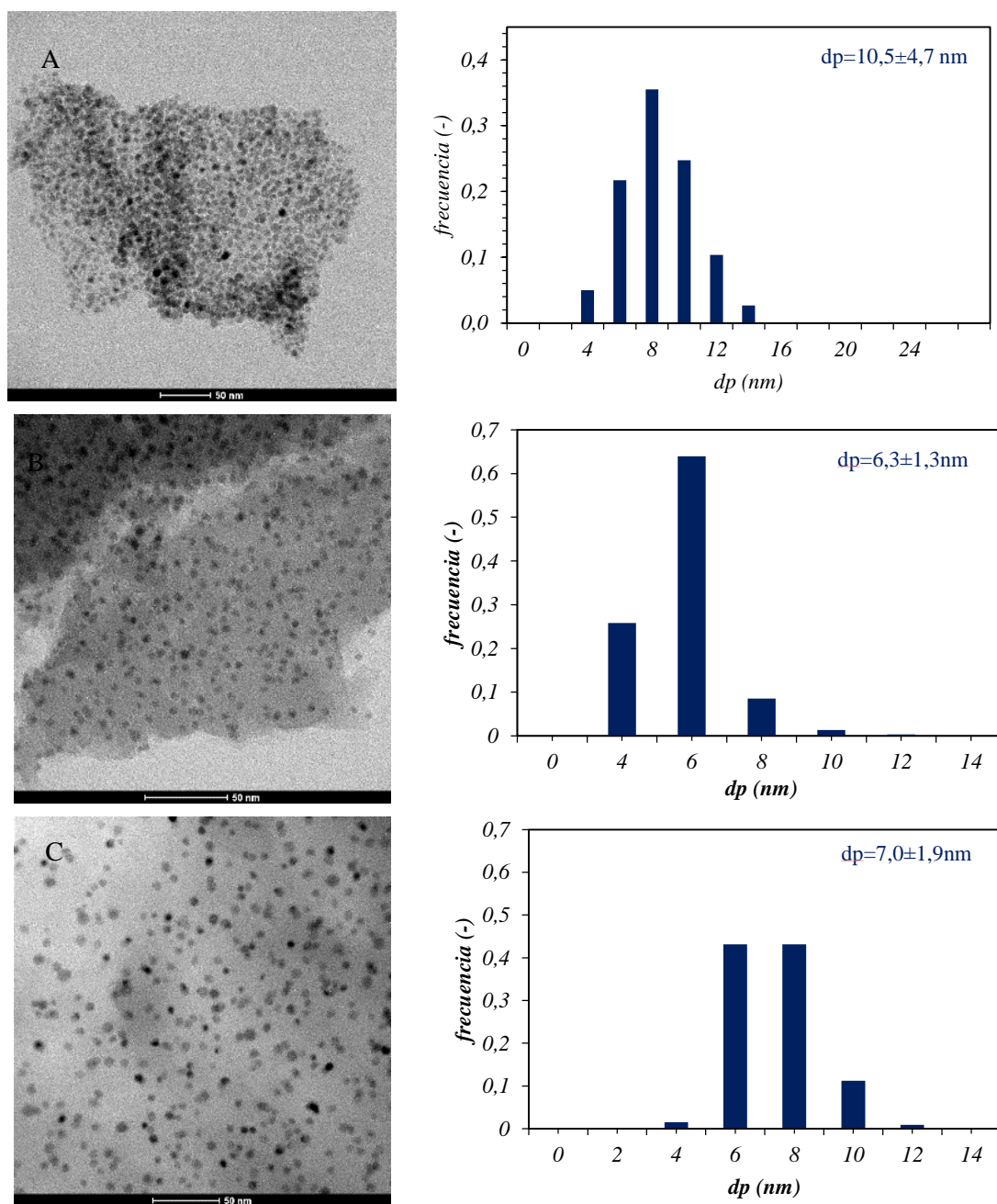


Figura 4.29.- Imágenes TEM obtenidas de los catalizadores NiMg/CDC sintetizados con un (A) 3,5%, (B) 1,75% y (C) 0,875% de Ni a 500 °C y sus histogramas correspondientes a cada caso. Influencia de la carga metálica del catalizador.

Un menor porcentaje de Ni nominal resulta en un menor porcentaje de metal en el catalizador final ya que la cantidad de metales disponibles para catalizar la descomposición de la celulosa es menor. Esto produce un catalizador con mayor superficie específica, volumen de poro y

porcentaje de microporos. Además, los resultados de difracción de rayos X muestran una disminución del tamaño de partícula de Ni al disminuir la carga metálica debido una mayor dispersión de las partículas que dificulta su sinterización durante su preparación.

4.3.1.2 Resultados de actividad y estabilidad de los catalizadores de NiMg/CDC en la hidrogenación de CO₂.

A continuación, se muestran los resultados de actividad y estabilidad obtenidos testando los catalizadores en la hidrogenación de CO₂. Además, los catalizadores utilizados en las pruebas de estabilidad fueron caracterizados físico-químicamente con el objetivo de entender el proceso de desactivación.

4.3.1.3.1 Estudio de la actividad catalítica de los catalizadores

Los resultados de conversión de CO₂ obtenidos de los ensayos realizados, a temperaturas de reacción comprendidas entre 150 y 500 °C, se muestran en la Figura 4.30. Se observa que cuanto mayor es la temperatura de reacción, más cerca del equilibrio termodinámico se encuentran los resultados de conversión debido a que la cinética de la reacción esta favorecida. Además, a estas temperaturas, a partir de 400°C, los catalizadores muestran conversiones similares, con valores del 64%. A temperaturas de reacción menores, los catalizadores muestran mayores diferencias en su actividad catalítica. A 350 °C, la conversión del catalizador que contiene un 0,875% de Ni comienza a disminuir, obteniendo una conversión de 52%, y, a 300 °C, es prácticamente inactivo en la reacción. En cambio, los catalizadores con un 3,5 y 1,75% de Ni todavía son activos a esta temperatura, aunque la conversión con un 1,75% de Ni disminuye hasta un 50%. Sin embargo, este catalizador es inactivo a 250 °C. Por otro lado, el catalizador con un 3,5% alcanza todavía una conversión del 61% a esta temperatura. Finalmente, a 200 °C, el catalizador con un 3,5% muestra una conversión casi nula. En vista de los resultados obtenidos, se observa que, al aumentar la carga metálica, el catalizador es activo a temperaturas de reacción más bajas debido a que el número de sitios activos es mayor. Por tanto, el catalizador que contiene un 3,5% de Ni no solo obtiene la máxima conversión, sino que, además, es activo a temperaturas de 250 °C

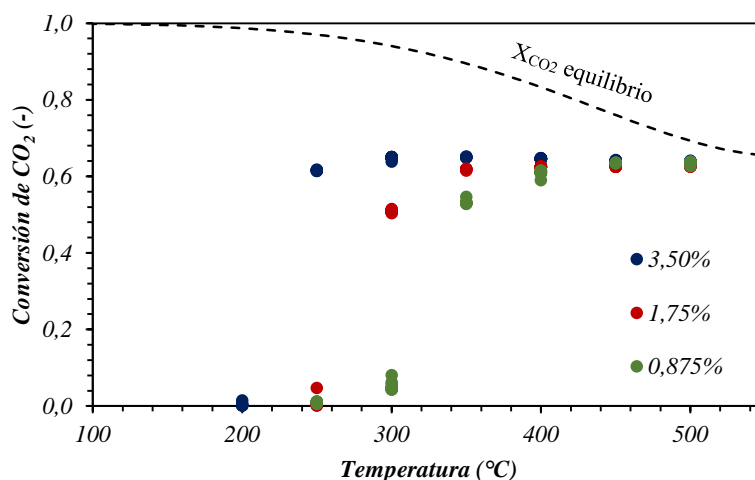


Figura 4.30.- Conversión de CO₂ obtenido con los catalizadores de NiMg/CDC sintetizados a 500°C. Influencia de la carga metálica en el catalizador.

En la Figura 4.31 se muestran los resultados de selectividad a CH₄ obtenidos en los ensayos de actividad realizados a los catalizadores. Se observa que, a temperaturas elevadas, el catalizador con un 0,875% de Ni presenta una mayor selectividad, alcanzando un valor del 74%, mientras que, a temperaturas bajas, la mayor selectividad se alcanza con el catalizador de un 3,5% Ni, mostrando una selectividad máxima del 87%. Por otro lado, se observa que el catalizador con un 1,75% de Ni muestra una selectividad menor en todo el rango de temperaturas estudiadas.

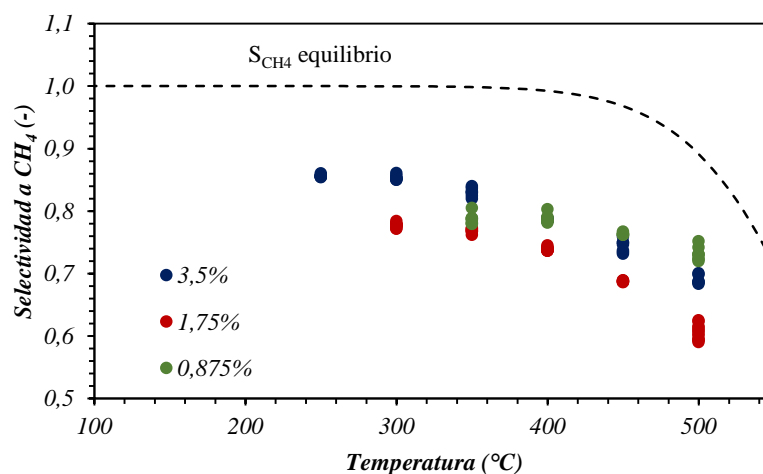


Figura 4.31.- Selectividad a CH₄ obtenidos de los catalizadores de NiMg/CDC sintetizados a 500 °C. Influencia de la carga metálica.

A continuación, en la Figura 4.32 se representan la conversión de CO₂ y la selectividad a CH₄ obtenidas a diferentes temperaturas de reacción con los catalizadores. Además, se han añadido las curvas de iso-rendimiento a CH₄ representadas con líneas discontinuas. En primer lugar, se observa que el máximo rendimiento es del 55%, obtenido con el catalizador de 3,5% de Ni a una

temperatura de reacción de 300 °C. Este catalizador también es el más activo y selectivo, alcanzando una conversión del 65% y un 87% de selectividad a CH₄. Cuando la temperatura de reacción es elevada, 450 y 500 °C, el catalizador que contiene un 0,875% de Ni muestra un mayor rendimiento a CH₄ debido a que presenta una mayor selectividad, como se comentaba en la Figura 4.31. Además aunque este catalizador contiene 2,5 veces menos de metal que el de 3,5% (ver Tabla 4.10), cabe destacar que muestra un rendimiento superior al 40% a partir de una temperatura de reacción de 350 °C.

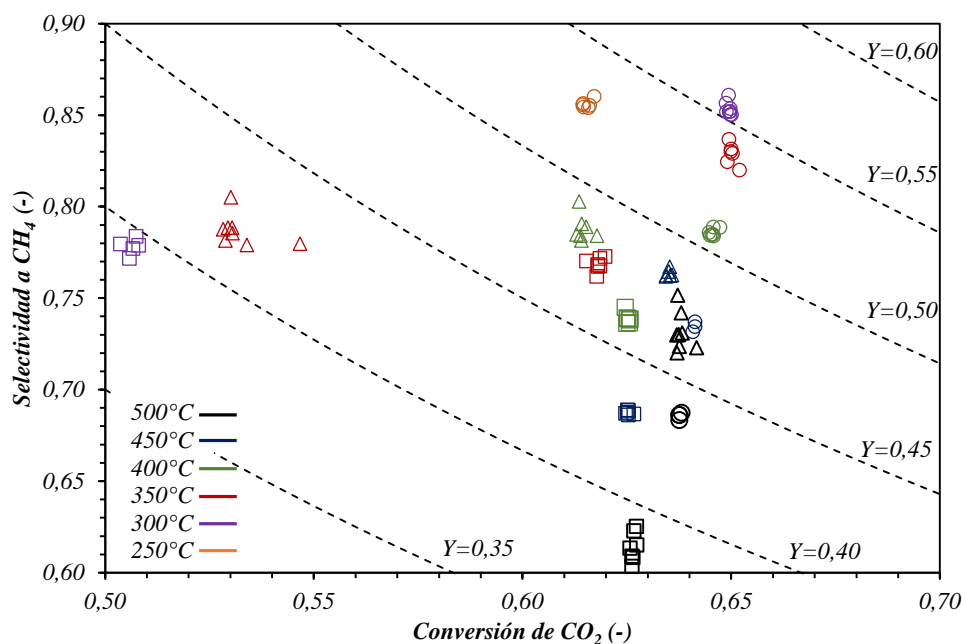


Figura 4.32.- Comparación entre la conversión de CO₂, selectividad y rendimiento a CH₄. Efecto de la carga metálica en el catalizador: 3,5% (○), 1,75% (□) y 0,875% (△).

Por último, se calculó la productividad de CH₄ por gramo de Ni de los catalizadores ensayados, cuyos resultados se presentan en la Figura 4.33. Se observa que, al disminuir la carga metálica, y en consecuencia, el contenido metálico en el catalizador, la productividad aumenta. Así, el catalizador con un 0,875% de Ni es el más productivo, obteniéndose hasta 360 mmol CH₄/gNi·min a temperaturas superiores a 350 °C. Aunque este catalizador contiene menor cantidad de fase activa, la gran dispersión de las partículas metálicas en el soporte carbonoso y su menor tamaño (ver Tabla 4.12) favorecen la conversión del CO₂ a CH₄. En el lado contrario, el catalizador con un 3,5% de Ni es el más productivo a bajas temperaturas a bajas temperaturas. Además, es activo en un rango más amplio de temperaturas (hasta 250 °C).

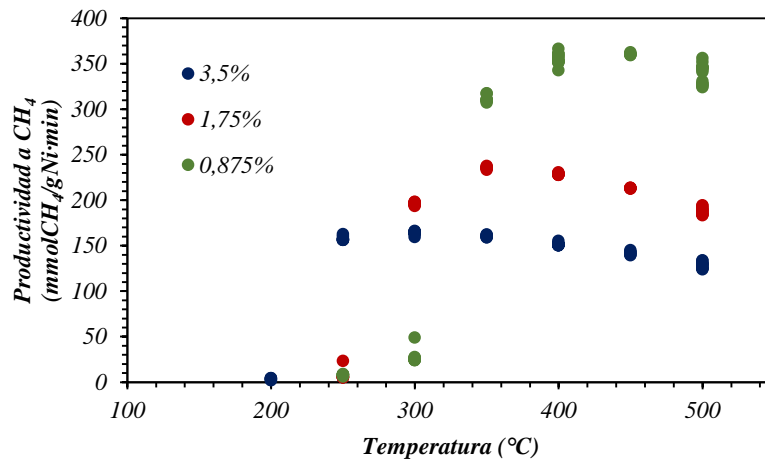


Figura 4.33.- Productividad a CH₄ obtenida de los catalizadores de NiMg/CDC sintetizados a 500 °C. Influencia de la carga metálica.

Como conclusión se puede destacar que la disminución de la carga metálica no mejora la actividad catalítica obtenida con el catalizador NiMg/CDC con un 3,5% de Ni, ya que se obtiene una menor conversión en un menor rango de temperaturas. Sin embargo, aunque son necesarias mayores temperaturas, se obtiene un aumento significativo de la productividad a CH₄.

4.3.1.3.2 Estudio de la estabilidad de los catalizadores NiMg/CDC

Con el objetivo de analizar la estabilidad de los catalizadores, se realizaron test catalíticos durante 8h a una temperatura de reacción constante de 325 °C. En la Figura 4.34 se muestra el efecto de la carga de Ni en la conversión de CO₂ durante el tiempo de reacción considerado. Los resultados muestran que el catalizador con un 3,5% de Ni presenta una gran estabilidad, como ya se vió en el apartado 4.2.2.2, alcanzando una conversión del 63% aproximadamente. Cuando la carga metálica disminuye, los catalizadores sufren una pérdida de conversión. En el caso del catalizador con un 1,75% de Ni, la conversión inicial es menor, de un 43%, y, además, se desactiva en gran medida ya que pierde un 13% durante la reacción. Por otro lado, el catalizador con un 0,875% de Ni, aunque inicialmente alcanza una conversión similar al catalizador con un 1,75% (X_{CO₂}=41%), tras 8 h ésta disminuye hasta un 21%, siendo el catalizador menos activo y menos estable de esta serie. La buena dispersión de las partículas metálicas en el soporte carbonoso del catalizador que contiene 0,875% de Ni (ver Figura 4.29), así como el menor tamaño de éstas (ver Tabla 4.12), permite que, aunque el contenido en Ni es menor que el de los otros dos catalizadores, la actividad de este catalizador sea elevada, como hemos visto en los apartados anteriores. Sin embargo, estos factores también favorecen la sinterización de las nanopartículas [12] lo que hace

que el catalizador sea menos estable. En consecuencia, un aumento de la carga metálica favorece la estabilidad del catalizador

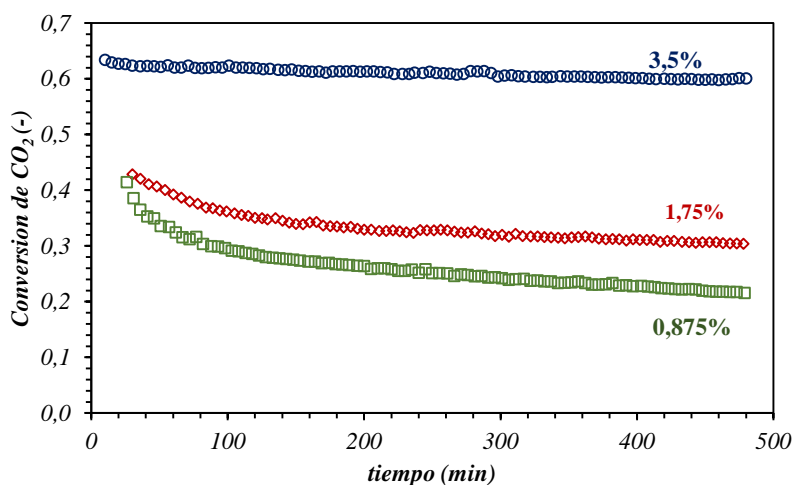


Figura 4.34.- Evolución de la conversión de CO₂ con el tiempo obtenida con el NiMg/CDC sintetizado a 500 °C. Influencia de la carga metálica del catalizador.

Por otro lado, en la Figura 4.35 se muestran los resultados de selectividad de CH₄ obtenidos con los catalizadores en función del tiempo. Se observa que el catalizador con un 3,5% de Ni muestra una selectividad estable con un valor constante del 82%. Sin embargo, cuando disminuye el contenido metálico, hay una pérdida de selectividad durante la reacción la cual es mayor cuanto menor es la carga metálica del catalizador. Así, con el catalizador de un 1,75%, la selectividad obtenida es del 73% inicialmente, la cual disminuye hasta un 70% tras 8 h. En el caso del catalizador con un 0,875%, se obtiene un 62% de selectividad la cual disminuye hasta un 52% al final del experimento. Esta desactivación está causada por la estabilización de las partículas metálicas en el soporte carbonoso e incluye la sinterización parcial de las partículas de Ni de menor tamaño.

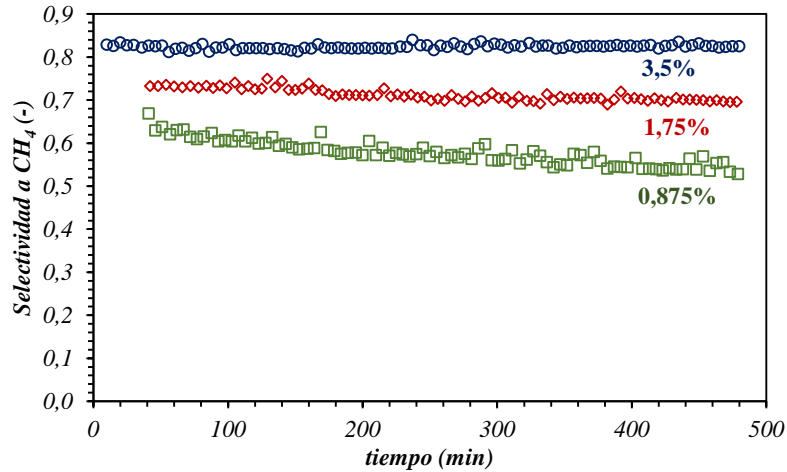


Figura 4.35.- Selectividad a CH₄ con el tiempo obtenida con el NiMg/CDC sintetizado a 500 °C. Influencia de la carga metálica del catalizador.

En la Figura 4.36 se muestran la evolución de la conversión de CO₂ y de la selectividad a CH₄ obtenida para los catalizadores con distinta carga metálica. Además, en la figura se pueden observar las curvas de iso-rendimiento a CH₄. Los resultados muestran que el catalizador con un 3,5% Ni es el más estable obteniendo un rendimiento a CH₄ máximo del 55%. Por otro lado, los catalizadores con un 1,75% y un 0,875% muestran una caída en su rendimiento, del 30% al 21% y del 23% al 11%, respectivamente como resultado de la pérdida de conversión y selectividad. Como se ha comentado antes, una menor carga de Ni produce partículas de menor tamaño y requiere de tiempos más largos de estabilización debido a que las partículas son más reactivas.

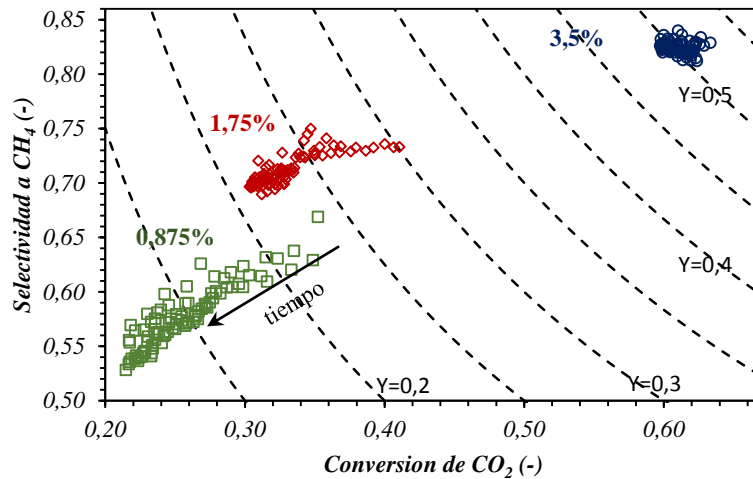


Figura 4.36.- Comparación entre la conversión de CO₂, la selectividad y el rendimiento a metano obtenida con el NiMg/CDC sintetizado a 500 °C. Influencia de la carga metálica del catalizador.

Sin embargo, al analizar la productividad que se obtiene con cada uno de los catalizadores

(Figura 4.37), se observa que, a pesar de que con 0,875% de Ni se obtiene el rendimiento más bajo, presenta altos valores de productividad alcanzando, al inicio de la reacción, 220 mmol $\text{CH}_4/\text{g}\cdot\text{Ni}\cdot\text{min}$. Aunque este valor disminuye hasta 90 mmol $\text{CH}_4/\text{g}\cdot\text{Ni}\cdot\text{min}$ tras 8 h convirtiendo a este catalizador en el menos productivo. También el catalizador con un 1,75% de Ni muestra resultados muy similares. Por otro lado, el catalizador con mayor carga metálica, 3,5%, aunque inicialmente muestra una productividad menor, muestra una productividad constante de en torno a 150 mmol $\text{CH}_4/\text{g}\cdot\text{Ni}\cdot\text{min}$.

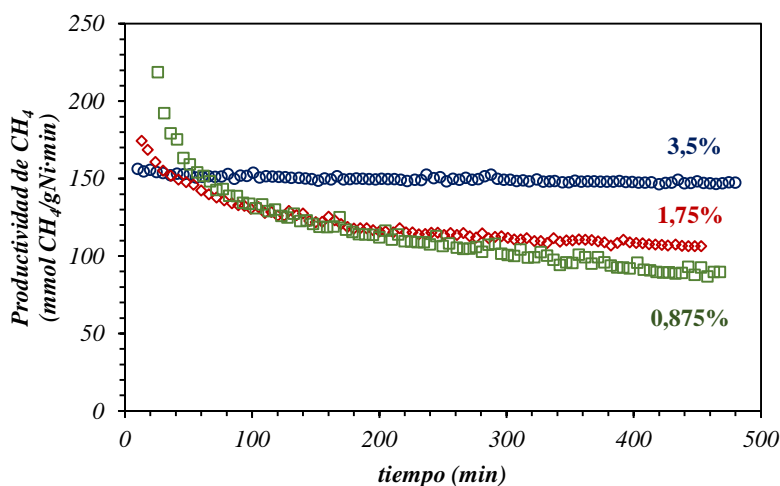


Figura 4.37.-Evolucion de la productividad a CH_4 (mmol $\text{CH}_4/\text{g}\cdot\text{Ni}\cdot\text{min}$) con el tiempo obtenida con el NiMg/CDC sintetizado a 500 °C. Influencia de la carga metálica del catalizador.

4.3.1.3.3 Caracterización tras la reacción.

A continuación, se muestra la caracterización realizada a los catalizadores tras los ensayos de estabilidad con el fin de entender la desactivación sufrida especialmente por los catalizadores sintetizados con un 1,75% y 0,875%. En la Tabla 4.17 se muestra una comparativa del tamaño de partícula antes (Fresco) y después de reacción (Usado) calculado mediante la ecuación de Scherrer a partir de los difractogramas de XRD. Se observa que el aumento del tamaño de partícula no es significativo en relación con la gran desactivación que sufren. El incremento del tamaño de las partículas de Ni en el caso del catalizador con un 1,75% Ni es más acentuado, aumentando de 4 a 9 nm. Sin embargo, la solución sólida (NiO-MgO) presenta un mayor incremento en el catalizador con un 0,875%. Estos resultados indican que la desactivación de los catalizadores no se debe a la sinterización de las partículas metálicas y que la solución sólida parece ser más estable que las partículas de Ni metálico.

Tabla 4.17.- Comparación de los resultados de tamaño medio de cristalita obtenido a partir de los resultados de XRD realizados a los catalizadores antes (Fresco) y después de reacción (Usado).

<i>%Nominal</i>	<i>Ni (nm)</i>		<i>NiO-MgO (nm)</i>	
	<i>Fresco</i>	<i>Usado</i>	<i>Fresco</i>	<i>Usado</i>
3,5	6	8	4	6
1,75	4	9	4	5
0,875	3	4	-	4

Por otro lado, en la Figura 4.38 se muestran las imágenes TEM obtenidas antes y después de reacción para los catalizadores sintetizados con diferente carga metálica y sus correspondientes histogramas. Estos resultados confirman los resultados XRD ya que, con estos datos no se puede asegurar la sinterización como causa de desactivación ya que muestran un diámetro medio de partícula muy similar antes y después.

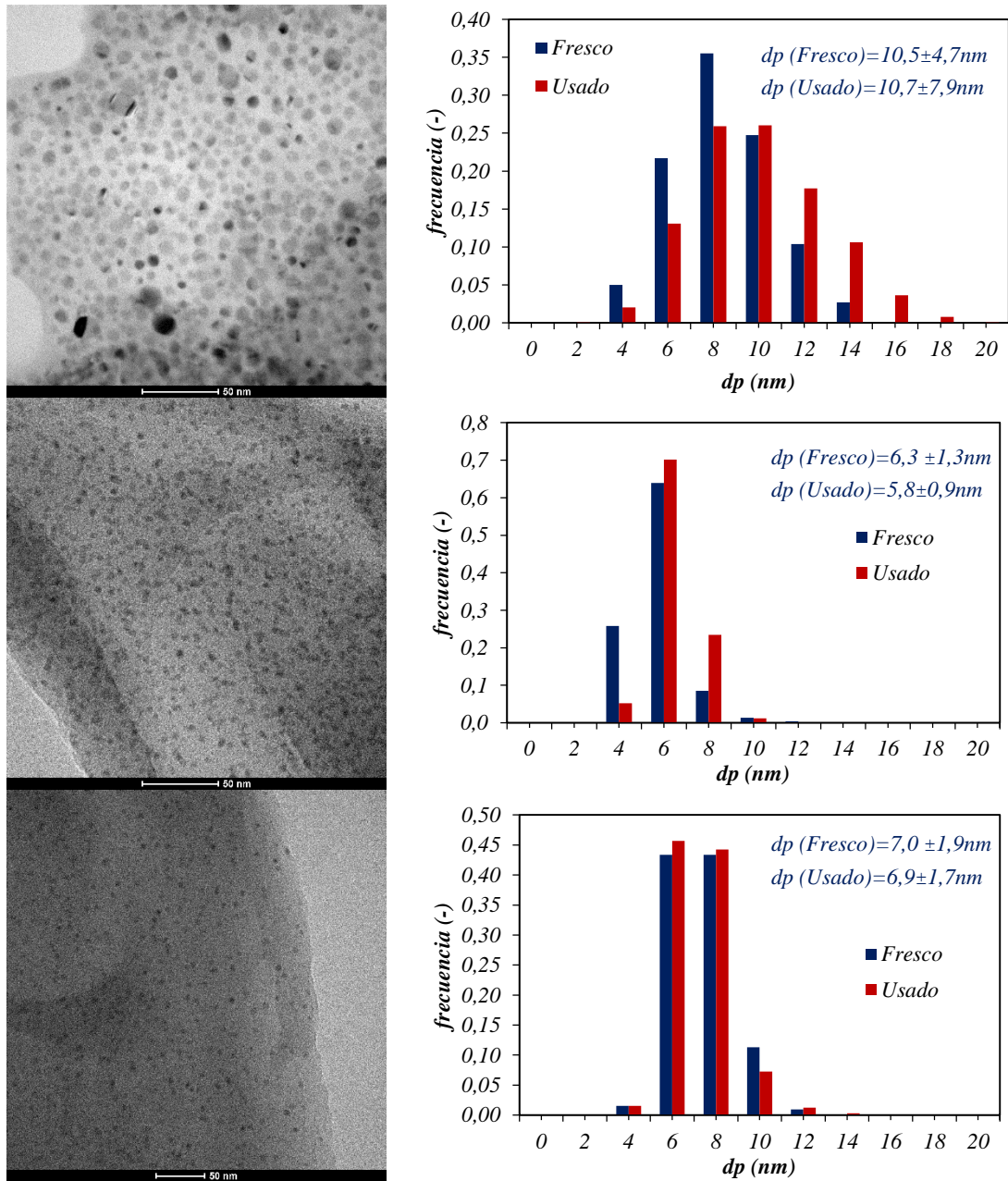


Figura 4.38.- Comparación de los histogramas obtenidos a partir de las imágenes TEM realizadas a los catalizadores NiMg/CDC antes (Fresco) y después (Usado) de reacción. Influencia de la carga metálica: 3,5% (A), 1,75% (B) y 0,875% (C) de Ni.

Los resultados de actividad indican que, una carga metálica de un 3,5% Ni nominal, produce un mayor rendimiento del catalizador, aunque también es menos productivo debido a que muestra un mayor contenido de Ni en el catalizador. Por otro lado, este catalizador es el más estable ya que una disminución de la carga metálica produce una desactivación del catalizador. La caracterización realizada después de reacción indica que la desactivación no está producida por la sinterización. Puede deberse a un período de estabilización del catalizador debido a las bajas

temperaturas de síntesis y carga metálica. una encapsulación de las partículas metálicas por el soporte carbonoso favorecida por la formación de las especies Ni(CO).

4.3.2 Influencia de la temperatura de síntesis en los catalizadores NiMg/CDC

Tras la optimización de la carga metálica del catalizador, se estudió la influencia de la temperatura de síntesis en las propiedades físico-químicas y comportamiento catalítico del catalizador NiMg/CDC con un 3,5% en peso de Ni. Para ello, se sintetizaron catalizadores a temperaturas de descomposición de 500, 600 y 700 °C.

4.3.2.1 Caracterización de los catalizadores NiMg/CDC con un 3,5% Ni.

4.3.3.1.1 Termogravimetría en atmósfera oxidante (TGA-Aire)

En primer lugar, se obtuvieron las curvas termogravimétricas para comparar la estabilidad a la oxidación de los catalizadores preparados y el contenido metálico de cada uno de ellos. En la Figura 4.39 se muestran las curvas obtenidas de los catalizadores preparados a diferentes temperaturas de descomposición. Se observa que la estabilidad del catalizador aumenta cuando incrementa la temperatura de síntesis. Esto es debido a la influencia de dos factores principales: Por un lado, un aumento de la temperatura resulta en una mayor descomposición de la celulosa, lo que aumenta la estabilidad del material debido a una mayor grafitización del soporte [20], como ya se comentó en el Capítulo 3, apartado 3.2. Por otro lado, la sinterización de las nanopartículas metálicas está favorecida con la temperatura, lo que aumenta el tamaño de partícula del catalizador y, por tanto, también aumenta la resistencia del catalizador a su combustión.

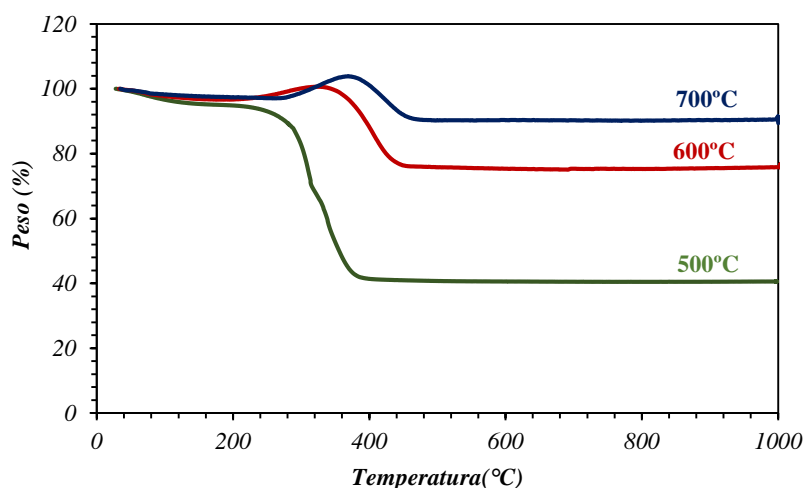


Figura 4.39.- Perfiles TGA-Aire obtenidos de los catalizadores NiMg/CDC sintetizados con un 3,5% en peso Ni. Influencia de la temperatura de síntesis.

En la Tabla 4.18 se muestra la composición de cada catalizador sintetizado, expresada en función de los porcentajes de metal y soporte CDC calculados a partir de las curvas anteriores. Como se observa, la variación de la temperatura de descomposición en la síntesis de los catalizadores muestra una gran influencia en la composición del catalizador final. Como se ha mencionado anteriormente, un aumento de la temperatura produce una mayor descomposición de la celulosa, es decir, una mayor pérdida de masa de la celulosa original. En consecuencia, el porcentaje de soporte carbonoso en la composición final de los catalizadores es menor y por ende, el contenido metálico mayor. Por tanto, los catalizadores sintetizados a 600 y 700 °C muestran un menor porcentaje de soporte, de tan solo un 45% y 31% respectivamente, frente al 79% obtenido con el catalizador sintetizado a 500 °C.

Tabla 4.18.- Porcentaje en peso de Ni, Mg, Ce y el soporte (CDC) obtenidos de los catalizadores NiMg/CDC sintetizados con un 3,5% en peso Ni. Influencia de la temperatura de síntesis.

<i>Temp. síntesis (°C)</i>	<i>% Ni exp.</i>	<i>% Mg exp</i>	<i>% CDC</i>
500	15	6	79
600	39	16	45
700	49	20	31

4.3.3.1.2 Adsorción de N₂.

Con el objetivo de conocer las propiedades texturales de los catalizadores se obtuvieron las isotermas de adsorción de N₂, cuyos resultados se muestran en la Figura 4.40. Las isotermas de los catalizadores sintetizados a 600 y 700 °C son del tipo II, según la clasificación realizada por la IUPAC [10], aunque la histéresis que presentan son diferentes a las observadas en los casos anteriores. En este caso, las histéresis corresponden a una histéresis H₃, por lo que también tienen una estructura en forma de láminas, aunque, en este caso, la estructura está más centrada en la zona de los mesoporos.

En la Tabla 4.19 se muestran el área específica (calculada por el método BET), el volumen de poro (método HK), el porcentaje de microporos (método DR) y diámetro medio de poro (método BJH) calculadas a partir de las isotermas de adsorción. De nuevo, se observa que la temperatura de descomposición muestra gran influencia en estas propiedades. Así, los catalizadores preparados a 600 y 700 °C muestran un claro aumento del volumen de poro (0,556 y 0,491 cm³/g, respectivamente) respecto al catalizador preparado a 500 °C (0,134 cm³/g). Al contrario, ambos catalizadores presentan unos porcentajes de microporosidad mucho menores (21% y 29%). Por

otro lado, se observa que el diámetro de poro aumenta drásticamente con la temperatura de descomposición. Estos resultados indican que al aumentar la temperatura se produce una apertura de los microporos debido a una mayor descomposición de la celulosa. Estos resultados ya fueron observados en la síntesis de los soportes CDC (Capítulo 3 apartado 3.2.2). Sin embargo, mientras que los soportes mostraron un aumento del diámetro de poro lineal con la temperatura (Capítulo 3 apartado 3.2.3), en los catalizadores no se cumple esta linealidad debido a que los metales favorecen la descomposición. Así, el mayor diámetro de poro observado es de 31 nm obtenido con el catalizador sintetizado a 600 °C. En el caso del catalizador preparado a 700 °C, muestra propiedades intermedias entre ambos catalizadores (a 500 y 600 °C) con excepción del área específica la cual es algo mayor que los catalizadores anteriores.

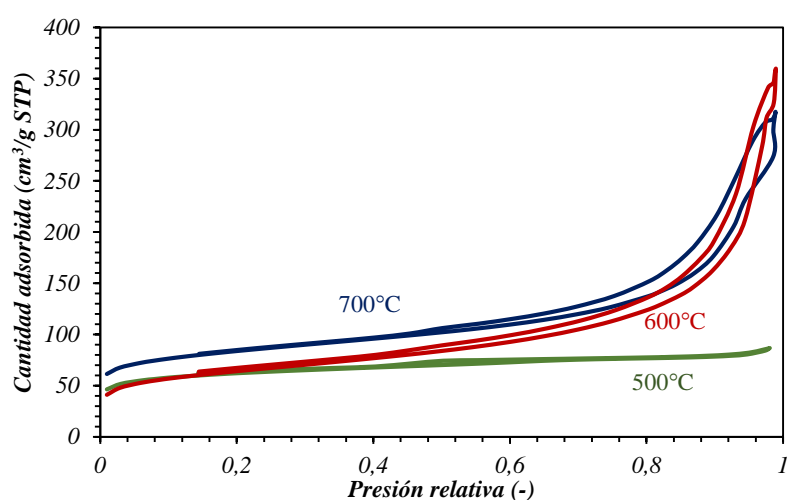


Figura 4.40.- Isotermas de adsorción de N₂ obtenidos de los catalizadores NiMg/CDC sintetizados con un 3,5% en peso Ni. Influencia de la temperatura de síntesis.

Tabla 4.19.- Área superficial, volumen total de poro, porcentaje de microporos y diámetro de poro calculados de las isotermas correspondientes a los catalizadores NiMg/CDC con un 3,5%Ni. Efecto de la temperatura de síntesis.

<i>Temp. síntesis (°C)</i>	<i>S_{BET} (m²/g)</i>	<i>Vol. Poro (cm³/g)</i>	<i>Porcentaje vol. Microporos (%)</i>	<i>Diámetro de poro (nm)</i>
500	230	0,134	77	1
600	228	0,556	21	31
700	303	0,491	29	37

4.3.3.1.3 Difracción de rayos X.

En la Figura 4.41 se muestran los resultados de XRD obtenidos con los catalizadores Ni(3,5)Mg preparados a distintas temperaturas de síntesis. Se observa que los catalizadores están

formados por las mismas especies: Ni metálico, solución sólida NiO-MgO y el soporte carbonoso. En los resultados se puede observar que cuando la temperatura aumenta, los difractogramas se vuelven más cristalinos, es decir, que el tamaño de partícula de las especies presentes es mayor. Esto es debido a que un aumento de la temperatura de descomposición favorece la sinterización de las partículas metálicas. Por otra parte, el pico correspondiente al carbono (26°) se observa en el difractograma del catalizador sintetizado a 500 °C, mientras que a 600 y 700 °C este pico es casi inapreciable. Como se ha comentado en el análisis de las curvas termogravimétricas, el porcentaje de soporte carbonoso es mucho menor en los catalizadores sintetizados a 600 y 700 °C, por lo que, dada su baja cantidad y carácter poco cristalino, se ve enmascarado por el resto de especies

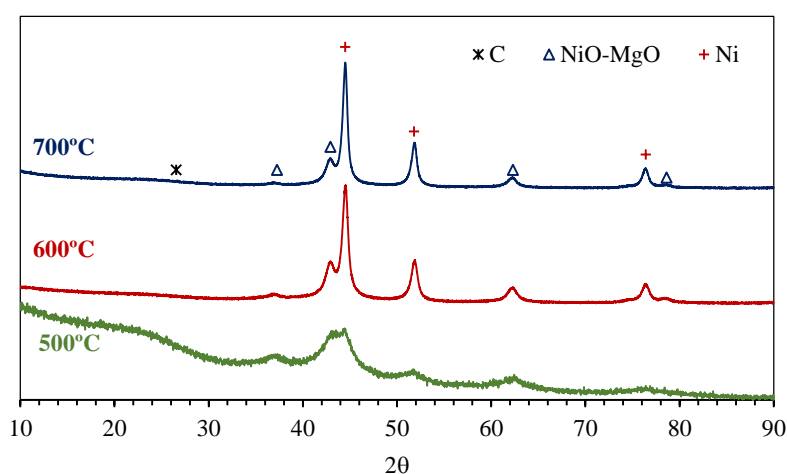


Figura 4.41.- Espectros de difracción de rayos X obtenidos de los catalizadores NiMg/CDC con un 3,5%Ni. Efecto de la temperatura de síntesis.

En la Tabla 4.18 se muestran los valores de tamaño de cristalita calculados mediante la ecuación de Scherrer a partir de los resultados de XRD de cada especie. Así, el catalizador sintetizado a 500 °C muestra un tamaño de Ni metálico de 6 nm, mientras que a 600 y 700 °C este tamaño es mayor, de 16 y 20 nm, respectivamente. Por otro lado, la solución sólida NiO-MgO también muestra un aumento de su tamaño respecto al catalizador preparado a 500 °C. Sin embargo, a 600 y 700 °C, el tamaño de esta especie permanece constante en 9 nm. Como ya se ha comentado, estos resultados son consecuencia de la sinterización que sufre el catalizador durante la síntesis, la cual está favorecida con la temperatura. Además, se observa que la solución sólida NiO-MgO muestra mayor estabilidad térmica que el Ni metálico.

Tabla 4.20.- Tamaño de partícula obtenido de los picos de XRD calculados mediante la ecuación de Scherrer de los catalizadores NiMg/CDC preparados con 3,5% en peso Ni. Influencia de la composición del catalizador.

<i>Temp. de síntesis (°C)</i>	<i>Ni (nm)</i>	<i>NiO-MgO (nm)</i>
500	6	4
600	16	9
700	20	9

4.3.3.1.4 Espectroscopía Fotoelectrónica de electrones (XPS)

La composición superficial de los catalizadores se ha estudiado mediante espectroscopía fotoelectrónica de electrones. Los catalizadores muestran espectros similares a los mostrados en el apartado 4.2.1.4, donde se veía que la superficie del catalizador NiMg/CDC sintetizado a 500°C está compuesta por Ni metálico, NiO (11% y 89% respectivamente), y MgO lo que indica que las especies que forman el catalizador son una mezcla de NiO, MgO y solución sólida. Los catalizadores sintetizados a 600 y 700 °C muestran unas características superficiales similares, conteniendo los metales en su estado oxidado, tal como muestra la Tabla 4.22. El resultado de su análisis se muestra en la Tabla 4.21, donde se muestran los porcentajes atómicos de cada elemento y su energía de enlace. Se observa que a pesar de que al aumentar la temperatura de síntesis el contenido metálico en el catalizador aumenta (ver Tabla 4.18), superficialmente, el catalizador sintetizado a 600 °C es el que muestra un mayor contenido metálico (5,83% Ni y 12,56% Mg). Esto puede ser debido a que este catalizador muestra un mayor volumen de poro y diámetro de poro (ver Tabla 4.19), por lo que las partículas metálicas están más expuestas en su superficie. En cuanto a la relación atómica Ni/Mg superficial del catalizador, se observa que en todos los casos es menor a la nominal (relación nominal Ni/Mg=1/1), y que disminuye al aumentar la temperatura de síntesis, lo que indica que hay mayor exposición de los átomos de Mg que de los de Ni. Esto es debido a que, al aumentar la temperatura de síntesis, como se observa en los resultados de difracción de Rayos X, las partículas de Ni metálico tienden a sinterizar mientras que el MgO permanece más estable, por lo que las partículas de Ni metálico son de mayor tamaño, lo que reduce el porcentaje de átomos de Ni expuesto.

Por otro lado, cabe destacar que el N que proviene de los nitratos usados como precursores metálicos se descompone totalmente a temperaturas superiores a 600 °C.

Tabla 4.21.- Composición atómica superficial de los catalizadores NiMg/CDC sintetizados con

un 3,5% de Ni obtenida de los espectros XPS. Influencia de la temperatura de síntesis.

<i>Temp. síntesis (°C)</i>	<i>Ni 2p</i>	<i>Mg 2s</i>	<i>C 1s</i>	<i>O 1s</i>	<i>N 1s</i>	<i>Ni/Mg</i>
500	856,1 eV	1304,2 eV	285,0 eV	532,1 eV	400,9 eV	0,53
	2,37%	4,45%	76,02%	15,73%	1,43%	
600	855,8 eV	89,1eV	285,0 eV	531,5 eV	-	0,46
	5,83%	12,56%	54,67%	26,94%		
700	853,2 eV	88,3 eV	285,0 eV	530,2 eV	-	0,21
	1,74%	8,11%	72,01%	18,14%		

Tabla 4.22.- Deconvolución del pico correspondiente al Ni para cada uno de los catalizadores.

Temp. síntesis (°C)	% Ni⁰	% NiO
500	11,2	88,8
600	-	100,0
700	-	100,0

4.3.3.1.5 Espectroscopía Raman

Los espectros Raman obtenidos para los catalizadores Ni(3,5)/Mg sintetizados a diferentes temperaturas se muestran en la Figura 4.42. Los espectros son muy similares entre sí, lo que indica que la temperatura de síntesis no influye en gran medida en la estructura del soporte carbonoso.

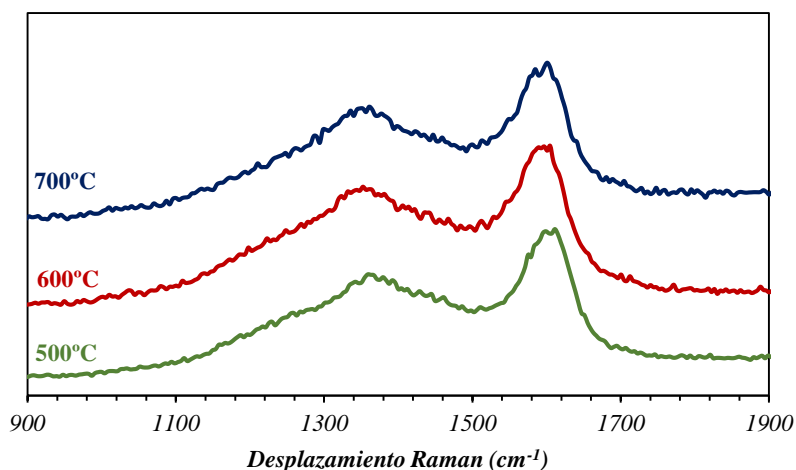


Figura 4.42.- Espectroscopía Raman realizada a los catalizadores de Ni(3,5)/Mg. Influencia de la temperatura de síntesis.

Los resultados obtenidos de la deconvolución en 5 picos se muestran en la Tabla 4.20. En

general, se observa que la variación de la temperatura de 500 a 600 °C produce efectos más notables en la estructura carbonosa, mientras que un aumento continuado a 700 °C no presenta grandes cambios en la misma. Los resultados indican que el pico 4 disminuye cuando la temperatura de descomposición térmica aumenta de 500 a 600°C, lo que produce una disminución de I_G/I_D debido a un aumento de los defectos estructurales (aumento de la intensidad de la banda D). Por otro lado, se observa un aumento del pico 1 a altas temperaturas de síntesis, lo que indica que la presencia de iones es mayor. Esto es debido al aumento del porcentaje metálico en el catalizador a altas temperaturas (ver Tabla 4.16). Contrariamente, el pico 5, asociado con el carbono oxidado, disminuye al aumentar la temperatura de 500 a 600 °C, ya que los grupos oxigenados se reducen con la temperatura. Estos resultados ya se han observado en los soportes carbonosos (Capítulo 3 apartado 3.2.5) que indicaron que un aumento de la temperatura favorece la descomposición de la celulosa, lo que se traduce en una menor cantidad de grupos oxigenados.

Tabla 4.22.- Resultados de la deconvolución de los espectros Raman, relación I_G/I_D , L_a y X_G obtenidos de los catalizadores NiMg/CDC con un 3,5%Ni. Influencia de la temperatura de síntesis.

Pico	Temp. (°C)	500	600	700
1	<i>Pos</i> (cm^{-1})	1160	1140	1160
	σ (cm^{-1})	152	290	172
	Área	17240	40702	17291
	% Área	5%	9%	8%
2	<i>Pos</i> (cm^{-1})	1345	1365	1332
	σ (cm^{-1})	224	263	120
	Área	110705	190494	75829
	% Área	31%	43%	35%
3	<i>Pos</i> (cm^{-1})	1440	1460	1440
	σ (cm^{-1})	332	453	345
	Área	150141	125514	89434
	% Área	42%	29%	41%
4	<i>Pos</i> (cm^{-1})	1600	1590	1597
	σ (cm^{-1})	78	101	66
	Área	72965	80414	31403
	% Área	20%	18%	14%
5	<i>Pos</i> (cm^{-1})	1620	1620	1620
	σ (cm^{-1})	39	63	32
	Área	9677	2634	2805
	% Área	3%	1%	1%
	I_G/I_D	1,42	1,33	1,33
	L_a (nm)	6,16	5,78	5,78
	X_G	0,59	0,57	0,57

*x*C: Posición central del pico.

σ : Varianza del pico

4.3.3.1.6 Microscopía electrónica de transmisión (TEM).

En la Figura 4.43 se muestran las imágenes TEM obtenidas de los catalizadores Ni(3,5)/Mg preparados a distintas temperaturas de descomposición, así como los histogramas obtenidos a partir de las mismas. En las imágenes se observa que las nanopartículas están bien dispersas en el soporte carbonoso en el caso del catalizador preparado a 500 °C, mientras que los catalizadores sintetizados a 600 y 700 °C presentan una dispersión algo peor.

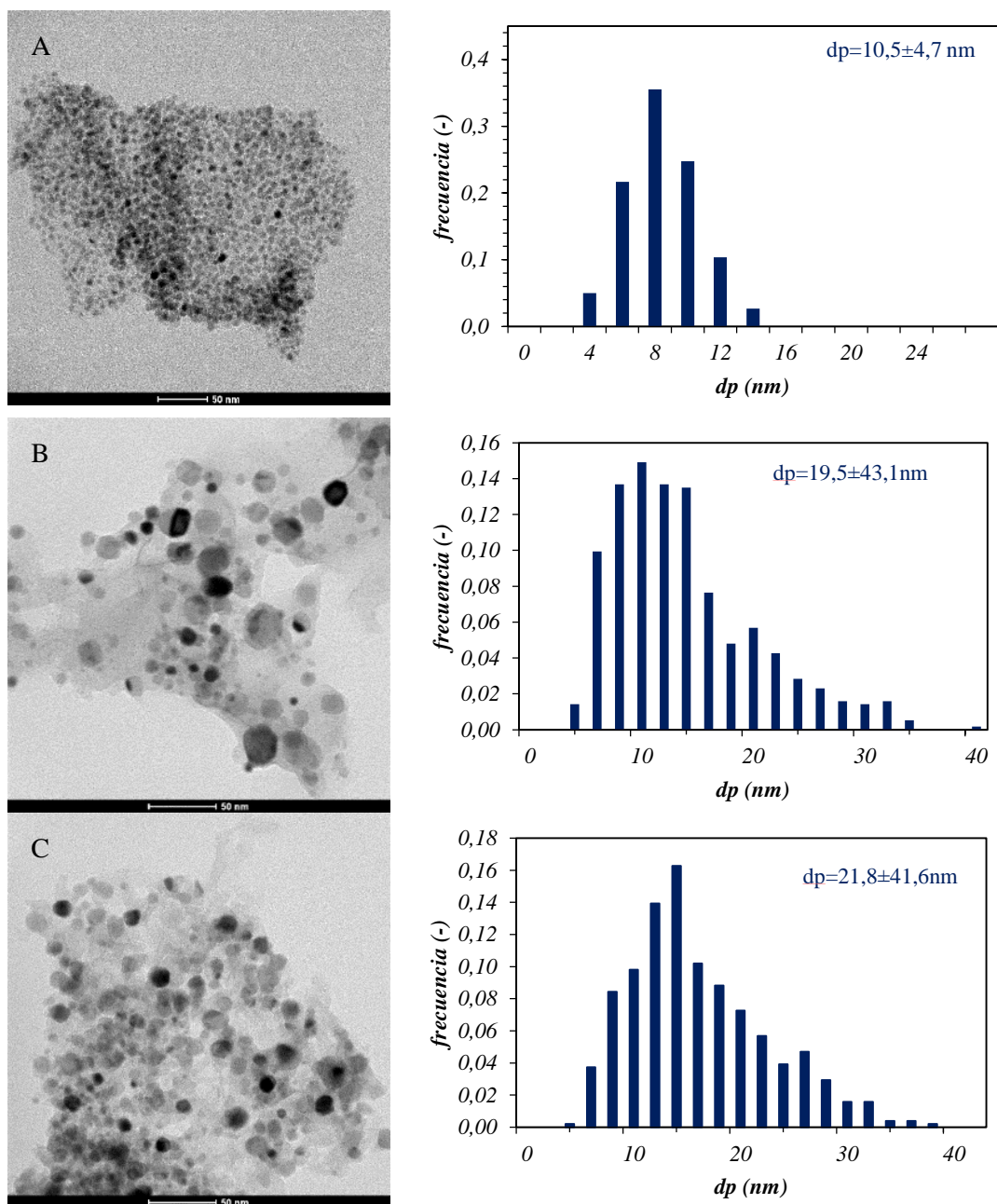


Figura 4.43.-Imágenes TEM obtenidas de los catalizadores de NiMg/CDC sintetizados con un 3,5%Ni a 500°C (A), 600°C (B) y 700°C (C) y sus correspondientes histogramas.

Por otro lado, los histogramas indican que el tamaño de partícula medio aumenta con la temperatura debido a la sinterización de las partículas metálicas, confirmando los resultados de XRD (Figura 4.41). Así, el tamaño medio de partícula obtenido a temperaturas bajas, de 10,5 nm, aumenta hasta 19,5 nm a 600°C, mientras que, a 700°C, este aumento es menos pronunciado, hasta 21,8 nm. Además, los catalizadores sintetizados a 600°C y 700°C presentan histogramas muy anchos, indicando una heterogeneidad mayor en el tamaño de partícula formado en la síntesis de los catalizadores a altas temperaturas de descomposición.

Como conclusión se tiene que el aumento de la temperatura de síntesis favorece dos procesos. Por un lado, favorece la descomposición de la celulosa la cual es mayor a elevadas temperaturas y, además, esta catalizada por los metales presentes. Por otro lado, favorece la sinterización de las partículas metálicas. Esto resulta en un catalizador con mayor carga metálica (menor porcentaje de soporte) y mayor tamaño de partícula. Además, en este mismo sentido, también aumenta el volumen de poro y el diámetro medio de poro mientras que disminuye la microporosidad lo que indica una apertura de los microporos. El mayor volumen de poro se obtiene con el catalizador preparado a 600 °C alcanzando 0,556 cm³/g.

4.3.3.2 Resultados de actividad y estabilidad de los catalizadores NiMg/CDC en la hidrogenación de CO₂. Influencia de la temperatura de descomposición térmica.

4.3.3.2.1 Estudio de la actividad catalítica de los catalizadores

A continuación, se muestran los diferentes resultados obtenidos en los test de actividad realizados a los diferentes catalizadores preparados. Los resultados de conversión de CO₂ se muestran en la Figura 4.44. En primer lugar, se observa que, a una temperatura de reacción elevada, de 500°C, casi se alcanzan los valores del equilibrio termodinámico. En cambio, a temperaturas menores, los resultados se encuentran más alejados del equilibrio. Como ya se ha comentado en los estudios de actividad anteriores, esto es debido a que la cinética de la reacción está favorecida a altas temperaturas. Por otro lado, se observa que los catalizadores muestran conversiones similares, de aproximadamente un 66%, hasta una temperatura de reacción de 350 °C. A temperaturas de reacción menores, de 300°C para el caso del catalizador sintetizado a 700°C y de 250°C para el sintetizado a 500°C, los catalizadores pierden actividad de una forma acentuada, siendo inactivos a 200°C. El catalizador sintetizado a 600°C muestra una pérdida de conversión menos severa al disminuir la temperatura, siendo además activo en un rango de

temperaturas más amplio. Esto es debido, como se ha observado en los resultados de espectroscopía fotoelectrónica de electrones, a que este catalizador muestra un mayor porcentaje de metal en la superficie (ver Tabla 4.21), permitiendo que haya un mayor contacto de los reactivos con la fase activa del catalizador. Por tanto, la temperatura de descomposición óptima es 600 °C, ya que no solo el catalizador es activo a bajas temperaturas de reacción, sino que también presenta conversiones elevadas en todo el rango de temperaturas estudiadas.

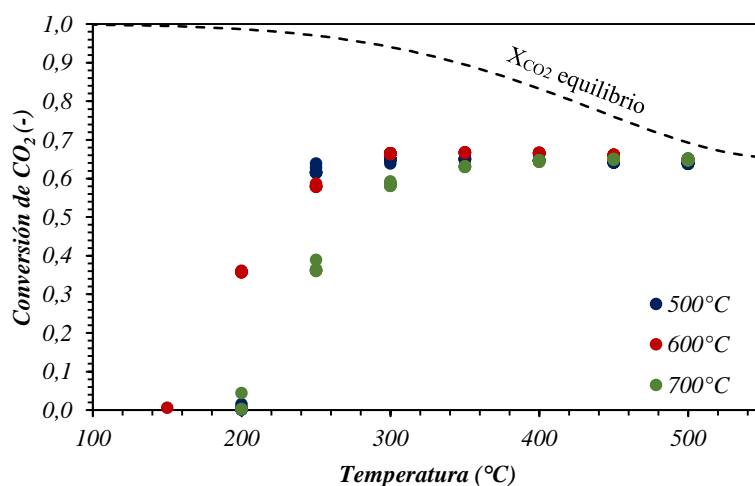


Figura 4.44.- Conversión de CO₂ obtenidas de los catalizadores de NiMg/CDC sintetizados con un 3,5%Ni. Influencia de la temperatura de síntesis.

Los resultados de selectividad a CH₄ se muestran en la Figura 4.45. Se observa que el catalizador sintetizado a 600 °C también es el más selectivo en todo el rango de temperaturas de reacción estudiado, obteniendo una selectividad máxima, del 97%, a una temperatura de reacción de 200 °C. Esto es debido a al efecto de un mayor volumen y diámetro medio de poro (ver Tabla 4.19) que presenta este catalizador lo que le proporciona mayor exposición de las partículas metálicas en la superficie (ver Tabla 4.21). Además, en la figura se puede observar cómo la influencia de la temperatura de reacción en la selectividad es menor para los catalizadores sintetizados a 700 y 600°C y cómo, por el contrario, con el uso del catalizador sintetizado a 500°C, los valores de selectividad a CH₄ obtenidos varían mucho más con la temperatura de reacción.

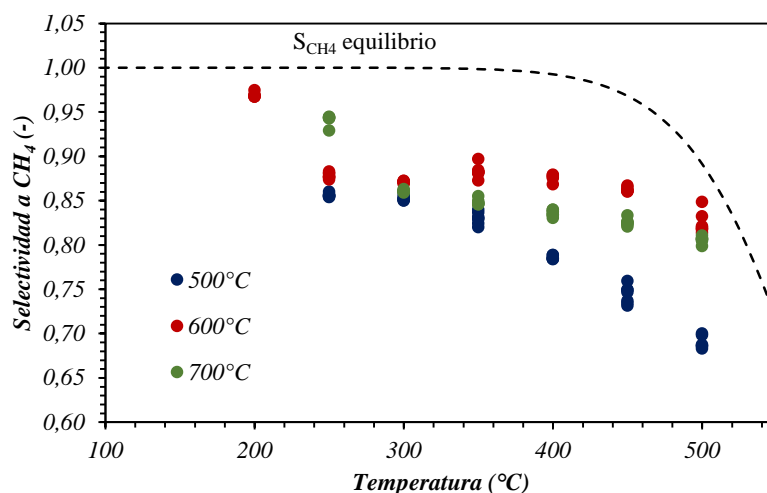


Figura 4.45.- Selectividad a CH₄ obtenidas de los catalizadores de NiMg/CDC sintetizados con un 3,5%Ni. Influencia de la temperatura de síntesis.

Por último, con el objetivo de finalizar el análisis de los resultados, en la Figura 4.46 se muestran conjuntamente la conversión de CO₂, la selectividad a CH₄ y las curvas de iso-rendimiento a CH₄ de los catalizadores sintetizados. En primer lugar, se observa que el máximo rendimiento es obtenido con el catalizador sintetizado a 600 °C, alcanzando el 58% en un rango de temperaturas entre 300 y 450 °C. Además, este catalizador no solo muestra una gran selectividad a CH₄, alcanzando un 88% en estas condiciones, sino que además es el más activo, con un valor de conversión del 66%. Por otro lado, comparando los catalizadores preparados a 500 y 700 °C, el catalizador sintetizado a 700 °C muestra un mayor rendimiento a temperaturas superiores a 350 °C, debido a que muestra una mayor selectividad. No obstante, a 250 °C, un aumento en la temperatura de descomposición produce un descenso del rendimiento mostrado por el catalizador. Por último, cabe destacar que, aunque el catalizador a 700 °C muestra una selectividad del 94% en estas condiciones. Por todo ello, se concluye que la temperatura de descomposición óptima es de 600°C dada la alta conversión y selectividad y, por tanto, elevado rendimiento obtenido en la obtención de CH₄.

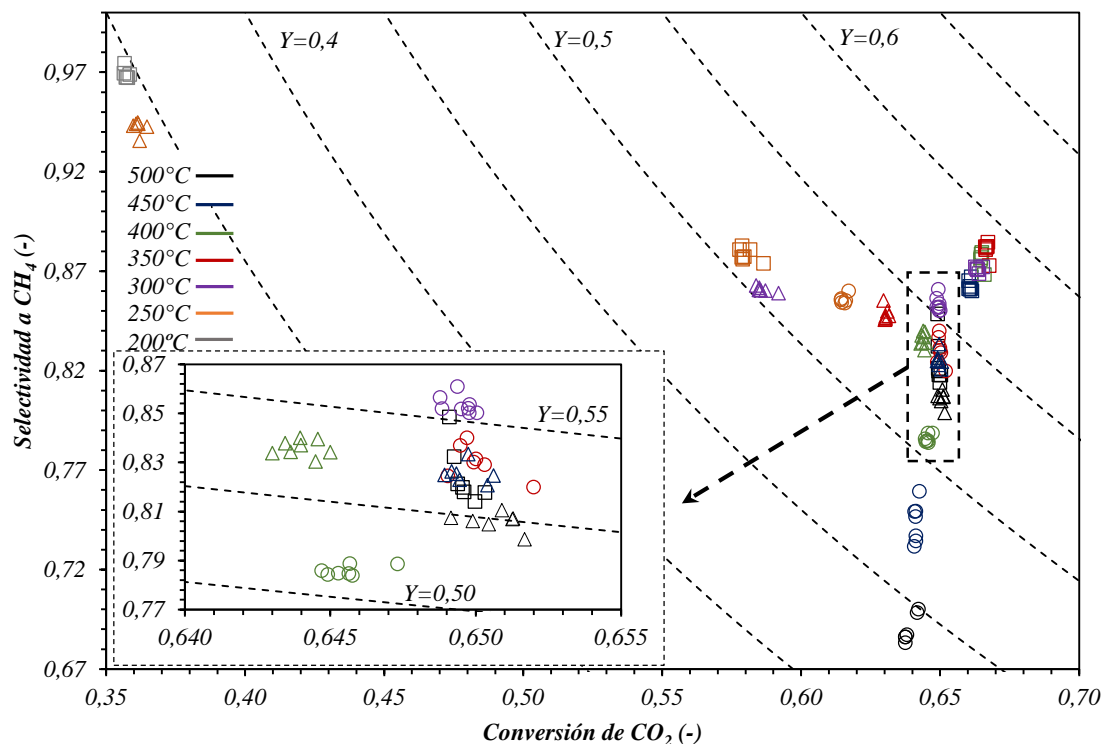


Figura 4.46.-Comparación entre la conversión de CO₂, selectividad y rendimiento a CH₄. Efecto de la temperatura de síntesis en el catalizador NiMg/CDC con un 3,5% Ni: 500°C (○), 600°C (□) y 700°C (△).

En cuanto a la productividad de los catalizadores, en la Figura 4.47 se observa que el catalizador sintetizado a 500 °C es el más productivo en todo el rango de temperaturas estudiadas, produciendo un máximo de 166 mmol CH₄/gNi·min a una temperatura de reacción de 300 °C. Por otro lado, los catalizadores sintetizados a 600 y 700 °C muestran productividades inferiores debido al mayor contenido de Ni que presentan. Por tanto, a pesar de mostrar un menor rendimiento, los centros activos del catalizador sintetizado a 500 °C muestran una mayor actividad que los de los otros catalizadores, probablemente debido a que el tamaño de partícula es menor (ver Tabla 4.18), lo que los hace más reactivos.

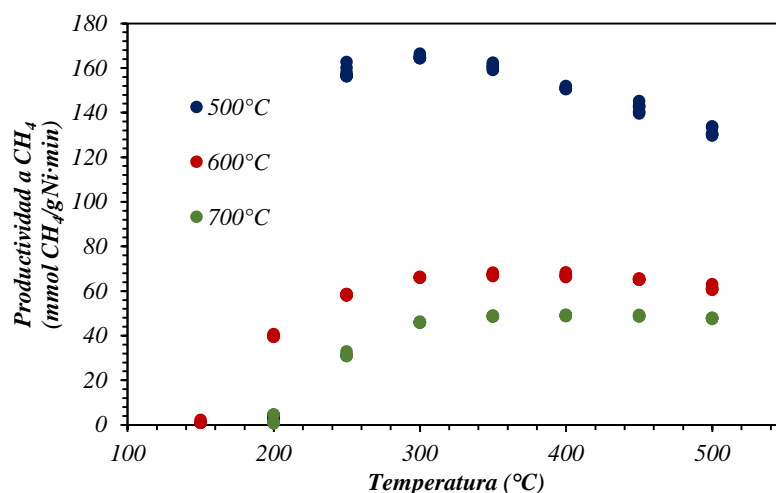


Figura 4.47.- Productividad a CH₄ en función de la temperatura mostrada por los catalizadores NiMg/CDC con un 3,5% Ni. Influencia de la temperatura de síntesis.

4.3.3.2.2 Estudio de la estabilidad de los catalizadores

La estabilidad de los catalizadores se ha analizado mediante la realización de test catalíticos durante 8h de reacción a una temperatura constante de 325 °C. Así, en la Figura 4.48 se muestra el efecto de la temperatura de síntesis en la estabilidad de los catalizadores. En la figura se puede observar como el catalizador sintetizado a 700 °C es el más estable, ya que solo pierde alrededor de un 1% de conversión, aunque presenta valores similares al catalizador sintetizado a 500 °C. En cambio, el catalizador sintetizado a 600 °C muestra la mayor conversión de CO₂ inicial, de casi un 67%, pero es el que mayor actividad pierde, un 3% tras el tiempo de reacción considerado. En vista de los resultados, se deduce que, aunque todos los catalizadores presentan una buena estabilidad (pérdida de conversión menor al 5%), al aumentar la temperatura de síntesis, el catalizador resultante es más estable. Estos resultados se deben a una mayor descomposición de la celulosa y a un aumento del tamaño de partícula (ver Tabla 4.20). Ambos efectos están favorecidos al aumentar la temperatura de síntesis.

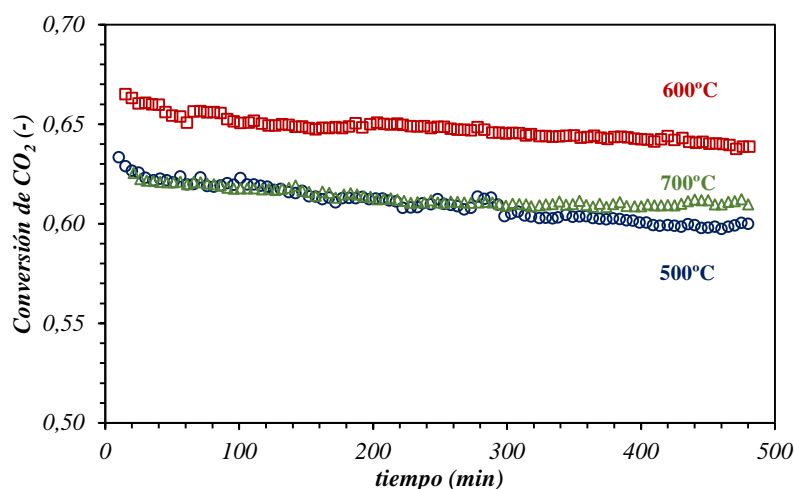


Figura 4.48.- Evolución de la conversión de CO₂ con el tiempo con los catalizadores NiMg/CDC con un 3,5% Ni. Efecto de la temperatura de síntesis.

En cuanto a la selectividad a CH₄, los resultados se muestran en la Figura 4.49. Se observa que el catalizador a 500 °C, aunque obtiene la menor selectividad, ésta es constante durante todo el tiempo de reacción considerado a un valor de aproximadamente un 82%. Por otro lado, el catalizador a 600 °C muestra la mayor selectividad durante todo el experimento. Sin embargo, esta selectividad disminuye ligeramente, un 1,2%, obteniendo un 87% tras 8 h de reacción. Por último, el catalizador a 700 °C muestra una pérdida de selectividad mayor, del 2,4%. Por tanto, un aumento de la temperatura de descomposición favorece la pérdida de selectividad durante la reacción debido a la sinterización de las partículas metálicas.

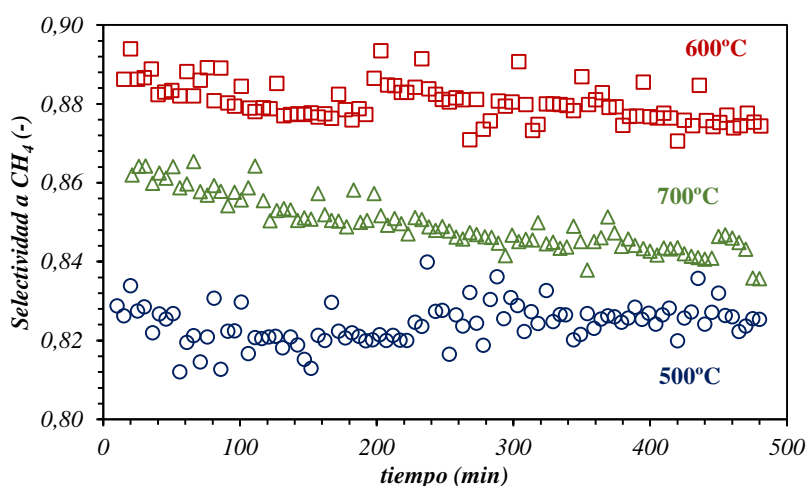


Figura 4.49.- Selectividad a CH₄ obtenida con los catalizadores sintetizados a distintas temperaturas.

Por otro lado, en la Figura 4.50 se muestra el rendimiento obtenido con los catalizadores,

representado como la relación entre selectividad vs. conversión. La figura indica que, con el catalizador sintetizado a 600 °C, se obtiene el máximo rendimiento a CH₄, ya que presenta la mayor conversión de CO₂ y selectividad. Así, este catalizador obtiene valores de rendimiento del 58% al inicio de la reacción hasta el 55% tras 8h. Por otro lado, el catalizador sintetizado a 500 °C muestra un descenso del rendimiento del 2%, al igual que el catalizador sintetizado a 700 °C.

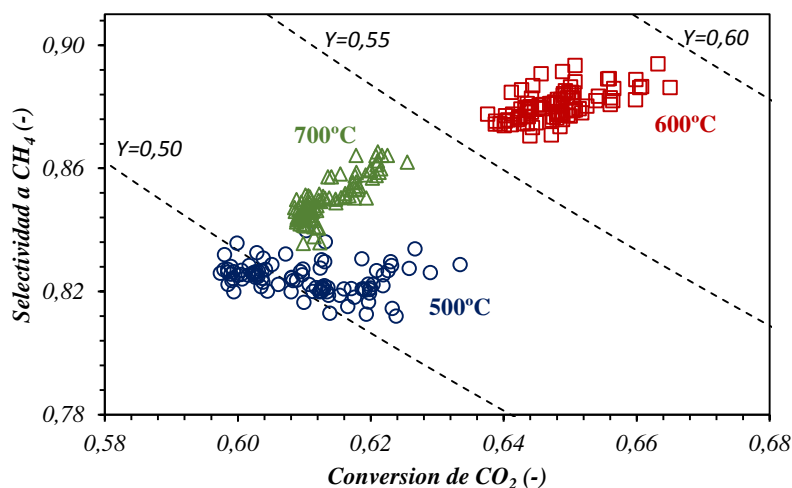


Figura 4.50.-Comparación entre la conversión de CO₂, selectividad y rendimiento a CH₄. Efecto de la temperatura de descomposición con NiMg/CDC (3,5% Ni).

Por último, en la Figura 4.51 se muestra la productividad de los catalizadores con el tiempo. Se observa que la productividad disminuye cuando aumenta la temperatura de descomposición debido a que el contenido de Ni en el catalizador es mayor. Así, el catalizador a 500 °C muestra una productividad mayor, de alrededor de 150 mmol CH₄/g·Ni·min, mientras que este valor disminuye a 67 y 48 mmolCH₄/g·Ni en el caso de los catalizadores sintetizados a 600 y 700 °C, respectivamente. Por otro lado, al aumentar la temperatura de síntesis, la productividad es más estable durante la reacción. Estos resultados confirman que un aumento en la temperatura de síntesis favorece la estabilidad del catalizador debido al mayor tamaño de partícula.

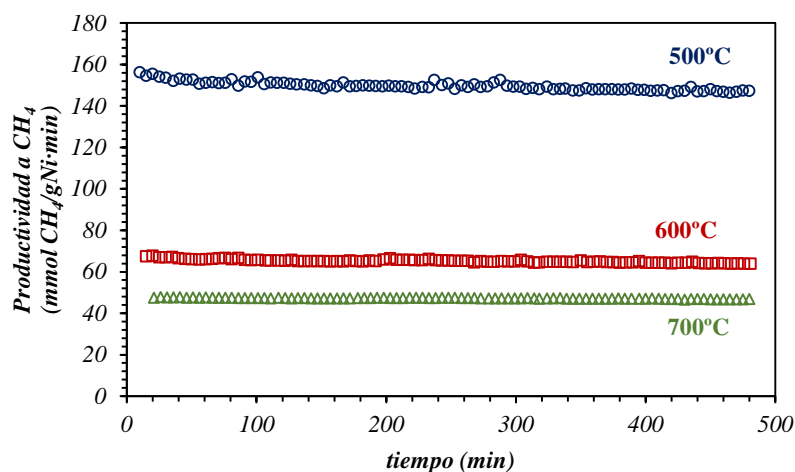


Figura 4.51.- Evolución de la productividad obtenida con el tiempo de los catalizadores de Ni(3,5)/Mg. Influencia de la temperatura de síntesis.

4.3.3.2.3 Estudio del proceso de desactivación de los catalizadores

Para conocer la naturaleza de la desactivación de los catalizadores se caracterizaron tras la prueba de estabilidad. En la Tabla 4.23 se muestran los tamaños de partícula de cada especie obtenidas antes y después de reacción para cada uno de los catalizadores probados. En ella se observa que ambas especies, el Ni y el NiO-MgO, experimentan un ligero aumento en su tamaño después de reacción indicando una leve sinterización del catalizador. En el caso del Ni, esta diferencia entre antes y después de reacción es mayor cuanto mayor es la temperatura de síntesis mientras que en el caso del NiO-MgO este aumento es más moderado cuya mayor diferencia se observa con el catalizador sintetizado a 600 °C. Esto indica que los catalizadores se desactivan debido a la sinterización de las partículas metálicas siendo esta desactivación menos notable en el catalizador con una mayor cantidad de fase activa (el catalizador sintetizado a 700 °C).

Tabla 4.23.- Comparación de los resultados de tamaño medio de cristalita obtenido a partir de los resultados de XRD realizados a los catalizadores antes (Fresco) y después de reacción (Usado).

<i>Temperatura (°C)</i>	<i>Ni (nm)</i>		<i>NiO-MgO (nm)</i>	
	<i>Fresco</i>	<i>Usado</i>	<i>Fresco</i>	<i>Usado</i>
500	6	8	5	6
600	16	19	9	13
700	20	27	10	11

Por otro lado, en la Figura 4.52 se muestran las imágenes TEM obtenidas de los catalizadores antes y después de reacción y sus correspondientes histogramas recogidos a su derecha. Se

observa que la frecuencia relativa de las partículas de menor tamaño disminuye después de reacción mientras que la frecuencia de las partículas de mayor tamaño aumenta lo que podría indicar la sinterización de las partículas metálicas durante la reacción a pesar de que el tamaño medio de partícula se mantenga constante en los catalizadores sintetizados a 500 y 600 °C. En cuanto al catalizador preparado a 700 °C, el tamaño medio de partícula aumenta de 21,8 a 27,2 nm.

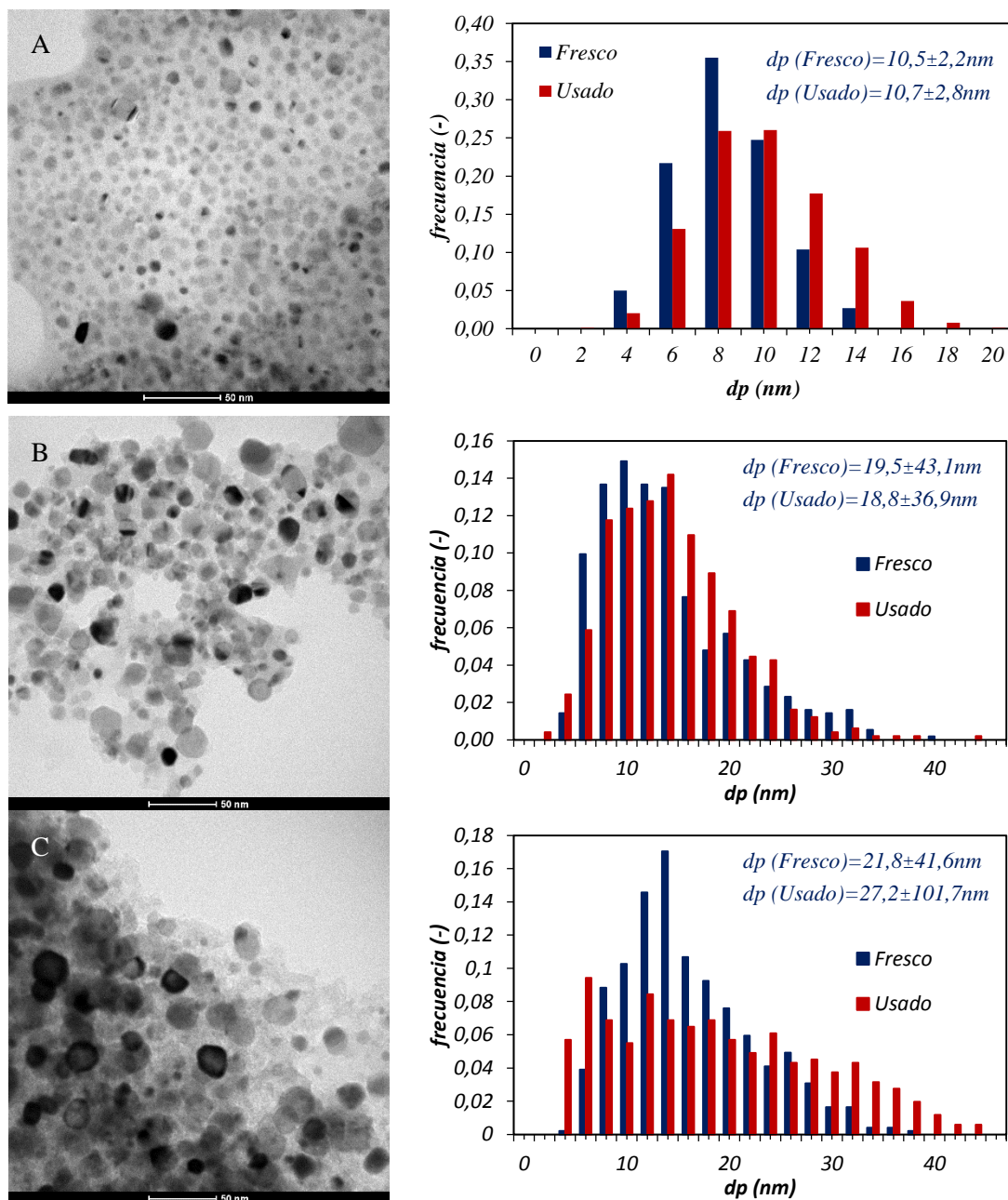


Figura 4.52.- Comparación de los histogramas obtenidos a partir de las imágenes TEM realizadas a los catalizadores NiMg/CDC antes (Fresco) y después (Usado) de reacción.

Influencia de la temperatura de síntesis: 500°C (A), 600 °C (B) y 700 °C (C).

Los resultados de actividad obtenidos con los catalizadores NiMg/CDC preparados a distintas temperaturas de síntesis indican que el catalizador preparado a 600 °C es el de mayor rendimiento, alcanzando un 58% a 350 °C. Además, muestra un mayor rendimiento en un amplio rango de temperaturas, entre 250 y 500 °C. Por otro lado, la estabilidad del catalizador aumenta al aumentar la temperatura de síntesis debido a un mayor tamaño de partícula y un aumento de la cristalinidad del soporte. A pesar de ello, estos catalizadores muestran una gran estabilidad. En cuanto a la productividad que presentan, ésta aumenta al disminuir la temperatura de síntesis debido a que la celulosa se descompone en menor medida durante la síntesis del catalizador. Esto resulta en un menor contenido metálico y, por supuesto de Ni, en el catalizador final.

4.3.4 Influencia de la temperatura de síntesis en los catalizadores NiMg/CDC-N

En el apartado 4.2 se ha expuesto la influencia de la adición de Mg y/o Ce en los catalizadores Ni/CDC. Los resultados obtenidos muestran que se obtiene un rendimiento máximo de 55% con el catalizador NiMg/CDC, pero también con el catalizador de NiMgCe/CDC, y, en este último caso, además la selectividad es algo mayor. La presencia de Ce, además de favorecer la dispersión de las partículas de Ni y la adsorción de los reactivos, favorece el transporte electrónico gracias a la presencia de las especies CeO_x , lo que facilita la conversión de CO_2 en CH_4 [6]. Sin embargo, estos catalizadores sufren una fuerte desactivación durante la reacción. Una alternativa podrían ser los catalizadores dopados con N, ya que pueden sustituir al Ce, mejorando la actividad, pero también la estabilidad del catalizador. Los soportes carbonosos dopados con N facilitan la adsorción de CO_2 [21] debido a que producen vacantes electrónicas en el soporte. Por ello, en este apartado se presentan los resultados de la influencia de la adición de urea, compuesto precursor de N, en la actividad, selectividad y estabilidad de los catalizadores NiMg/CDC. También se muestra la influencia de la temperatura en estos catalizadores, ya que es la variable de síntesis que más influye en las características del catalizador final.

4.3.4.1 Caracterización de los catalizadores

Los catalizadores dopados con N (NiMg/CDC-N) se sintetizaron siguiendo el método descrito en el Capítulo 2, apartado 2.2, aunque, en este caso, la disolución utilizada para impregnar la celulosa contiene urea además de los metales precursores. Los catalizadores preparados fueron

caracterizados mediante diferentes técnicas, cuyos resultados se muestran en los apartados siguientes.

4.3.5.1.1 Termogravimetría en atmósfera oxidante (TGA-Aire)

En la Figura 4.53 se muestran las curvas termogravimétricas obtenidas en atmósfera oxidante para conocer la estabilidad y composición de los catalizadores dopados con urea y sintetizados a diferentes temperaturas. En primer lugar, se observa una pérdida de peso en torno a los 100 °C, correspondiente a la deshidratación de las muestras, de un 7% aproximadamente, a excepción del catalizador sintetizado a 700 °C, el cual apenas pierde peso por esta causa. A continuación, tiene lugar la oxidación de las partículas metálicas y la combustión del soporte carbonoso a temperaturas comprendidas entre 230 y 430 °C. La mayor pérdida de peso del catalizador sintetizado a 500 °C tiene lugar a 430 °C mientras que un aumento de la temperatura de síntesis produce una disminución de esta temperatura a 380 y 360 °C con los catalizadores sintetizados a 550 y 600 °C. Sin embargo, la combustión del catalizador sintetizado a 700 °C tiene lugar a una temperatura mayor, de 440 °C. Por tanto, la temperatura a la que tiene lugar la combustión de los catalizadores no muestra una tendencia con la temperatura de síntesis ya que todos los catalizadores se encuentran en el mismo rango de temperaturas.

En comparación con los catalizadores NiMg/CDC sin N, cabe destacar que los catalizadores NiMg/CDC-N muestran una cantidad de agua algo mayor a la observada en los NiMg/CDC, que perdían un 5% de su peso. (apartado 4.2.1.1) El N introduce vacantes electrónicas que aumentan la polaridad del material, lo que resulta en un aumento de la hidrofiliidad (4.2.1.1) ya que el N introducen vacantes electrónicas que aumentan la polaridad del material lo que resulta en un aumento de la hidrofiliidad [16]. En cuanto a la estabilidad, los catalizadores NiMg/CDC comienzan a oxidarse a unos 200 °C, mientras que la presencia de nitrógeno en el soporte retarda su combustión hasta los 250 °C en todos los casos, lo que indica un aumento de la estabilidad del catalizador a la oxidación con la adición de urea debido a un aumento del tamaño de partícula.

Por otro lado, el catalizador NiMg/CDC-N presenta una mayor estabilidad que los catalizadores que contienen Ce sintetizados a 500 °C, NiMgCe/CDC y NiCe/CDC, vistos en el apartado 4.2.1.1, y cuya combustión se producía a 310 y 280 °C respectivamente. Esto es debido a que las partículas metálicas de los catalizadores que contienen Ce son de menor tamaño (ver Tabla 4.4) que las formadas en los catalizadores dopados con N, lo que favorece su combustión. Además, el NiMg/CDC-N contiene mucha mayor cantidad de soporte, por lo que las partículas pueden estar encapsuladas [17] en mayor medida, lo que también retarda su combustión.

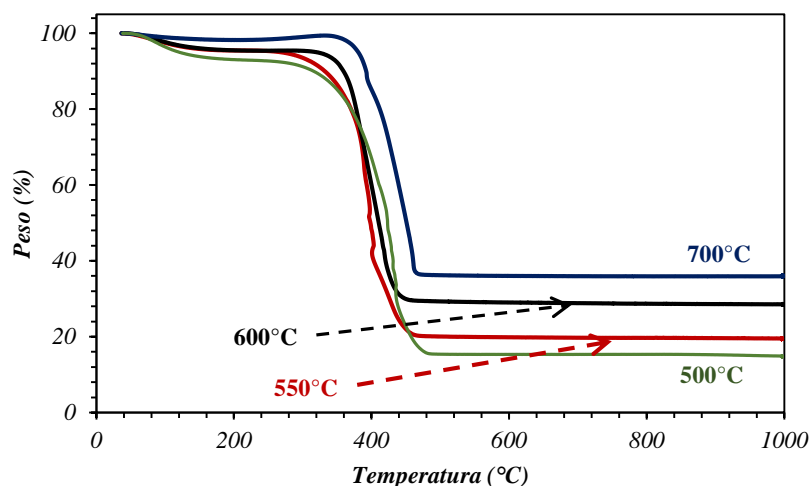


Figura 4.53.- Perfiles TGA-Aire de los catalizadores NiMg/CDC-N con un 3,5%Ni. Influencia de la temperatura de síntesis.

En la Tabla 4.22 se muestra la composición (en % en peso) de cada catalizador calculada a partir de las curvas termogravimétricas. La tendencia observada es la misma que para los catalizadores sin N, un aumento en la temperatura de síntesis produce un aumento en el contenido metálico (ver Tabla 4.16). Esto es producido por una mayor descomposición de la celulosa original al aumentar la temperatura, lo que resulta en una disminución del porcentaje de soporte en el catalizador final. A pesar de ello, los catalizadores que contienen N muestran porcentajes de Ni menores, obteniendo un valor máximo del 18% para el catalizador sintetizado a 700 °C, mientras que los catalizadores de NiMg/CDC sin N presentan porcentajes de Ni entre 15% y 39% para los catalizadores sintetizados a 500 y 700 °C.

Estos resultados son debidos a que los catalizadores dopados con N contienen un 37% más de C inicial, que es aportado por la adición de urea a la disolución inicial de los precursores metálicos. Por tanto, en el catalizador final, la cantidad de soporte es mayor que en el caso de los catalizadores sin urea ya que se parte de una cantidad de precursor de carbono mayor.

Tabla 4.24.- Porcentaje en peso de Ni, Mg, Ce y el soporte (CDC) obtenidos de los catalizadores NiMg/CDC-N sintetizados con un 3,5%Ni. Influencia de la temperatura de síntesis.

<i>Temp. síntesis (°C)</i>	<i>% Ni exp.</i>	<i>% Mg exp</i>	<i>% CDC-N</i>
500	8	3	89
550	9	4	87
600	14	6	81
700	18	8	74

4.3.5.1.2 Adsorción de N₂

En la Figura 4.54 se muestran las isotermas de adsorción de N₂ obtenidas con cada uno de los

catalizadores NiMg/CDC-N. Se observa que el catalizador sintetizado a 500 °C presenta una isoterma tipo I con histéresis tipo H₄. Esta isoterma es característica de los sólidos microporosos con estructura laminada, como ya se ha comentado en casos anteriores. Por otra parte, los catalizadores sintetizados a mayor temperatura presentan isotermas de adsorción entre el tipo II y el tipo IV con histéresis H₃, atribuidas a estructuras mesoporosas. Estas isotermas son muy similares a las obtenidas para los catalizadores NiMg/CDC (ver Figura 4.40).

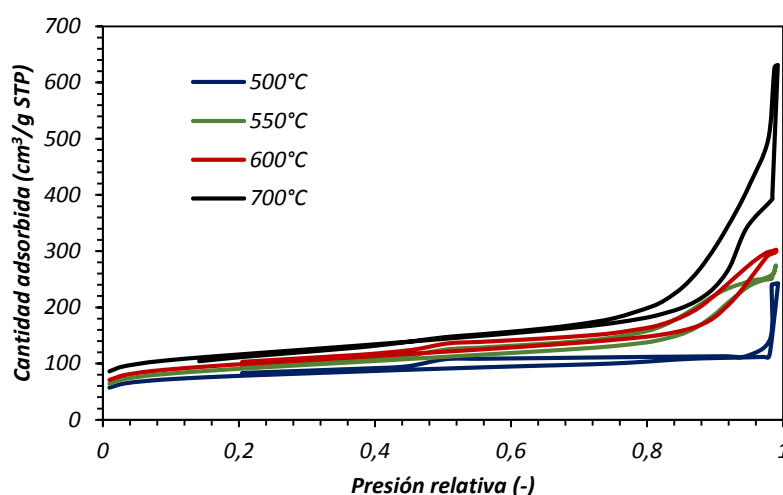


Figura 4.54.- Isotermas de adsorción de N₂ obtenidas de los catalizadores NiMg/CDC-N sintetizados con 3,5% Ni. Influencia de la temperatura de síntesis.

Por otro lado, en la Tabla 4.25 se muestran la superficie específica (método BET), el volumen de poro (método HK), el porcentaje de microporos (método DR) y el diámetro medio de poro (método HK) obtenidos a partir de las isotermas de adsorción anteriores. Como se puede observar, la temperatura de descomposición tiene gran influencia en las propiedades texturales de los catalizadores obtenidos. Los valores recogidos en la tabla indican que un aumento en la temperatura de descomposición térmica produce un mayor desarrollo de la superficie específica y volumen de poro. Además, a altas temperaturas de síntesis también se produce una pérdida de microporosidad. El porcentaje de microporos disminuye del 74% al 31% debido a que se produce una apertura de los poros, tal como indica el aumento del diámetro de poro, el cual pasa de 1 a 15 nm. Estos resultados ya fueron observados en el apartado 4.3.3.1.2 con los catalizadores de NiMg/CDC, cuyos resultados se mostraron en la Tabla 4.19.

Tabla 4.25.- Área superficial calculada mediante el método BET, volumen de poro obtenida mediante método DR y porcentaje de microporos y diámetro medio de poro obtenida mediante el método HK de los catalizadores NiMg/CDC-N preparados con 3,5% Ni. Influencia de la

temperatura de síntesis.

<i>Temp. síntesis (°C)</i>	<i>S_{BET} (m²/g)</i>	<i>Vol. Poro (cm³/g)</i>	<i>Porcentaje Vol. microporos</i>	<i>Diámetro de poro (nm)</i>
500	287	0,173	74	1
550	328	0,425	36	11
600	357	0,468	35	12
700	422	0,616	31	15
700	422	0,616	31	15

Comparando las dos series de catalizadores, cabe destacar que los catalizadores que se han dopado con urea muestran mayores superficies específicas, incrementándose esa diferencia a altas temperaturas de síntesis. Así, mientras que el catalizador preparado a 500 °C muestra una diferencia de área superficial de 57 m²/g, a 600 °C y, a 700 °C, esta diferencia aumenta en más de 100 m²/g. Esta misma tendencia se observa en el volumen de poro, incrementándose para los catalizadores dopados con N cuando la temperatura de descomposición utilizada es elevada. Esto es debido a que el NH₃ formado por la descomposición de la urea, favorece el enlace de los grupos nitrogenados con la estructura de carbón, lo que produce un aumento de superficie y volumen de poro [11]. Como se vió en el capítulo anterior (apartado 3.2.3), la adición de urea produce una disminución del área y del volumen de microporos en el soporte carbonoso debido al taponamiento de los microporos. Sin embargo, la presencia de metales favorece la descomposición de los precursores de C, evitando este taponamiento y, por ende, resultando en un catalizador con volumen y superficie específica mayores.

Por último, destacar que el catalizador NiMg/CDC-N sintetizado a 500 °C muestra mejores propiedades texturales que los catalizadores que contienen Ce presentados en el estudio de la adición de promotores (ver Tabla 4.5). Tanto la superficie específica como el volumen de poro y el porcentaje de microporos es mayor en el caso del catalizador NiMg/CDC-N, ya que el CeO₂ es de gran tamaño, lo que puede taponar más fácilmente los microporos del catalizador.

4.3.5.1.3 Difracción de Rayos X

En la Figura 4.55 se muestran los difractogramas obtenidos de los catalizadores dopados con N. Se observa que los catalizadores están formados por el soporte carbonoso, Ni metálico y NiO-MgO aunque, a temperaturas menores a 550 °C, el NiO-MgO no se detecta mediante esta técnica debido a que se encuentra en baja proporción (3% y 4% a 500 y 550 °C, ver Tabla 4.24) y muy

disperso en el soporte carbonoso. Al aumentar la temperatura, los picos se vuelven más estrechos, indicando un aumento del tamaño de partícula.

Respecto al pico a 26° , correspondiente al soporte carbonoso, cabe destacar su elevada anchura a bajas temperaturas de síntesis, debido a la baja cristalinidad del soporte formado, y cómo, a altas temperaturas de síntesis, no se observa, debido a su baja cristalinidad y al aumento del tamaño de partícula del resto de especies, enmascarando este pico.

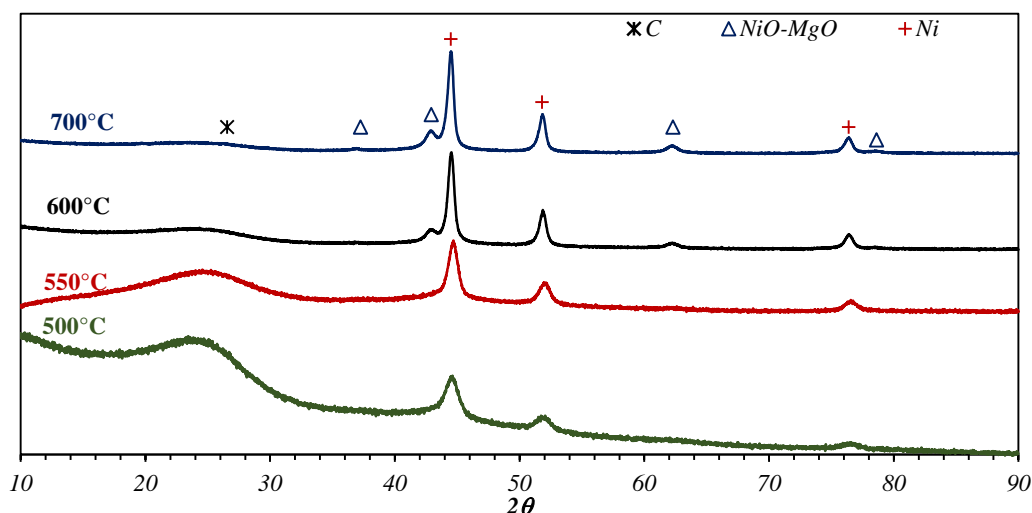


Figura 4.55.- Espectros de difracción de rayos X de los catalizadores NiMg/CDC-N preparados con 3,5% Ni. Influencia de la temperatura de síntesis.

En la Tabla 4.24 se muestra los tamaños de partícula obtenidos mediante la ecuación de Scherrer a partir de los difractogramas anteriores. Se observa que al aumentar la temperatura de síntesis se produce un aumento del tamaño de cristalita, tanto del Ni como del NiO-MgO. Esto se debe a la sinterización de las partículas metálicas que sucede durante la síntesis del catalizador, la cual está promovida a altas temperaturas.

Tabla 4.26.- Tamaño de partícula obtenido de los picos de XRD calculados mediante la ecuación de Scherrer de los catalizadores NiMg/CDC-N preparados con 3,5% Ni. Influencia de la temperatura de síntesis.

<i>Temp. síntesis (°C)</i>	<i>Ni (nm)</i>	<i>NiO-MgO (nm)</i>
500	8	-
550	12	-
600	19	9
700	21	10

Si comparamos estos resultados con los obtenidos para los catalizadores sin dopaje de N, NiMg/CDC, el tamaño de partícula de ambas especies son similares en ambos catalizadores (comparar con la Tabla 4.18). Es decir, en general, el dopaje de los catalizadores NiMg/CDC con urea no afecta al tamaño de partícula obtenido en el catalizador.

Por otro lado, el catalizador NiMg/CDC-N sintetizado a 500 °C muestra un tamaño de partícula del Ni metálico similar al NiCe/CDC y al NiMgCe/CDC (ver Tabla 4.4). Por tanto, la adición de promotores, Ce, Mg y/o urea como precursor de N, favorecen la dispersión del Ni.

4.3.5.1.4 Espectroscopía fotoelectrónica de electrones (XPS)

Los espectros XPS realizados a los catalizadores preparados han permitido conocer qué especies de N se han formado en la superficie de los catalizadores en el proceso de dopaje con urea. Estos espectros son similares a los presentados en el apartado 4.2.1.4. Los resultados obtenidos de la deconvolución de los picos correspondientes a cada elemento (descrita en el apartado 4.2.1.4 y en el caso del C y el N en el Capítulo 3, apartado 3.2.6) se presentan en la Tabla 4.25. Esta tabla indica el porcentaje atómico y las energías de enlace del Ni, Mg, C, O y N obtenidos a partir de los espectros XPS. Se observa que estos catalizadores muestran un alto contenido en carbono, lo cual está en concordancia con los resultados obtenidos mediante TGA (ver Tabla 4.22). Por otro lado, el contenido de Ni superficial es muy bajo, obteniéndose un porcentaje de en torno al 1,5% en todos los casos. El Ni se encuentra como Ni metálico y NiO, observándose un aumento del Ni metálico al aumentar la temperatura de síntesis (ver Tabla 4.26). Esto es debido a que, un aumento de la temperatura favorece la sinterización de las partículas metálicas, lo que dificulta su oxidación durante la pasivación del catalizador. Por otra parte, el Mg se encuentra también en su forma oxidada, MgO. Además, su porcentaje atómico aumenta al incrementar la temperatura debido a una mayor descomposición del soporte y a que su tamaño de partícula no varía notablemente por el cambio en la temperatura de síntesis (poner ref tabla tamaños XRD). Además, se observa que la relación Ni/Mg es mucho menor que la nominal en todos los casos, y que disminuye para temperaturas de síntesis elevadas debido a una menor exposición de los átomos de Ni producido por el aumento del tamaño de partícula y el aumento del porcentaje de Mg.

Por otro lado, se produce una disminución de los porcentajes atómicos de C y de N al aumentar la temperatura de descomposición, debido a que tanto la descomposición de la celulosa como de la urea se ven favorecidas a elevadas temperaturas. Además, la urea reacciona con la celulosa

descomponiéndose en NH₃ y ácido ciánico (HNCO), los cuales reaccionan con los grupos oxigenados del carbón. Al aumentar la temperatura, disminuye la cantidad de grupos oxigenados para reaccionar con los grupos nitrogenados, por lo que el nitrógeno presente en el material final es menor [18], [19].

Tabla 4.27.- Composición atómica superficial de los catalizadores NiMg/CDC-N sintetizados con un 3,5% Ni obtenidas de los espectros XPS realizados a los catalizadores. Influencia de la temperatura de síntesis.

<i>Temp. síntesis (°C)</i>	<i>Ni 2p</i>	<i>Mg 1s</i>	<i>C 1s</i>	<i>O 1s</i>	<i>N 1s</i>	<i>Ni/Mg</i>
500	856,1 eV 1,0%	1304,2 eV 2,4%	285,0 eV 77,8%	532,1 eV 10,7%	400,9 eV 8,1%	0,39
550	856,1 eV 1,6%	1304,2 eV 4,7%	285,0 eV 72,2%	532,1 eV 13,0%	400,9 eV 7,4%	0,34
600	855,8 eV 0,8%	89,1 eV 5,4%	285,0 eV 75,3%	531,5 eV 13,2%	400,9 eV 5,2%	0,15
700	853,2 eV 1,3%	88,3 eV 9,2%	285,0 eV 70,9%	530,2 eV 15,6%	400,9 eV 3,0%	0,13

Tabla 4.28.- Porcentajes obtenidos a partir de los espectros de XPS deconvolucionados realizados a los catalizadores de NiMg/CDC-N. Porcentajes de Ni y NiO y configuraciones del N.

<i>Temp. de síntesis (°C)</i>	<i>Ni</i>	<i>NiO</i>	<i>N-Piridínico</i>	<i>N-pirrólico</i>	<i>N-Cuaternario</i>	<i>N-Óxidos</i>
500	15,00	85,00	47,4	52,6	0,0	0,0
550	12,10	87,90	37,8	53,6	7,3	1,3
600	19,50	80,50	47,5	27,0	22,6	2,9
700	18,00	82,00	45	2,5	52,5	0,0

Las diferentes configuraciones que presenta el N y sus porcentajes se muestran en la Tabla 4.28. El N puede encontrarse como N-piridínico, N-pirrólico, N-cuaternario y óxidos de nitrógeno comentados con más detalle en el Capítulo 3 [15]. Como se observa en la tabla, el N se encuentra mayoritariamente como piridínico o pirrólico y en menor medida como cuaternario. También se aprecian pequeños porcentajes de N-óxido en los catalizadores sintetizados a 550 y 600 °C. Un aumento de la temperatura de síntesis produce la evolución del N-pirrólico a N-piridínico debido a que es más estable [26]. A su vez, parte el N-piridínico reacciona a N-cuaternario mediante reacciones de polimerización [27]. Como resultado, se observa que un aumento de la temperatura

produce una disminución del N-pirrólico y un aumento del N-cuaternario obteniéndose, a 700 °C, el N-cuaternario mayoritariamente, alcanzando unos valores del 2,5% y 52,5%, respectivamente.

En comparación con los catalizadores NiMg/CDC, estos catalizadores muestran un menor porcentaje de Ni y Mg en la superficie en favor de una mayor cantidad de carbono y, por supuesto de N, un 8,1% frente a un 1,43% en el caso del NiMg/CDC sintetizado a 500 °C (ver Tabla 4.21).

Por otro lado, el catalizador NiMg/CDC-N sintetizado a 500 °C muestra una menor presencia de Ni superficial que los catalizadores que contienen Ce (ver Tabla 4.7), probablemente debido a que el catalizador NiMg/CDC-N muestra un mayor porcentaje de C, lo que puede encapsular las partículas metálicas con más facilidad.

4.3.5.1.5 Espectroscopía Raman

En la Figura 4.56 se muestran los espectros Raman obtenidos de los catalizadores NiMg/CDC-N. Se observa que la señal del pico a 1600 cm^{-1} es similar en todos los casos, mientras que la señal del pico a 1380 cm^{-1} aumenta al incrementar la temperatura de descomposición, lo que indica un aumento de los defectos estructurales. Para obtener más información de la naturaleza de los defectos, se realizó la deconvolución en 5 picos cuya interpretación se detalla en el Capítulo 3, apartado 3.2.5. Los resultados obtenidos se muestran en la Tabla 4.29. Los datos obtenidos de este análisis muestran que los catalizadores NiMg/CDC-N sintetizados a 500 y 550 °C presentan una estructura muy similar. Del mismo modo los catalizadores sintetizados a 600 y 700 °C también muestran semejanzas entre sí.

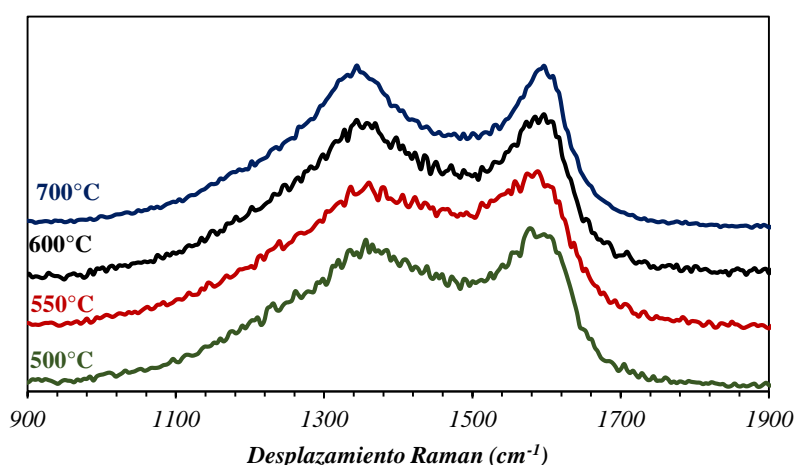


Figura 4.56.- Espectros Raman obtenidos de los catalizadores de NiMg/CDC-N con un 3,5%

Ni. Influencia de la temperatura de síntesis.

En general, se observa que la presencia de impurezas (pico 1) aumenta al incrementar la temperatura de síntesis, al igual que el carbono amorfo (pico 3). Al contrario, el pico 2 disminuye con la temperatura debido a que, el uso de elevadas temperaturas, favorece la reacción de los grupos oxigenados que contiene la celulosa original eliminándolos en forma de gases y líquidos pirolíticos. Así, los grupos nitrogenados producidos por la descomposición de la urea reaccionan en menor medida y, por tanto, hay menor cantidad de nitrógeno que produce estos defectos [27].

Tabla 4.29.- Resultados de los picos obtenidos de la deconvolución de los espectros Raman anteriores y la relación I_G/I_D , L_a y X_G obtenidas para los catalizadores NiMg/CDC-N sintetizado con un 3,5% de Ni. Influencia de la temperatura de síntesis.

Pico	Temp. (°C)	500	550	600	700
1	<i>Pos</i> (cm^{-1})	1158	1140	1160	1160
	σ (cm^{-1})	158	152	172	167
	Área	14726	34521	18658	29632
	% Área	3%	2%	7%	8%
2	<i>Pos</i> (cm^{-1})	1357	1353	1333	1330
	σ (cm^{-1})	277	281	191	150
	Área	309349	1197689	100929	135636
	% Área	65%	68%	39%	37%
3	<i>Pos</i> (cm^{-1})	1460	1458	1460	1456
	σ (cm^{-1})	199	140	299	300
	Área	44177	114983	96025	145137
	% Área	9%	7%	37%	39%
4	<i>Pos</i> (cm^{-1})	1589	1580	1591	1592
	σ (cm^{-1})	107	119	91	80
	Área	103857	365608	39528	52776
	% Área	22%	21%	15%	14%
5	<i>Pos</i> (cm^{-1})	1620	1620	1620	1620
	σ (cm^{-1})	37	63	35	42
	Área	5274	36268	2016	5112
	% Área	1%	2%	1%	1%
	I_G/I_D	1,13	1,08	1,03	1,01
	L_a (nm)	4,91	4,71	4,50	4,40
	X_G	0,53	0,52	0,51	0,50

*x*C: Posición central del pico.

σ : Varianza del pico

Además, en la Tabla 4.27 también se muestran la relación I_G/I_D , L_a y X_G , calculados a partir de los espectros Raman anteriores. Así, se observa que, a pesar de que el pico 2 disminuye, también

se produce un aumento del carbono amorfo (pico 3), por lo que aumenta la intensidad de la banda D confirmado por una disminución del tamaño de las capas grafénicas. Así, se obtienen valores de I_G/I_D de entre 1,13 y 1,01 con los catalizadores sintetizados a 500 y 700 °C. Por último, el grado de grafitización es aproximadamente constante con la temperatura.

En comparación con los catalizadores sin dopar, estos catalizadores muestran una mayor cantidad de defectos estructurales, mientras que los catalizadores NiMg/CDC muestran mayor cantidad de carbono amorfo (ver Tabla 4.20). Por otro lado, los catalizadores con N, muestran un tamaño de láminas de carbono menor que en el caso de los catalizadores NiMg/CDC. También muestran una menor grafitización del soporte. Esto explica por qué estos catalizadores muestran mayor área superficial y volumen de poro que los catalizadores sin N dopado. Por otra parte, los catalizadores que contienen Ce muestran menos defectos estructurales (ver Tabla 4.7), ya que no contienen N en la estructura carbonosa causante de los defectos en los catalizadores NiMg/CDC-N.

4.3.5.1.6 Microscopía Electrónica de Transmisión (TEM)

En la Figura 4.57 se muestran las imágenes TEM obtenidas de los catalizadores NiMg/CDC-N preparados a diferentes temperaturas de descomposición y sus correspondientes histogramas. En las imágenes se observa que las partículas metálicas están bien dispersas en el soporte carbonoso. Esta dispersión empeora con la temperatura debido a un aumento del tamaño de partícula confirmado por los histogramas y los resultados XRD (ver Tabla 4.26). Así, se observa que a 500 °C el diámetro medio de partícula es de 9,8 nm y aumenta a 12,5, 26,5 y 33,3 nm con el aumento de la temperatura de descomposición a 550, 600 y 700 °C. También se observa que los histogramas son cada vez más anchos (aumento de la varianza), lo que indica que las partículas tienen un tamaño de partícula más heterogéneo.

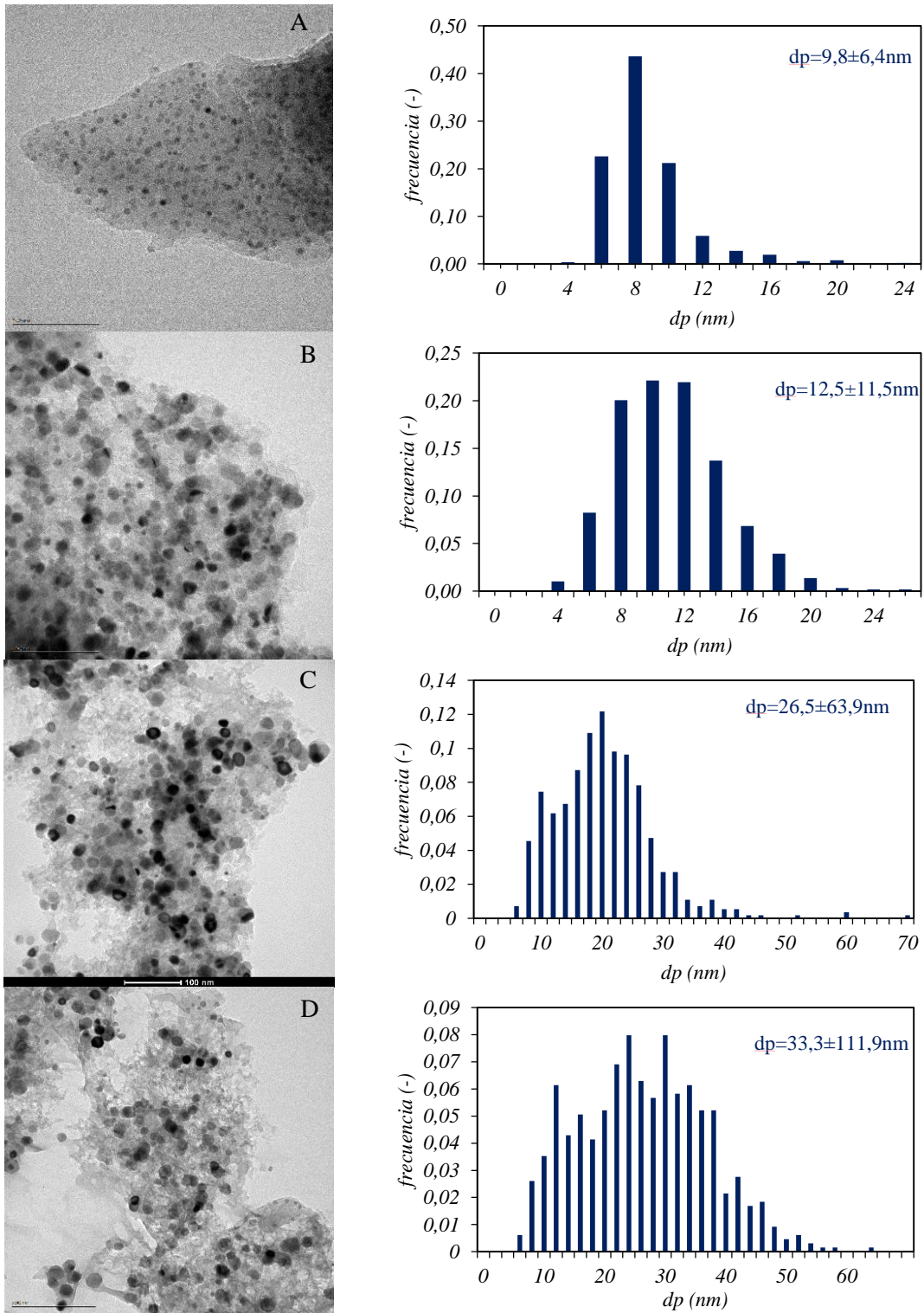


Figura 4.57.- Imágenes TEM obtenidas de los catalizadores de NiMg/CB-N con un 3,5% Ni a 500 (A), 550 (B), 600 (C) y 700 °C (D) y sus histogramas correspondientes a cada caso.

Si se comparan estos resultados con los obtenidos para los catalizadores NiMg/CDC, los catalizadores sintetizados a 500 °C son muy similares entre sí en cuanto a tamaño medio de 210

partícula y anchura de histograma. Sin embargo, los catalizadores sintetizados a 600 °C con N dopado, muestran un tamaño de partícula mayor en un rango algo más amplio de tamaños. Estas diferencias se acentúan en los catalizadores sintetizados a 700 °C, donde el tamaño medio de partícula es 11 nm mayor en el caso del catalizador sintetizado con N dopado. Esto es debido a que, durante la síntesis, en el caso de los catalizadores dopados con N, la urea se descompone en el mismo rango que la celulosa. La descomposición de ambos productos se produce mediante reacciones de deshidratación, entre otras, y, en presencia de agua, la sinterización de las partículas esta favorecida [28].

Tal y como se comentó anteriormente, el catalizador de NiMgCe/CDC sintetizado a 500 °C muestra un tamaño medio de partícula menor, mientras que el NiCe/CDC muestra un tamaño de partícula similar. En ambos casos, los histogramas obtenidos son más estrechos que los catalizadores NiMg/CDC-N.

La adición de urea a los catalizadores de NiMg/CDC produce una disminución de la carga metálica en el catalizador final debido a que se parte de una mayor cantidad de C. Es decir, que se tiene como precursores de C la celulosa y la urea y, por tanto, el porcentaje de soporte en el catalizador final es mayor respecto a los catalizadores sin urea. Además, estos catalizadores presentan mayor superficie específica, volumen de poro y porcentaje de microporos que los catalizadores sin urea, alcanzando hasta 422 m²/g, 0,616 cm³/g y 31%, respectivamente, con el catalizador preparado a 700 °C. Este aumento de las propiedades texturales se debe a que la descomposición de la urea produce especies nitrogenadas que reaccionan con los grupos oxigenados de la celulosa aumentando la superficie y el volumen de poro. Por otro lado, los resultados del análisis superficial muestran la misma tendencia observada en los soportes carbonosos CDC-N, es decir, que, un aumento de la temperatura, disminuye la cantidad de N presente y, además, éste evoluciona a N-cuaternario ya que es la configuración más estable. Por último, las imágenes TEM muestran que las partículas metálicas son de mayor tamaño que los catalizadores sin urea.

4.3.5.2 Aplicación de los catalizadores basados en NiMg/CDC-N a la hidrogenación de CO₂.

Al igual que en los estudios anteriores, estos catalizadores NiMg/CDC-N se probaron en la hidrogenación de CO₂ para evaluar la eficiencia y la estabilidad que aporta el N en la reacción. Para ello, se realizó un estudio de actividad y otro de estabilidad. Además, los catalizadores se caracterizaron después de la prueba de estabilidad. A continuación, se muestran los resultados

obtenidos de las pruebas realizadas.

4.3.3.1.1 Resultados experimentos de actividad catalítica

En este apartado se muestran los resultados de actividad obtenidos con estos catalizadores NiMg/CDC-N. En primer lugar, la Figura 4.58 muestra la conversión de CO₂ en función de la temperatura de reacción- Se observa que hasta 350 °C los catalizadores presentan una conversión constante del 63% en todos los casos. A 300 °C, sus diferencias aumentan. Así, los catalizadores sintetizados a 550 y 700 °C muestran una conversión del 60%, seguido por el catalizador preparado a 600 °C, con el que se obtiene un 35%, y, por último, se obtiene un 6% con el catalizador sintetizado a 500 °C. A 250 °C, todos los catalizadores son inactivos en la reacción.

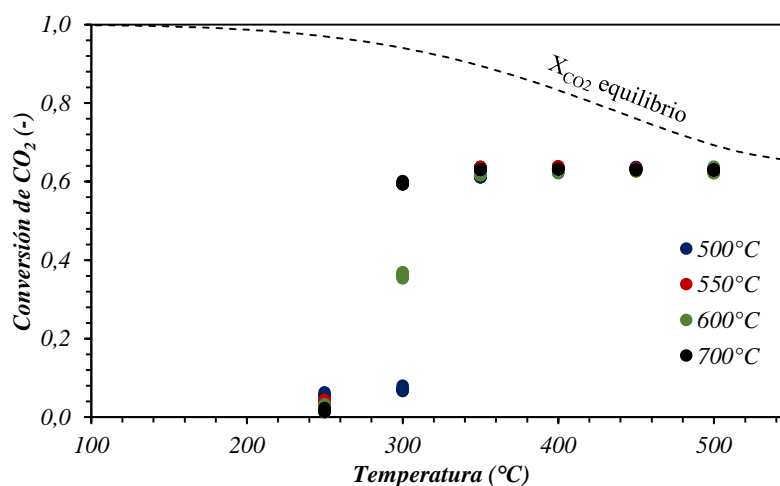


Figura 4.58.- Conversión de CO₂ en función de la temperatura de reacción obtenida con los catalizadores de NiMg/CDC-N con un 3,5% Ni. Efecto de la temperatura de síntesis.

En comparación con los catalizadores de NiMg/CDC, estos catalizadores son activos en un rango menor de temperaturas, es decir, los catalizadores NiMg/CDC-N son activos a temperaturas mayores a 300 °C mientras que los catalizadores NiMg/CDC son activos a partir de 250 °C. Por otro lado, muestran conversiones muy similares (63% con NiMg/CDC-N y 66% en el caso del NiMg/CDC) en el mismo rango de temperaturas, de 350-500 °C, y, en ambos casos, su actividad comienza a decaer a 300 °C.

Por otro lado, los catalizadores NiMg/CDC-N muestran la misma conversión a altas temperaturas que los catalizadores que contienen Ce, aunque los catalizadores con Ce son activos a menores temperaturas, hasta 200 °C.

La selectividad a CH₄ obtenida con estos catalizadores se muestra en la Figura 4.59. Se observa que se obtiene una selectividad similar en todos los casos a temperaturas menores a 350 °C. En estas condiciones se obtiene una selectividad máxima de 78% con los catalizadores sintetizados a una temperatura mayor a 500 °C. A una temperatura de reacción de 500 °C, los catalizadores muestran mayores diferencias. Así, con el catalizador sintetizado a 500 °C se obtiene la mayor selectividad, del 73%, mientras que ésta disminuye hasta el 66% con un aumento de la temperatura de síntesis.

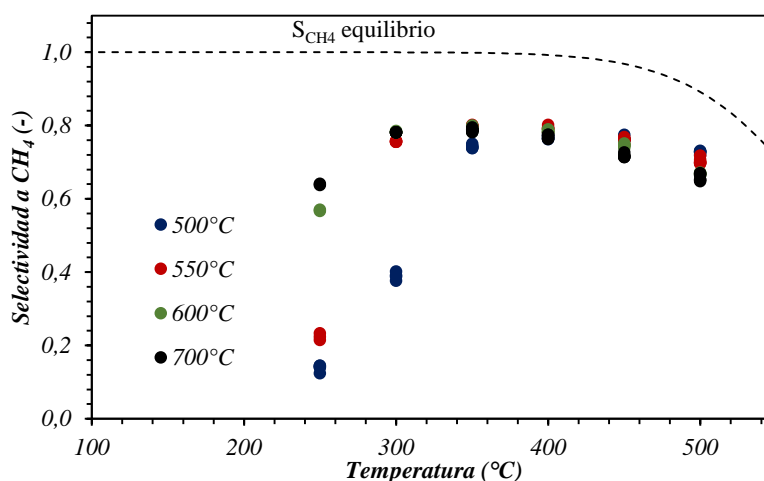


Figura 4.59.-Selectividad a CH₄ obtenida con los catalizadores de NiMg/CDC-N con un 3,5% Ni. Efecto de la temperatura de síntesis.

Comparando estos resultados con los obtenidos con los catalizadores NiMg/CDC (ver Figura 4.45), estos catalizadores muestran una selectividad similar al catalizador NiMg/CDC sintetizado a 500 °C, mientras que los catalizadores sintetizados a una temperatura mayor muestran una selectividad menor. En general, los catalizadores dopados con N muestran entre un 5% y un 10% menos de selectividad, dependiendo de la temperatura de reacción.

Por otro lado, los catalizadores que contienen Ce sintetizados a 500 °C muestran selectividades mayores (ver Figura 4.14) a temperaturas de reacción superiores a 400 °C. A temperaturas inferiores, con Ce se obtiene una selectividad mayor de en torno al 85% frente al 78% obtenida de los catalizadores NiMg/CDC-N.

A continuación, en la Figura 4.60 se muestra la selectividad a CH₄ en función de la conversión de CO₂, en la que también se han representado las curvas de iso-rendimiento en líneas discontinuas. En primer lugar, el rendimiento máximo alcanzado con estos catalizadores es del 51%, obtenido con el catalizador sintetizado a 550 °C a una temperatura de reacción de 350 y 400

°C. Sin embargo, cabe destacar que también se alcanza un rendimiento del 50% con los catalizadores sintetizados a 700 y 600 °C a una temperatura de reacción de 350 y 400 °C respectivamente. Por otro lado, el catalizador preparado a 500 °C muestra un rendimiento máximo a una temperatura de reacción de 400 °C, mientras que éste disminuye al disminuir la temperatura de reacción.

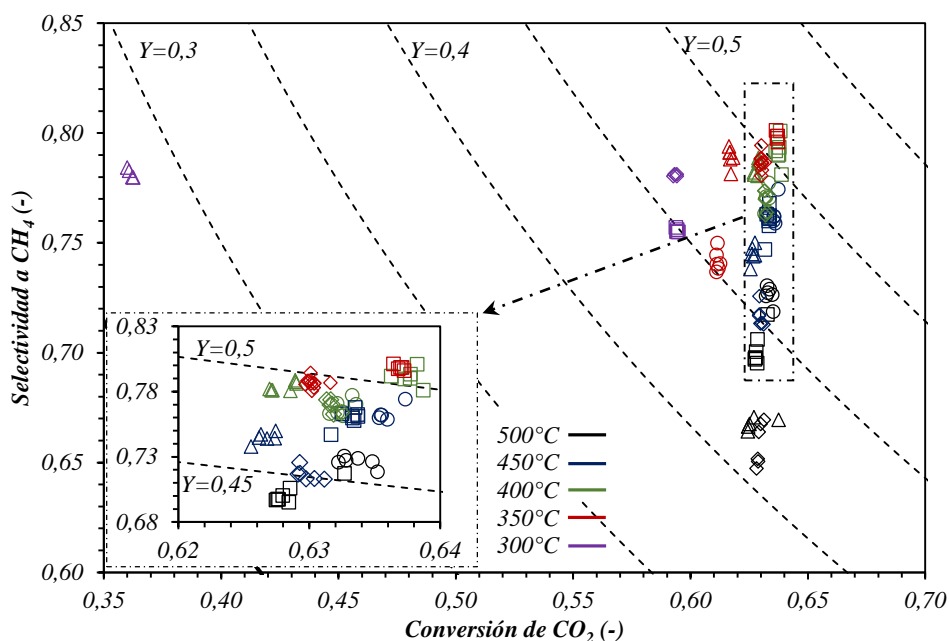


Figura 4.60.- Comparación entre la conversión de CO₂, selectividad y rendimiento a CH₄ obtenidos con los catalizadores NiMg/CDC-N con un 3,5% Ni. Efecto de la temperatura de síntesis: 500°C (○), 550°C (□), 600 (△) y 700°C (◇).

En general, el rendimiento que presentan estos catalizadores en comparación con los de NiMg/CDC es menor. Así, con los catalizadores NiMg/CDC-N se obtiene un rendimiento máximo de 51% mientras que los catalizadores NiMg/CDC muestran un rendimiento superior al 50% en la mayoría de los casos (ver Figura 4.46), alcanzando un rendimiento máximo del 58%. Esto es debido a que los catalizadores NiMg/CDC-N tienen una menor cantidad de fase activa.

Por otra parte, los catalizadores que contienen Ce muestran un rendimiento mayor a temperaturas de reacción menores a 400 °C (ver Figura 4.15). A altas temperaturas, el catalizador NiMg/CDC-N, presenta rendimientos entre el 45% y el 48%, a temperaturas de reacción de entre 500 y 350 °C mientras que los catalizadores con Ce presentan rendimientos por encima del 50% a temperaturas menores a 400 °C. Estos mejores resultados por parte de los catalizadores con Ce se deben a la mayor cantidad de fase activa que presentan.

Por último, se calculó la productividad de los catalizadores probados, cuyos resultados se muestran en la Figura 4.61. En ella se observa que un aumento de la temperatura de síntesis produce una disminución de la productividad a CH₄ debido a una disminución del porcentaje de Ni en este mismo sentido. Así, el catalizador sintetizado a 500 °C es el más productivo a temperaturas de reacción superiores a 350 °C, alcanzando una productividad máxima de 272 mmol CH₄/gNi·min a 400 °C.

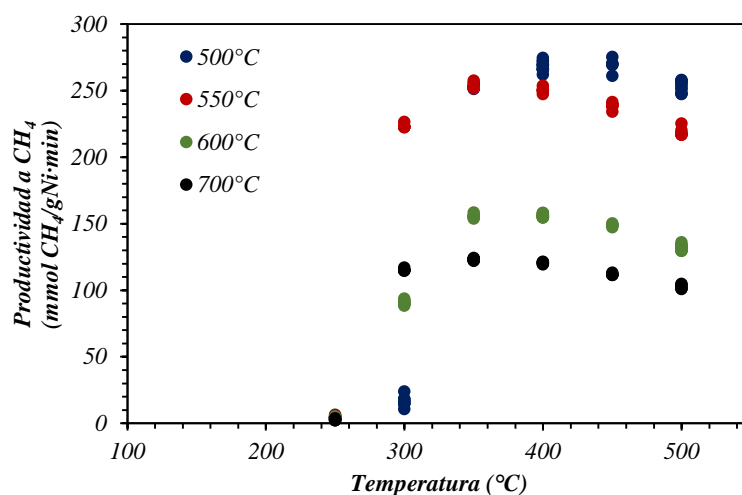


Figura 4.61.-Productividad de CH₄ obtenida con los catalizadores de NiMg/CDC-N a diferentes temperaturas de reacción. Efecto de la temperatura de síntesis.

En este caso, los catalizadores NiMg/CDC-N muestran una productividad mucho mayor que los catalizadores sin N (ver Figura 4.47), ya que los catalizadores NiMg/CDC muestran unos valores de productividad de 164, 66 y 48 mmol CH₄/gNi·min a unas temperaturas de síntesis de 500, 600 y 700 °C, respectivamente. Por ello, aunque los resultados de conversión y selectividad, y por tanto rendimiento, sean menores en los catalizadores dopados con N, debido a la menor cantidad de fase activa que contienen estos catalizadores, la productividad a CH₄ obtenida es mayor que para los catalizadores sin dopar. Esto es debido a que el N favorece el transporte electrónico por la creación de vacantes [15] lo que favorece la reducción del CO₂ y la oxidación a CH₄. La presencia de especies de N también mejora la adsorción del CO₂, ya que mejora la interacción entre el CO₂ y la estructura carbonosa, cuyo efecto se ve potenciado por la presencia de O [23]. Por ello, los catalizadores sintetizados a bajas temperaturas, además del bajo contenido metálico, también presentan mayor cantidad de N y O (ver Tabla 4.25), lo que resulta en una productividad más elevada. Por tanto, el dopaje de N favorece la producción de CH₄ debido a que el N favorece el transporte electrónico y mejora la adsorción de CO₂.

También estos catalizadores presentan una productividad más elevada que los catalizadores que contienen Ce sintetizados a 500 °C (ver Figura 4.16). En estas condiciones de síntesis, se alcanza un máximo de 205 mmol CH₄/gNi·min mientras que el catalizador NiMg/CDC-N produce un mínimo de 251 mmol CH₄/gNi·min. Por tanto, se deduce que el efecto sinérgico entre el N y el O presentes en el catalizador favorece en mayor medida la formación de CH₄ que los átomos de oxígeno móviles producidos por la presencia de las especies CeO_x.

4.3.3.1.2 Resultados experimentos de estabilidad de los catalizadores

En la Figura 4.62 se muestran los resultados de conversión de CO₂ obtenidos durante los ensayos realizados durante 8h de reacción a 325 °C. En primer lugar, se puede observar que a esta temperatura de reacción se obtiene un máximo en la conversión en función de la temperatura de descomposición utilizada, obteniéndose una conversión óptima con el catalizador preparado a 600 °C, con el que se alcanza el 66% de conversión durante las 8 h de reacción. Además, los catalizadores sintetizados a temperaturas de 600 y 700 °C son muy estables durante la reacción, mientras que los catalizadores preparados a 500 y 550 °C muestran pérdida de actividad con el tiempo. La mayor desactivación se observa en el catalizador preparado a 550 °C, el cual se desactiva un 11% en 8h mientras que el catalizador a 500 °C pierde un 8%, mostrando una conversión mínima del 33% tras 8h de reacción. La estabilidad mostrada por estos catalizadores se debe al mayor tamaño de partícula que presentan (ver Tabla 4.24) ya que los catalizadores sintetizados a 600 y 700 °C muestran una gran estabilidad y muestran tamaños de partícula similares. También destacar que se encuentra un óptimo en la temperatura de síntesis a 600 °C ya que este catalizador presenta la conversión mas alta y además una gran estabilidad.

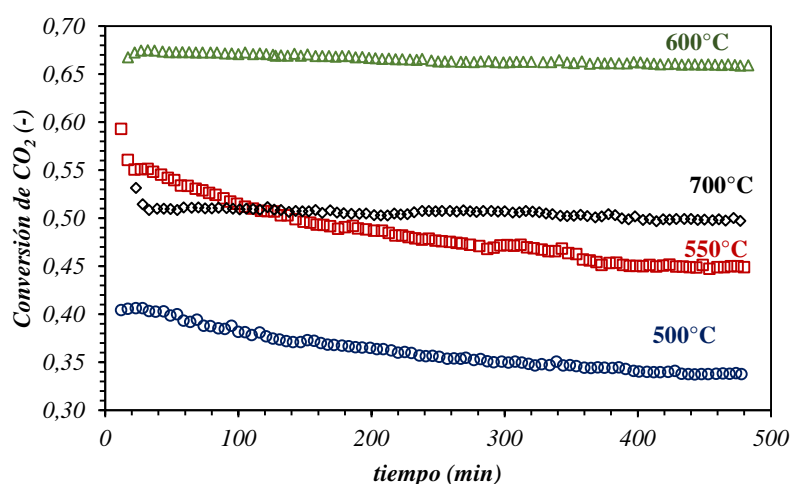


Figura 4.62.-Evolución de la conversión de CO₂ de los catalizadores de NiMg/CDC-N con un 3,5%Ni. Influencia de la temperatura de síntesis.

En general, en estas condiciones de operación ($T=325\text{ }^{\circ}\text{C}$), los catalizadores NiMg/CDC-N muestran una menor actividad que los catalizadores NiMg/CDC. Sin embargo, el catalizador sintetizado a $600\text{ }^{\circ}\text{C}$ es una excepción, ya que aunque muestra una conversión inicial menor, es más estable tras 4 h de reacción (ver Figura 4.48) que el catalizador sin dopar. Es decir, la adición de urea al catalizador ha mejorado su estabilidad, consiguiendo obtener una mayor conversión al final del ensayo. Por otro lado, los catalizadores NiMg/CDC mostraron que la pérdida de conversión por desactivación es mayor cuanto menor es la temperatura de descomposición. Los catalizadores dopados con urea muestran la misma tendencia, siendo menos estables los catalizadores sintetizados a bajas temperaturas. Comparando los catalizadores sintetizados a $500\text{ }^{\circ}\text{C}$, el catalizador NiMg/CDC se desactiva en menor medida frente al NiMg/CDC-N (un 3% frente a un 8%). En cambio, a 600 y $700\text{ }^{\circ}\text{C}$, los catalizadores NiMg/CDC-N son más estables.

El catalizador NiMg/CDC-N sintetizado a $500\text{ }^{\circ}\text{C}$ también es más estable que los catalizadores que contienen Ce (ver Figura 4.17), ya que este catalizador muestra una pérdida de conversión del 8% tras 8h, mientras que los catalizadores NiMgCe y NiCe/CDC presentan una mayor desactivación, del 26% y el 16%, respectivamente. Sin embargo, en estas condiciones, el catalizador dopado con N muestra una conversión de CO_2 mucho menor inicialmente que los catalizadores con Ce (40% frente a un 59% y 52% con Ce). Tras 8 h, ambos catalizadores, con Ce o con N, alcanzan una conversión del 33% aproximadamente. Por tanto, la presencia de N mejora la estabilidad del catalizador frente al Ce.

En cuanto a la selectividad a CH_4 , los resultados obtenidos durante la reacción se muestran en la Figura 4.63. En primer lugar, y tal y como se comentaba en los resultados de conversión, se observa que hay un máximo en la selectividad en función de la temperatura de síntesis del catalizador, siendo el catalizador sintetizado a $600\text{ }^{\circ}\text{C}$ el que muestra los mejores resultados, alcanzando casi un 92% en estas condiciones. Por otro lado, los catalizadores sintetizados a 500 y $600\text{ }^{\circ}\text{C}$ muestran una selectividad muy estable durante la reacción, mientras que los catalizadores preparados a 550 y $700\text{ }^{\circ}\text{C}$ pierden un 3,5% y 6,4% en 8h de reacción.

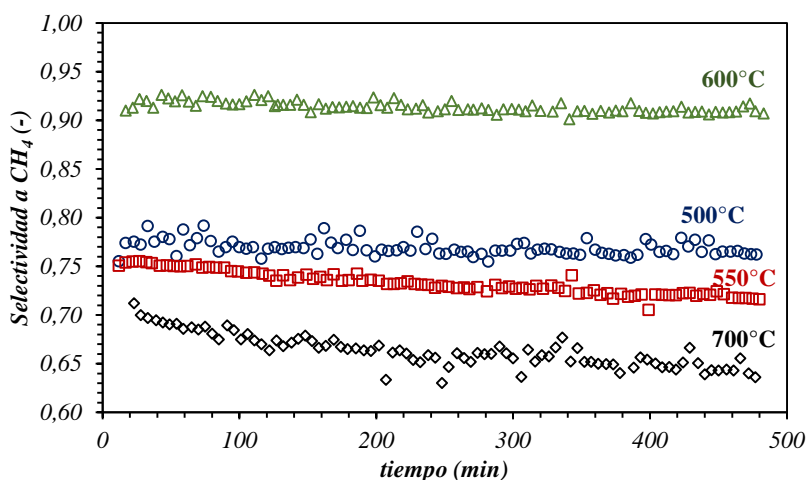


Figura 4.63.- Evolución de la selectividad a CH₄ de los catalizadores de NiMg/CDC-N con un 3,5%Ni. Influencia de la temperatura de síntesis.

Al igual que en el caso anterior, estos catalizadores muestran una selectividad menor que los catalizadores NiMg/CDC, a excepción del catalizador sintetizado a 600 °C. Este catalizador muestra una mayor selectividad en ambos estudios, aunque con el NiMg/CDC-N se obtiene un 92% frente al 87% del catalizador NiMg/CDC. Por otro lado, los catalizadores con N dopado no siguen la misma tendencia que los catalizadores sin dopar. Es decir, los catalizadores NiMg/CDC-N muestran un máximo en la selectividad en función de la temperatura de descomposición. Sin embargo, la tendencia mostrada por los catalizadores NiMg/CDC es que un aumento en la temperatura de síntesis produce un aumento en la selectividad obtenida. Esto es debido a que en el NiMg/CDC-N se obtiene un equilibrio entre un mayor tamaño de partícula (que resulta en una mayor estabilidad) y el contenido de N en el catalizador (que resulta en una mayor selectividad). Por otro lado, la estabilidad de los catalizadores sintetizados a 500 y 600 °C es muy similar, siendo el que presenta mayor estabilidad el de 500 °C. Por otro lado, el catalizador preparado a 700 °C con N dopado muestra una pérdida de selectividad mayor, del 7,7%, frente al catalizador sin dopar, 2,6%. Esta diferencia podría deberse a que el catalizador NiMg/CDC-N presenta menor porcentaje de metales por lo que los efectos de la desactivación se acentúan.

Si comparamos los resultados obtenidos por el catalizador NiMg/CDC-N sintetizado a 500°C con los obtenidos para los catalizadores que contienen Ce, estos últimos muestran una selectividad mayor y son más estables que el catalizador NiMg/CDC-N. Esto puede ser debido a que las especies CeO₂ sean más estables que las especies nitrogenadas las cuales pueden evolucionar a configuraciones más estables con el tiempo.

En la Figura 4.64 se muestra la selectividad a CH₄ en función de la conversión de CO₂ con las

curvas de iso-rendimiento representadas en líneas discontinuas para los ensayos realizados a los catalizadores NiMg/CDC-N. Se observa que con el catalizador sintetizado a 600 °C se obtiene el mayor rendimiento, alcanzando un 60%. Además, este catalizador es el más activo y selectivo. Un aumento de la temperatura de descomposición a 700 °C obtiene un rendimiento del 36%, el cual disminuye durante la reacción debido a una disminución de la selectividad a CH₄. Por otro lado, a temperaturas inferiores de síntesis, 550 y 500 °C, el rendimiento disminuye principalmente por una disminución de la actividad del catalizador.

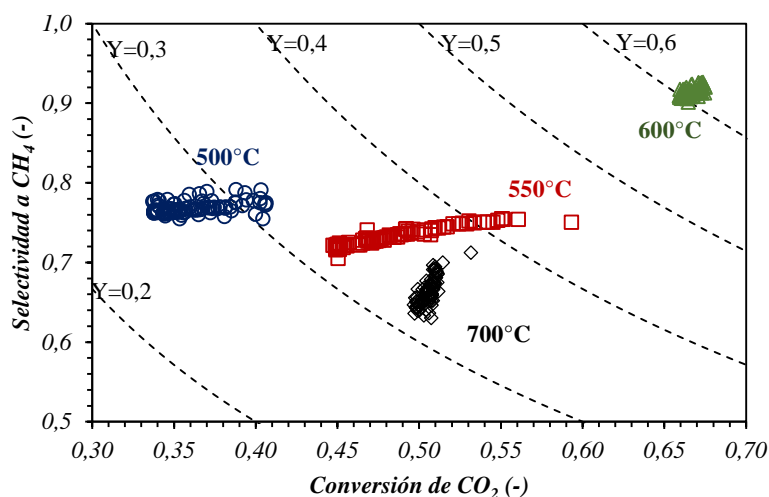


Figura 4.64.- Selectividad en función de la conversión a 325 °C. Las líneas discontinuas representan las curvas de iso-rendimiento. Influencia de la temperatura de síntesis en los catalizadores de NiMg/CDC-N.

El rendimiento de estos catalizadores en comparación con los catalizadores NiMg/CDC (ver Figura 4.50) sigue la misma tendencia que se ha comentado en casos anteriores. Los catalizadores preparados a 600 °C muestran el rendimiento máximo, aunque con el NiMg/CDC-N se obtiene un rendimiento algo mayor, del 60% aproximadamente mientras que, sin N dopado, se obtiene un 58%. Por tanto, la presencia de N mejora la efectividad del catalizador sintetizado a 600 °C. Sin embargo, en el caso de los catalizadores sintetizados a 500 y 700 °C, el rendimiento obtenido es mucho menor que sus homólogos NiMg/CDC por lo que a altas y bajas temperaturas de síntesis la presencia de N no es favorable en la reacción.

Por otro lado, los catalizadores que contienen Ce muestran rendimientos mayores ya que, inicialmente, la conversión obtenida es mucho mayor. Sin embargo, el catalizador NiMg/CDC-N sintetizado a 500 °C es más estable, ya que pierde un 6% de rendimiento en 8h frente al 10% y 17% que pierden los catalizadores de NiCe y NiMgCe/CDC, respectivamente (ver Figura 4.19).

Por último, se calculó la productividad a CH₄ de estos catalizadores, cuyos resultados se

muestran en la Figura 4.65. Como se puede observar, a pesar de que el catalizador sintetizado a 600 °C es el más activo y selectivo, inicialmente muestra una productividad menor que el catalizador sintetizado a 550 °C, que alcanza valores de 220 mmol CH₄/gNi·min. Sin embargo, debido a la inestabilidad que presenta este catalizador, el catalizador a 600 °C es el más productivo después de 80 min aproximadamente, mostrando una productividad constante de 191 mmol CH₄/gNi·min. En estas condiciones, se obtiene un equilibrio entre porcentaje de Ni en el catalizador final, tamaño de partícula y cantidad de N en la estructura.

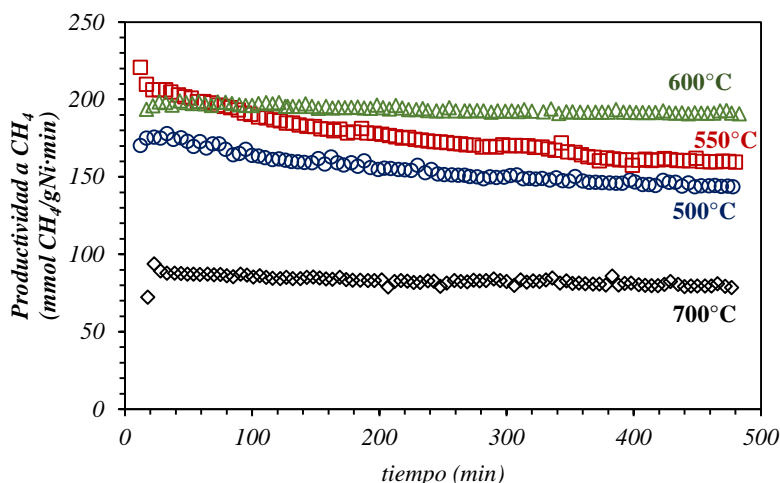


Figura 4.65.- Evolución de la productividad a CH₄ con los catalizadores de NiMg/CDC-N con un 3,5%Ni. Influencia de la temperatura de síntesis.

En comparación con los catalizadores sin N dopado, los catalizadores sintetizados a 500 °C muestran la misma productividad tras 4h de reacción, aunque inicialmente el catalizador dopado con N muestra una productividad algo mayor. A 600 °C, los catalizadores dopados con N muestran mayor productividad que los catalizadores sin dopar (ver Figura 4.51). Un caso similar sucede con el catalizador sintetizado a 700 °C, aunque en este caso la diferencia entre ellos es menor. Por otro lado, los catalizadores sintetizados a temperaturas altas a 600 °C y 700 °C, con y sin N dopado, muestran una gran estabilidad, mientras que, a una temperatura de 500 °C, el catalizador sin N dopado es más estable durante la reacción.

Por otra parte, el catalizador NiMg/CDC-N sintetizado a 500 °C muestra una productividad mayor que los catalizadores que contienen Ce, incluso en los primeros momentos de la reacción. Así, el catalizador NiMg/CDC-N muestra una productividad inicial de 175 mmol CH₄/gNi·min mientras que se obtienen 159 y 169 mmol CH₄/gNi·min inicialmente con los catalizadores NiMgCe y NiCe/CDC (ver Figura 4.20).

La gran diferencia de productividades que presentan los catalizadores NiMg/CDC-N con los catalizadores NiMg/CDC y los que contienen Ce, es consecuencia de la alta actividad que presentan teniendo en cuenta su bajo contenido metálico.

Con estos resultados, se ha comprobado que la adición de urea como precursor del N a los catalizadores NiMg/CDC resulta en una funcionalización y una mayor cantidad de soporte en el catalizador, lo que mejora las propiedades texturales. A pesar de la baja cantidad de fase activa, estos catalizadores muestran una gran actividad en la hidrogenación de CO₂ debido a la mejora de las propiedades texturales y a la presencia de vacantes que facilita la conversión de CO₂ a CH₄. Por otro lado, estos catalizadores presentan una mayor productividad de CH₄ que sus catalizadores homólogos. Además, se obtienen catalizadores más estables en comparación con los catalizadores que contienen Ce y, también que los catalizadores de NiMg/CDC sintetizados a temperaturas superiores a 600 °C. Esta mayor estabilidad puede ser debida a que los catalizadores dopados con N muestran un tamaño de partícula mayor. También puede deberse al hecho de que, al no contener Ce, no favorece la movilidad del O y, por tanto, se evita la oxidación parcial de las partículas de Ni

4.3.3.1.3 Estudio de la desactivación de los catalizadores.

A continuación, se caracterizaron los catalizadores tras la prueba de estabilidad. El diámetro de partícula calculado mediante la ecuación de Scherrer a partir de los difractogramas obtenidos antes y después de reacción se muestra en la Tabla 4.30. Se observa que tanto el Ni como el NiO-MgO aumenta su tamaño lo que indica que se produce una sinterización del catalizador.

Tabla 4.30.- Comparación de los resultados de tamaño medio de cristalita obtenido a partir de los resultados de XRD realizados a los catalizadores antes (Fresco) y después de reacción (Usado).

<i>Temperatura (°C)</i>	<i>Ni (nm)</i>		<i>NiO-MgO (nm)</i>	
	<i>Fresco</i>	<i>Usado</i>	<i>Fresco</i>	<i>Usado</i>
<i>500</i>	<i>8</i>	<i>11</i>	<i>-</i>	<i>8</i>
<i>550</i>	<i>12</i>	<i>17</i>	<i>-</i>	<i>15</i>
<i>600</i>	<i>19</i>	<i>22</i>	<i>9</i>	<i>13</i>
<i>700</i>	<i>21</i>	<i>25</i>	<i>10</i>	<i>11</i>

También se obtuvieron imágenes TEM después de reacción de las se extrajeron los histogramas correspondientes. Estos resultados se muestran en la Figura 4.66 donde se observa que en el caso del catalizador sintetizado a 500 °C, el tamaño medio de partícula aumenta notablemente de 9,8 a 23,7 nm. Sin embargo, los catalizadores sintetizados a temperaturas mayores muestran que el tamaño de partícula medio disminuye.

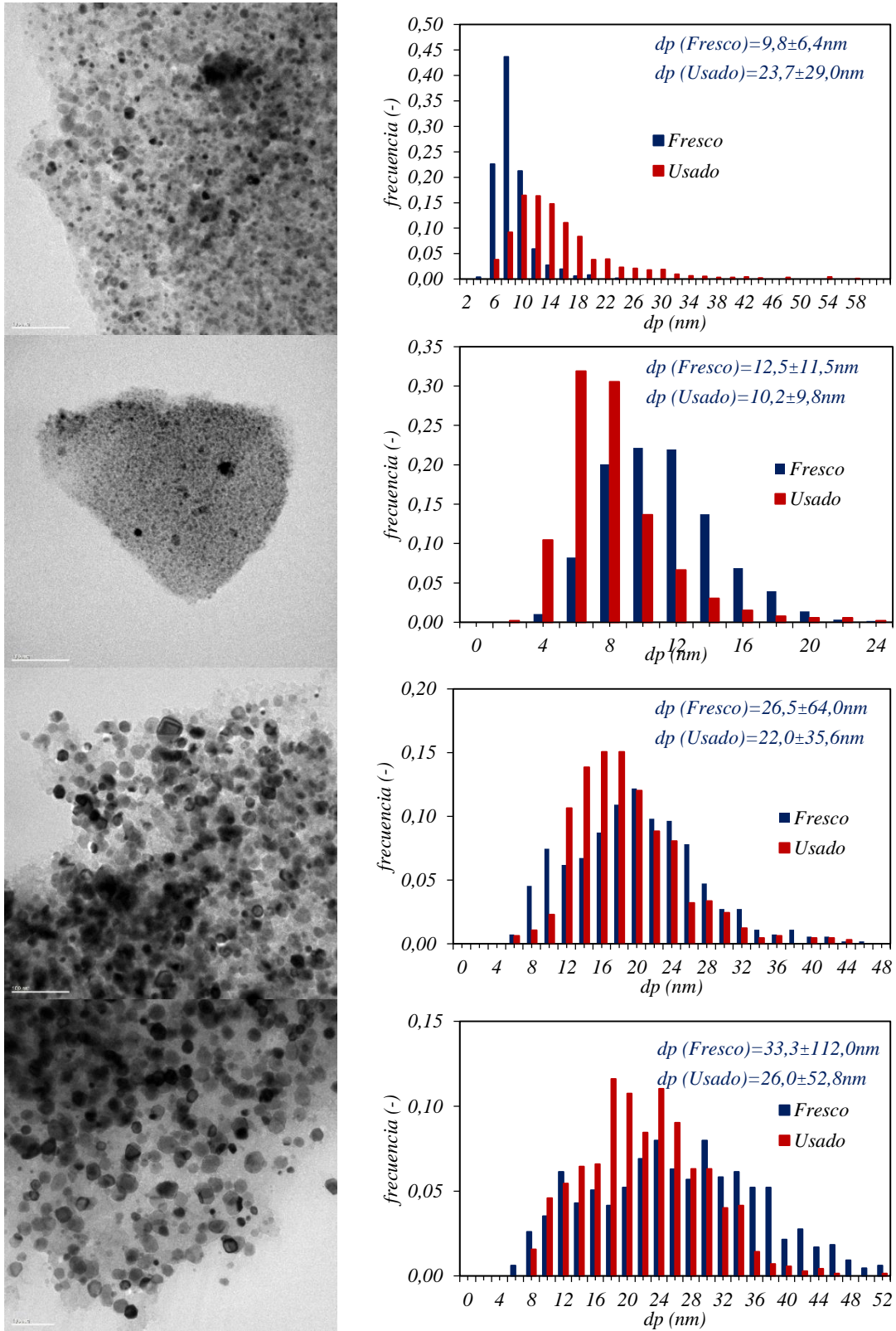


Figura 4.66.- Comparación de los histogramas obtenidos a partir de las imágenes TEM realizadas a los catalizadores antes (Fresco) y después (Usado) de reacción. Catalizador de NiMg/CDC-N con 3,5% en Ni sintetizado a 500°C (A), 550 °C (B), 600 °C (C) y 700 °C (D).

4.4 INFLUENCIA DE LA COMPOSICIÓN DE LOS CATALIZADORES NiMgCe/CDC.

En apartados anteriores se ha estudiado la composición del catalizador, la influencia de la carga metálica, la temperatura de síntesis y el dopaje con N en las propiedades del catalizador y su actividad catalítica en la reacción de hidrogenación de CO₂. En la Tabla 4.31 se recogen los resultados obtenidos del rendimiento máximo que se obtuvo con cada catalizador preparados a lo largo de este trabajo. Además, en esta tabla se indica, entre paréntesis la temperatura de reacción a la que se obtuvo dicho rendimiento. Se observa que el mayor rendimiento a CH₄ se obtiene con el catalizador de NiMg/CDC con una carga metálica del 3,5% sintetizado a 600 °C. En general, como se ha ido comentando en cada uno de los apartados, una mayor carga metálica resulta en un aumento del rendimiento. En cuanto a la temperatura óptima de síntesis de los catalizadores, l que ofrece un mayor rendimiento es al de 600 °C.

Tabla 4.31.- Recopilación del rendimiento máximo obtenido (%) con los diferentes catalizadores sintetizados y, entre paréntesis, la temperatura de reacción a la que es obtenido. Influencia de la composición del catalizador, la carga metálica y la temperatura de síntesis.

Catalizador	Porcentaje Ni nominal	Temperatura de síntesis (°C)			
		500	550	600	700
NiMg/CDC	3,5	55% (300 °C)	-	58% (350 °C)	54% (400 °C)
	1,75	47% (350 °C)	-	-	-
	0,875	48% (400 °C)	-	-	-
NiMgCe/CDC	3,5	55% (250 °C)	-	-	-
NiCe/CDC	3,5	52% (300 °C)	-	-	-
NiMg/CDC-N	3,5	48% (400 °C)	51% (400 °C)	50% (350 °C)	50% (400 °C)

En vista de los resultados obtenidos, en procedió a realizar un estudio de los catalizadores de NiMgCe y NiCe sintetizados a 600 °C con un 3,5% de Ni. Los resultados obtenidos con estos catalizadores, se han comparado con los del NiMg/CDC en esas mismas condiciones, puesto que has el momento son los mejores.

4.5.1 Caracterización de los catalizadores

Los catalizadores NiMgCe y NiCe/CDC se sintetizaron siguiendo el procedimiento descrito en el apartado 2.2 del Capítulo 2. A continuación se presentan los resultados de caracterización realizados a estos catalizadores junto con los del NiMg/CDC a modo de referencia.

4.5.1.1 Termogravimetría en atmósfera oxidante (TGA-Aire)

En la Figura 4.67 se ha representado las curvas termogravimétricas obtenidas con los catalizadores sintetizados a 600 °C. Como se comentó en el apartado 4.2, la resistencia a la combustión que presenta el catalizador disminuye al aumentar el contenido de Ce. Así, el NiMg/CDC es el más estable ya que su combustión tiene lugar a mayor temperatura, 395 °C. En cambio, la combustión del NiMgCe/CDC tiene lugar a menor temperatura, a 333 °C, y el NiCe/CDC a 295 °C. Destacar que la combustión del catalizador NiMgCe/CDC es independiente de la carga metálica del catalizador (ver Figura 4.6).

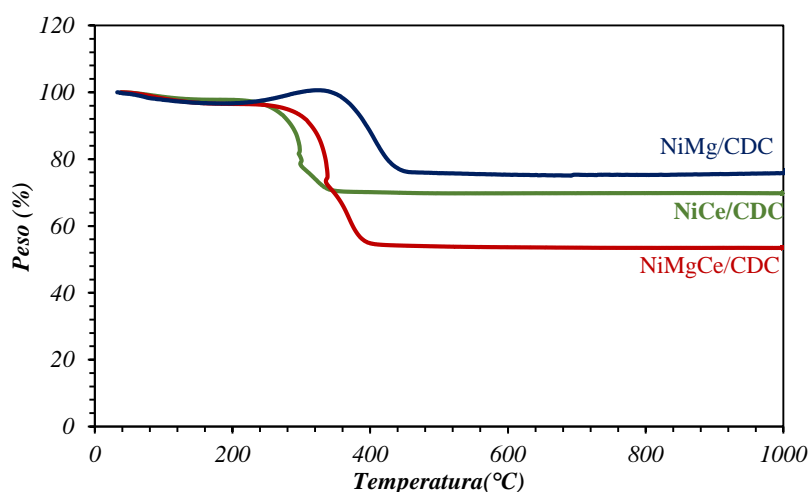


Figura 4.67.- Curvas termogravimétricas obtenidas de los catalizadores sintetizados con un 3,5% Ni a 600 °C. Influencia de la composición del catalizador.

Por otro lado, en la Tabla 4.33 se muestra la composición de los catalizadores obtenida a partir de las curvas anteriores. Estos catalizadores muestran un contenido metálico en torno al 50%, un valor mayor al obtenido con los catalizadores sintetizados a 500 °C (ver apartado Tabla 4.2) debido a una mayor descomposición de la celulosa durante la etapa de síntesis llevada a cabo a 600 °C. Por otro lado, se observa que se obtiene la menor carga metálica se obtiene con el catalizador NiMgCe/CDC (42%). Estos resultados difieren de la tendencia observada en los catalizadores a 500 °C en el apartado 4.2.1.1, en la que un aumento de Ce produce un mayor

contenido metálico. Este contenido se calcula teniendo en cuenta que el peso final de la muestra es la suma de los óxidos correspondientes (NiO, MgO y CeO₂). En este caso, una sustitución parcial de Mg por Ce disminuye en mayor medida el contenido metálico que una sustitución total. Así, si la temperatura de síntesis es de 500 °C, el menor contenido metálico corresponde al catalizador NiMg/CDC, mientras que, a 600 °C, el NiMgCe/CDC es el que presenta mayor porcentaje de soporte. El contenido metálico para los catalizadores sintetizados a 500 °C aumenta con el contenido en Ce (NiCe>NiMgCe>NiMg/CDC) mientras que con una temperatura de síntesis de 600 °C, la sustitución parcial y la propia descomposición de la celulosa cambia esta tendencia obteniéndose el menor catalizador metálico con el NiMgCe/CDC (NiMg>NiMgCe>NiCe/CDC).

Tabla 4.33.- Porcentajes de Ni, Mg, Ce y soporte CDC que contiene cada catalizador calculado a partir de las curvas termogravimétricas anteriores.

<i>Catalizador</i>	<i>Ni/Mg/Ce</i>	<i>% Ni exp.</i>	<i>% Mg exp</i>	<i>% Ce exp</i>	<i>% CDC</i>
<i>NiCe</i>	<i>1/0/1</i>	<i>17</i>	<i>-</i>	<i>40</i>	<i>43</i>
<i>NiMgCe</i>	<i>1/0,5/0,5</i>	<i>17</i>	<i>4</i>	<i>21</i>	<i>58</i>
<i>NiMg</i>	<i>1/1/0</i>	<i>39</i>	<i>16</i>	<i>-</i>	<i>45</i>

4.5.1.2 Adsorción de N₂.

En la Figura 4.77 se muestran las isotermas de adsorción-desorción de N₂ realizadas a los catalizadores. La isoterma que presenta el NiMg/CDC es del tipo II, según la IUPAC [10], con una histéresis tipo H₃, como ya se había comentado en el apartado 4.3.3.1.2. Sin embargo, los catalizadores con Ce muestran una isoterma tipo I con histéresis tipo H₄. Si comparamos los mismos catalizadores sintetizados a 500 y 600 °C, *Tabla 4.5* y *Tabla 4.33*, respectivamente; se observa que la adición de Ce tiene un efecto distinto en lo que respecta a las propiedades texturales. Mientras que en los catalizadores sintetizados a 500 °C, el aumento de Ce produce una disminución de la superficie específica y volumen de poro, en este caso, el catalizador NiMgCe/CDC es el de mayor superficie específica.

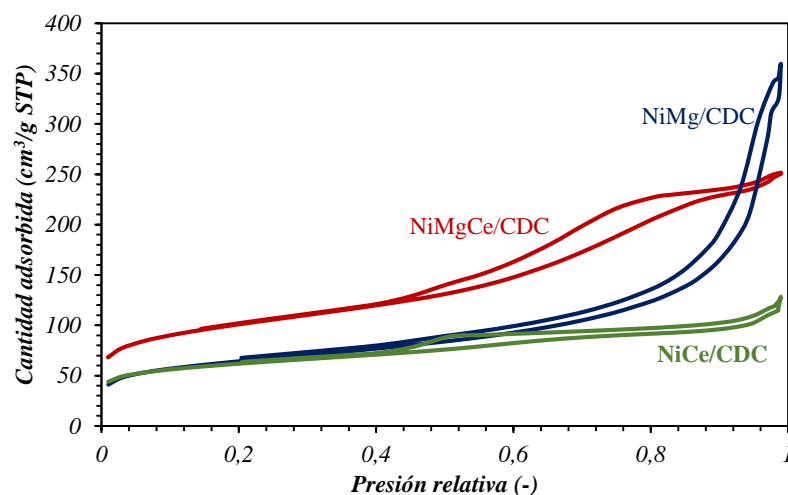


Figura 4.68.-Isotermas de adsorción de N₂ de los catalizadores con 3,5% en peso de Ni preparados a 600°C

En la Tabla 4.33 se muestran el área superficial, el volumen de poro, porcentaje de microporos y diámetro medio de poro obtenidos a partir de las isotermas de adsorción anteriores. Se observa que la presencia de ambos metales promotores, Mg y Ce, da lugar a un aumento de la superficie, específica mientras que los catalizadores bimetalicos muestran una menor superficie con un valor de 225 m²/g aproximadamente. Sin embargo, el volumen de poro disminuye con el contenido de Ce en el catalizador, mientras que el porcentaje de microporos aumenta. En este caso, el bloqueo producido por las especies de Ce es mucho menor ya que se observa un aumento de la microporosidad. Esto es debido al mayor tamaño de poro que muestran estos catalizadores respecto a los catalizadores sintetizados a 500 °C, lo que evita que el Ce dificulte el paso del N₂ a los microporos. En el caso del NiMg/CDC, a pesar de la baja superficie que presenta, muestra un alto volumen de poro. No obstante, los poros que presentan tanto el NiMg/CDC como el NiMgCe/CDC son de gran diámetro en comparación con el catalizador NiCe/CDC.

Tabla 4.33.-Área superficial, volumen de poro y porcentaje de microporos de los catalizadores con un 3,5% Ni sintetizados a 600°C

<i>Catalizador</i>	<i>S_{BET}</i> (m ² /g)	<i>Vol. Poro</i> (cm ³ /g)	<i>Porcentaje Vol.</i> <i>microporos</i>	<i>Diámetro de</i> <i>poro (nm)</i>
<i>NiMg/CDC</i>	228	0,556	21	31
<i>NiMgCe/CDC</i>	360	0,389	46	40
<i>NiCe/CDC</i>	223	0,198	51	2

En comparación con los catalizadores sintetizados a 500 °C (ver Tabla 4.3), únicamente el volumen de poro sigue la misma tendencia, es decir, que un aumento de Ce produce una

disminución del volumen de poro. En cambio, la superficie específica y el porcentaje de microporos sigue la tendencia contraria. En general, los catalizadores sintetizados a 600 °C muestran una superficie específica y volumen de poro mayores que a 500 °C. Esto se debe a que, en los catalizadores sintetizados a 500 °C, el diámetro de poro es de unos 0,9 nm por lo que se bloquean más fácilmente por las especies de Ce que los catalizadores sintetizados a 600 °C para los que se obtienen diámetros mucho mayores.

Tal y como hemos visto en el apartado 4.3.3.1.2, un aumento de la temperatura produce una mayor descomposición de la celulosa que resulta en una apertura de los microporos (ver Tabla 4.5). Este efecto se ve reflejado en un mayor volumen de poro y diámetro de poro en los catalizadores sintetizados a 600 °C.

4.5.1.3 Difracción de rayos X.

En la Figura 4.78 se muestran los resultados de XRD obtenidos con los catalizadores con un contenido en Ni del 3,5% Ni sintetizados a 600°C. Los espectros obtenidos son similares a los observados a lo largo de este trabajo. Se observa que los catalizadores están formados por Ni metálico, NiO-MgO y CeO₂. La información resultante del análisis de los espectros se muestra en la Tabla 4.35. El catalizador de NiMgCe/CDC presenta el menor tamaño de Ni (8 nm) calculados con la ecuación de Scherrer (Ec. 2.3). Por otro lado, el NiO-MgO muestra un tamaño de 9 nm en el catalizador de NiMg/CDC mientras que en el catalizador NiMgCe/CDC es de pequeño tamaño y se encuentra muy disperso por lo que no se detecta mediante esta técnica. Por tanto, la presencia de Ce favorece una mayor dispersión del Ni que el Mg debido a las propiedades redox que presentan estas especies [12].

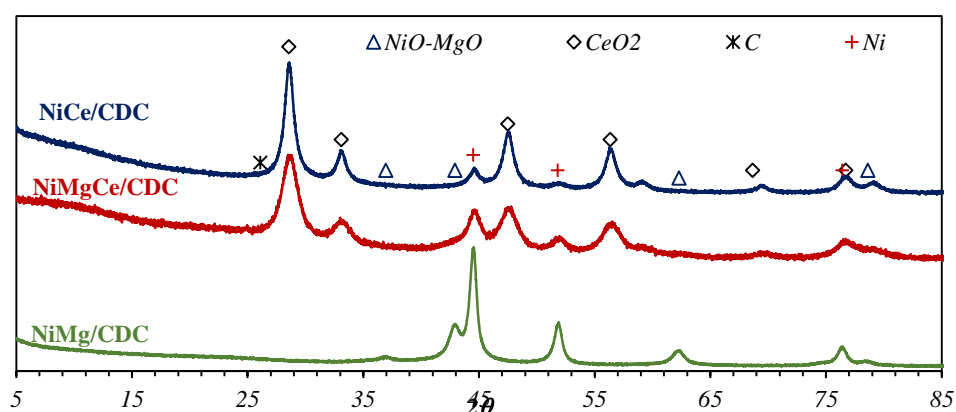


Figura 4.69.- Resultados de XRD obtenidos de los catalizadores con carga metálica de 3,5% sintetizados a 600°C con distinta composición.

Tabla 4.35.-Tamaño de partícula obtenido de los picos de XRD calculados mediante la ecuación de Scherrer de los catalizadores después de su preparación. Efecto de la composición en los catalizadores de 3,5% Ni preparados a 600°C.

<i>Catalizador</i>	<i>Ni (nm)</i>	<i>NiO-MgO (nm)</i>	<i>CeO₂ (nm)</i>
<i>NiMg/CDC</i>	16	9	-
<i>NiMgCe/CDC</i>	8	-	5
<i>NiCe/CDC</i>	10	-	9

En comparación con los catalizadores sintetizados a 500 °C, éstos muestran un tamaño de partícula mayor debido al efecto de la sinterización de las partículas metálicas, el cual esta favorecido con la temperatura (ver Tabla 4.4). Sin embargo, este aumento es más pronunciado en el catalizador NiMg/CDC.

4.5.1.4 Espectroscopía Fotoelectrónica de rayos X (XPS)

Los catalizadores sintetizados a 600 °C muestran unos espectros de XPS similares a los catalizadores sintetizados a 500 °C cuyos resultados se han presentado en el apartado 4.2.1.4. Indican que los metales promotores en la superficie se encuentran en su forma oxidada, es decir, se obtiene MgO y CeO₂. Por otro lado, el Ni se encuentra en estado metálico y oxidado. En la Tabla 4.35 se muestra la composición superficial de los catalizadores sintetizados con un 3,5% de Ni a 600 °C y en la Tabla 4.36 se muestra el porcentaje de Ni y NiO obtenidos. Los resultados recogidos indican que, en el caso del catalizador trimetálico, el NiMgCe/CDC, el porcentaje de Ni y Ce es menor al 1%. Sin embargo, el Mg muestra un porcentaje mucho mayor (14,38%). Los catalizadores bimetálicos presentan un porcentaje de Ni mucho mayor, alcanzando el 5,83% y el 2,58% en el NiMg/CDC y el NiCe/CDC respectivamente, pero aun con todo su porcentaje en Mg es mucho mayor que el que correspondería a la composición nominal. Por tanto, la superficie de los catalizadores esta enriquecida de Mg ya que presenta un tamaño de partícula menor (ver Tabla 4.35) por lo que tiene mayor superficie expuesta que los metales Ni y Ce. Este hecho se ve corroborado por el catalizador NiCe/CDC, el cual muestran un tamaño de partícula similar (de 9 y 10 nm,) por lo que superficialmente se obtiene una relación atómica de casi 1/1 que corresponde a la relación atómica de síntesis.

Tabla 4.35.- Composición atómica superficial de los catalizadores sintetizados con un 3,5% de Ni, a 600 °C obtenida de los espectros XPS realizados a los catalizadores. Influencia de la composición del catalizador.

<i>Catalizador</i>	<i>Ni 2p</i>	<i>Mg 1s</i>	<i>Ce 3d</i>	<i>C 1s</i>	<i>O 1s</i>	<i>N 1s</i>	<i>Ni/Mg/Ce</i>
<i>NiMg/CDC</i>	855,8 5,83%	89,1 12,56%	-	285,0 eV 54,67%	531,5 eV 26,94%	-	1/0,46/0
<i>NiMgCe/CDC</i>	855,8 eV 0,94%	1304,5 eV 14,38%	882,9 0,49%	285,0 eV 68,47%	532,2 eV 15,00%	400,9 eV 0,72%	1/0,07/1,92
<i>NiCe/CDC</i>	856,2 eV 2,58%	-	882,9 eV 2,65%	285,0 eV 70,42%	530,2 eV 23,47%	400,7 eV 0,88%	1/0,97/0

Tabla 4.36.- Deconvolución del pico correspondiente al Ni para cada uno de los catalizadores.

<i>Catalizador</i>	<i>Ni</i>	<i>NiO</i>
<i>NiMg/CDC</i>	-	100,0
<i>NiMgCe/CDC</i>	10,6	89,4
<i>NiCe/CDC</i>	9,0	91,0

En cuanto al soporte, se observa que su porcentaje aumenta con el contenido de Ce en el catalizador. Así, se obtiene un máximo de 70,42% de C en el catalizador NiCe/CDC mientras que este valor disminuye ligeramente a 68,47% en el catalizador NiMgCe/CDC y de forma más acentuada en el catalizador NiMg/CDC, alcanzando un mínimo del 54,67%. Por otro lado, el oxígeno presente en el NiMgCe/CDC proviene principalmente del MgO ya que se cumple el balance atómico del oxígeno entre ambos (con un error menor al 1%). Por último, se observa N residual proveniente de los precursores metálicos que, en el caso del NiMgCe/CDC, son del mismo orden de magnitud que el Ni o incluso mayor que el Ce.

En cuanto al estado de oxidación del Ni, se observa que en los catalizadores que contienen Ce, en torno a un 10% de Ni se encuentra reducido lo que indica que la pasivación ha sido incompleta en estos casos.

En comparación con los catalizadores sintetizados a 500 °C (ver Tabla 4.5), se observa, en el catalizador NiMg/CDC, un aumento del Ni y el Mg en la superficie debido a un aumento del contenido metálico en el catalizador (15% de Ni a 500 °C frente a un 39% a 600 °C). Por otro lado, con el catalizador NiMgCe/CDC se observa una disminución de Ni en la superficie con un aumento de la temperatura de síntesis mientras que aumenta notablemente el Mg. En el caso del NiCe/CDC, el contenido metálico en superficie disminuye debido a un ligero aumento del tamaño de partícula.

4.5.1.5 Espectroscopía Raman

En la Figura 4.79 se muestran los espectros Raman obtenidos para los catalizadores sintetizados a 600 °C. Como se ha visto en espectros anteriores, éstos tienen la misma forma e indican que el soporte es de carácter grafitico con una gran cantidad de defectos estructurales. En los espectros se observa que la señal de 1380 cm^{-1} aumenta al aumentar la cantidad de Ce en el catalizador lo que indica que aumentan los defectos estructurales. Para conocer los detalles de la naturaleza de estos defectos, se realizó un análisis detallado de los picos mediante una deconvolución en 5 picos cuya interpretación se detalla en el Capítulo 3 apartado 3.1.5 de esta memoria. Los resultados del análisis se recogen en la Tabla 4.39.

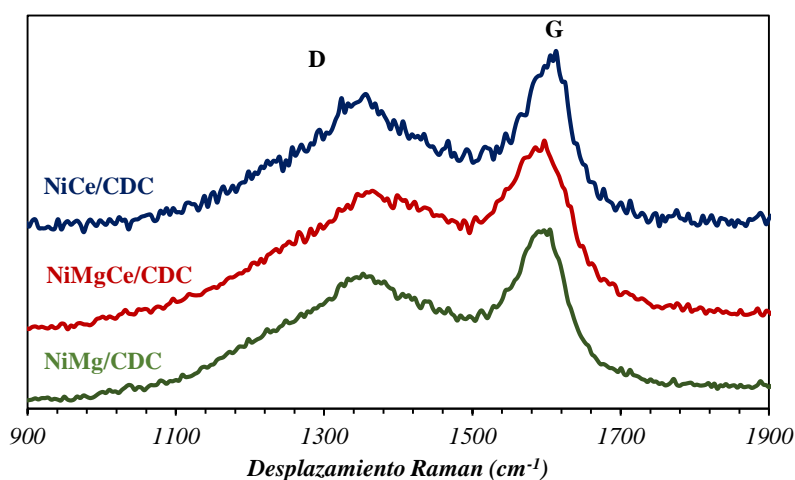


Figura 4.79.-Espectros Raman obtenidos de los catalizadores sintetizados a 600 °C. Influencia de la composición del catalizador.

Como se observa en la Tabla 4.38, los catalizadores bimetálicos contienen menor cantidad de impurezas (pico 1) que el catalizador trimetálico. Además, disminuye el pico 2 al aumentar el contenido de Ce en el catalizador, a pesar de que la señal a 1380 cm^{-1} aumenta (disminuye la relación I_G/I_D). Por otro lado, se observa un aumento del carbono amorfo lo que produce el aumento de la señal a 1380 cm^{-1} . Los resultados de I_G/I_D , L_a y X_G presentan pocas variaciones entre sí. A pesar de ello, los catalizadores NiMg/CDC y NiMgCe/CDC muestran una relación de intensidades de las bandas G y D muy similares. Sin embargo, el catalizador NiCe/CDC muestra una relación menor lo que indica que presenta menor cantidad de defectos estructurales debidos al defecto de borde.

Tabla 4.37.- Resultados de I_G/I_D , L_a y X_G calculados a partir de los espectros Raman realizados a los catalizadores. Influencia de la temperatura de descomposición térmica.

Pico	Temp. (°C)	NiMg/CDC	NiMgCe/CDC	NiCe/CDC
1	$Pos(cm^{-1})$	1140	1140	1160
	$\sigma(cm^{-1})$	290	227	167
	Área	40702	84109	5520
	% Área	9%	6%	12%
2	$Pos(cm^{-1})$	1365	1365	1330
	$\sigma(cm^{-1})$	263	255	169
	Área	190494	494301	13067
	% Área	43%	33%	28%
3	$Pos(cm^{-1})$	1460	1440	1460
	$\sigma(cm^{-1})$	453	409	322
	Área	125514	643972	19619
	% Área	29%	43%	42%
4	$Pos(cm^{-1})$	1590	1590	1594
	$\sigma(cm^{-1})$	101	92	75
	Área	80414	272412	7454
	% Área	18%	18%	16%
5	$Pos(cm^{-1})$	1620	1620	1620
	$\sigma(cm^{-1})$	63	45	36
	Área	2634	17258	1156
	% Área	1%	1%	2%
	I_G/I_D	1,33	1,34	1,16
	$L_a(nm)$	5,78	5,82	5,05
	X_G	0,57	0,57	0,54

x_C : Posición central del pico.

σ : Varianza del pico

En comparación con los catalizadores sintetizados a 500 °C (ver Tabla 4.7), éstos muestran la misma tendencia en cuanto al carbono amorfo, es decir, en ambos casos el carbono amorfo aumenta con el contenido de Ce. Además, los catalizadores sintetizados a 600 °C muestran mayor cantidad de impurezas y mayor cantidad de defectos estructurales. Por otro lado, en los catalizadores sintetizados a 500 °C es el catalizador trimetálico es el que muestra una estructura más ordenada (menor relación I_G/I_D). En este caso, el catalizador con menor relación I_G/I_D es el catalizador NiCe/CDC.

4.5.1.6 Microscopía electrónica de transmisión (TEM).

En la Figura 4.80 se muestran las imágenes TEM obtenidas de los catalizadores y sus correspondientes histogramas. En primer lugar, se observa que los catalizadores que contienen Ce muestran unas nanopartículas mejor dispersas en el soporte carbonoso que el catalizador NiMg/CDC. Por otro lado, se observa que un aumento del contenido en Ce disminuye el tamaño de partícula. Así, el NiMg/CDC presenta un tamaño medio de partícula de 19 nm mientras que con una sustitución parcial y total del Mg por Ce se obtiene tamaños de 9 y 8 nm, respectivamente. Además, la forma de los histogramas de los catalizadores con Ce es muy similar entre sí y son mucho más estrechos que el correspondiente al catalizador NiMg/CDC. Esto es debido a la gran dispersión metálica producida por la presencia de Ce.

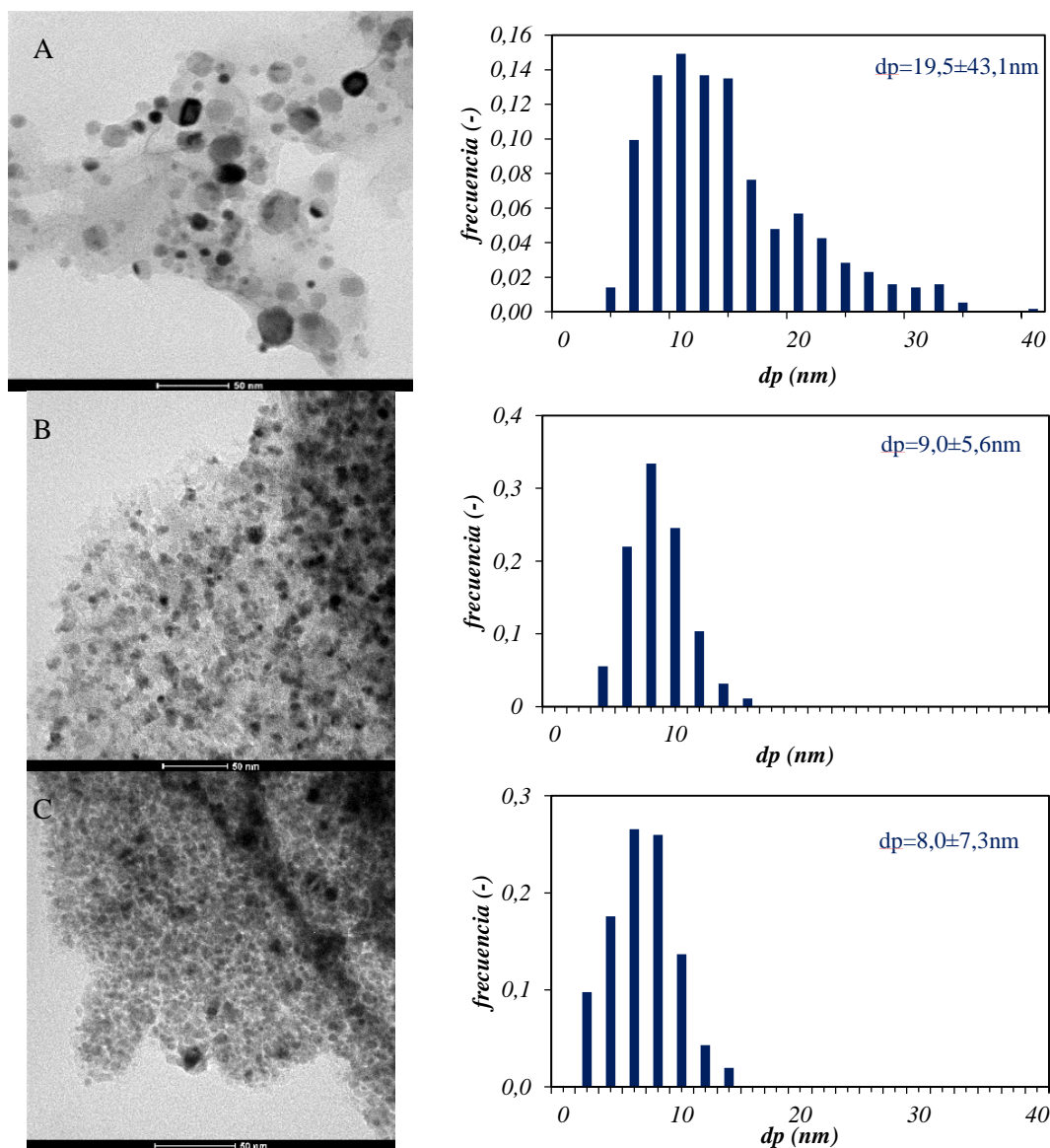


Figura 4.80.- Imágenes TEM obtenidas de los catalizadores (A) NiMg, (B) NiMgCe, (C) NiCe y sus histogramas correspondientes a cada caso.

Los catalizadores NiMg/CDC y NiMgCe/CDC sintetizados a 500 °C muestran un tamaño de partícula menor (ver Figura 4.8) debido a que la sinterización de las partículas está menos favorecida a bajas temperaturas. Sin embargo, el catalizador NiCe/CDC sintetizado a 600 °C presenta un tamaño de partícula similar a su homólogo a 500 °C.

4.5.2 Resultados de los test catalíticos.

Los catalizadores sintetizados se probaron en la reacción de hidrogenación de CO₂ siguiendo el procedimiento descrito en el Capítulo 2 apartado 2.3. En primer lugar, se muestran los resultados de actividad catalítica en función de la temperatura y, en segundo lugar, los resultados de las pruebas de estabilidad en función del tiempo a una temperatura de reacción de 325 °C. Por último, se presenta la caracterización realizada a los catalizadores después de la prueba de estabilidad.

4.3.4.1 Resultados de la actividad catalítica de los catalizadores

Los resultados de conversión de CO₂ en función de la temperatura de reacción se representan en la Figura 4.81. Se observa que estos catalizadores bimetalícos muestran una actividad similar a temperaturas superiores a 300 °C, alcanzando una conversión del 69%. El NiMgCe/CDC muestra una conversión ligeramente mayor, alcanzando un 71%. Al disminuir la temperatura de reacción, a 250 °C, la conversión del NiMg/CDC disminuye al 58% mientras que la actividad de los catalizadores que contienen Ce permanece constante. Sin embargo, a 200 °C, los catalizadores modificados con Mg sufren una caída de actividad, principalmente el NiMgCe/CDC que a esa temperatura es inactivo para la reacción. A 150°C, todos los catalizadores son inactivos en la reacción.

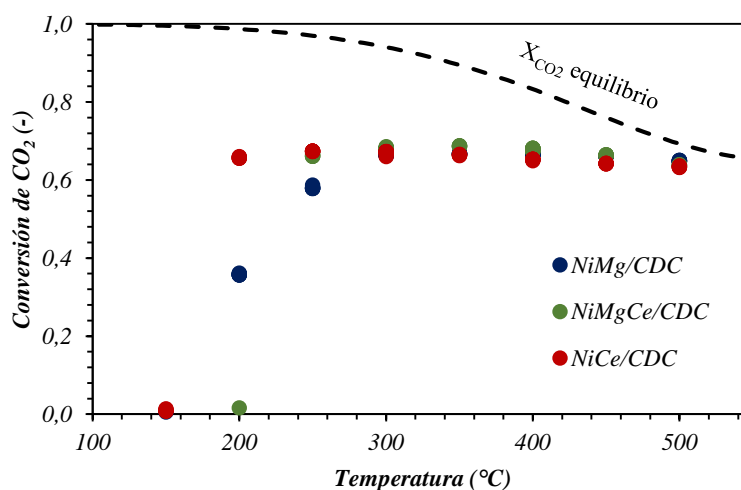


Figura 4.81.-Conversión de CO₂ obtenida de los catalizadores con un 3,5% Ni sintetizados a 600°C. Influencia de la temperatura de síntesis.

En comparación con los catalizadores sintetizados a 500°C, de forma general, los catalizadores sintetizados a 600 °C muestran una conversión mayor que los catalizadores sintetizados a 500 °C probablemente debido a una mayor exposición de los centros activos producido por el aumento de la superficie específica y el volumen de poro.

En cuanto a la selectividad a CH₄, los resultados obtenidos en función de la temperatura se muestran en la Figura 4.82. En primer lugar, se aprecia que el catalizador trimetálico, NiMgCe/CDC, muestra una selectividad mayor que los catalizadores bimetálicos. A temperaturas mayores a 450, la selectividad esta muy próxima a la del equilibrio termodinámico, con un valor del 85%, tan solo un 4% menor que la del equilibrio. Al disminuir la temperatura de reacción a 450 °C, esta diferencia aumenta a un 6% y, a temperaturas menores a 400 °C, la selectividad del equilibrio es del 100%. La selectividad máxima alcanzada con este catalizador es del 93% a 350 °C, aunque se encuentra por encima del 90% a todas las temperaturas por debajo de los 400 °C. Respecto a los resultados obtenidos con los catalizadores bimetálicos, se observa que para el NiCe/CDC la selectividad aumenta al disminuir la temperatura de reacción, alcanzando un máximo del 90% a 250 °C. En cuanto al NiMg/CDC muestra una selectividad mayor al NiCe/CDC a temperaturas mayores a 350 °C, sin embargo, a temperaturas inferiores, la selectividad del NiMg/CDC está por debajo de la del NiCe/CDC. Estas tendencias cambian totalmente operando a una temperatura de 200 °C ya que el NiMgCe/CDC es inactivo y el NiCe/CDC muestra una selectividad menor que el NiMg/CDC, 89% frente al 97% en estas condiciones.

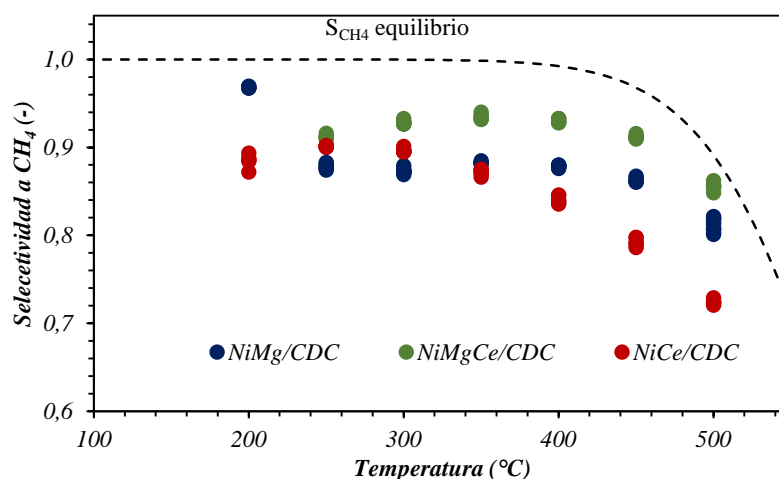


Figura 4.82.- Selectividad a CH₄ obtenido con los catalizadores sintetizados con 3,5% Ni a 600°C. Influencia de la composición.

En comparación con los catalizadores sintetizados a 500 °C, éstos catalizadores son más

selectivos a todas las temperaturas de reacción. Además, los catalizadores sintetizados a 500 °C mostraron selectividades similares en todo el rango de temperaturas estudiadas (ver Figura 4.11). Sin embargo, a 600 °C muestran diferencias significativas como se ha comentado en el párrafo anterior. Este aumento de selectividad al aumentar la temperatura de descomposición de 500 a 600 °C se debe a la mayor estabilidad del catalizador, como resultado de un soporte más estable y un mayor tamaño de partícula. También, podría deberse a una mayor cantidad de O en la superficie lo que favorece el transporte electrónico junto con las especies de CeO_x que facilitan la conversión de CO₂ a CH₄ [6].

A continuación, en la Figura 4.79 se muestran conjuntamente la conversión de CO₂, la selectividad a CH₄ y las curvas de iso-rendimiento a CH₄ de los catalizadores preparados en función de la temperatura de reacción. En primer lugar, se observa que se obtiene un rendimiento máximo del 64% con el catalizador NiMgCe/CDC entre 300 y 400 °C. Este catalizador también es el más selectivo, alcanzando un valor de 93% de selectividad a CH₄ y, además, es el más activo, con un valor de conversión del 69%. Por otro lado, como se comentó en el apartado 4.3.2.2.1, con el catalizador NiMg/CDC se obtiene un rendimiento máximo de 58% y, cabe destacar que, a 200°C, es el más selectivo con valor de 97% aunque su conversión es de tan solo un 36% a dicha temperatura. Además, como se ha comentado, este catalizador muestra selectividades mayores que el NiCe/CDC a temperaturas mayores de 350°C por lo que en este rango presenta un mayor rendimiento. A temperaturas menores, con el NiCe/CDC se obtiene un mayor rendimiento a CH₄ debido a que presenta una mayor selectividad. Por todo ello, se concluye que el catalizador óptimo para obtener un mayor rendimiento a CH₄ es el NiMgCe/CDC sintetizado con un 3,5% Ni a una temperatura de descomposición de 600°C.

En todos los casos, los catalizadores sintetizados a 600 °C presentan un rendimiento mayor que los catalizadores sintetizados a 500 °C debido a un aumento de la selectividad principalmente. Así, con un aumento de la temperatura de descomposición de 500 a 600 °C, el rendimiento obtenido aumenta del 55% (obtenido a 250-300 °C con los catalizadores de NiMg/CDC y NiMgCe/CDC) al 64% (obtenido con el catalizador NiMgCe/CDC a una temperatura de reacción de entre 300 y 400 °C). Por tanto, se confirma que a 600 °C se obtiene un catalizador que presenta una mayor actividad catalítica (en términos de rendimiento).

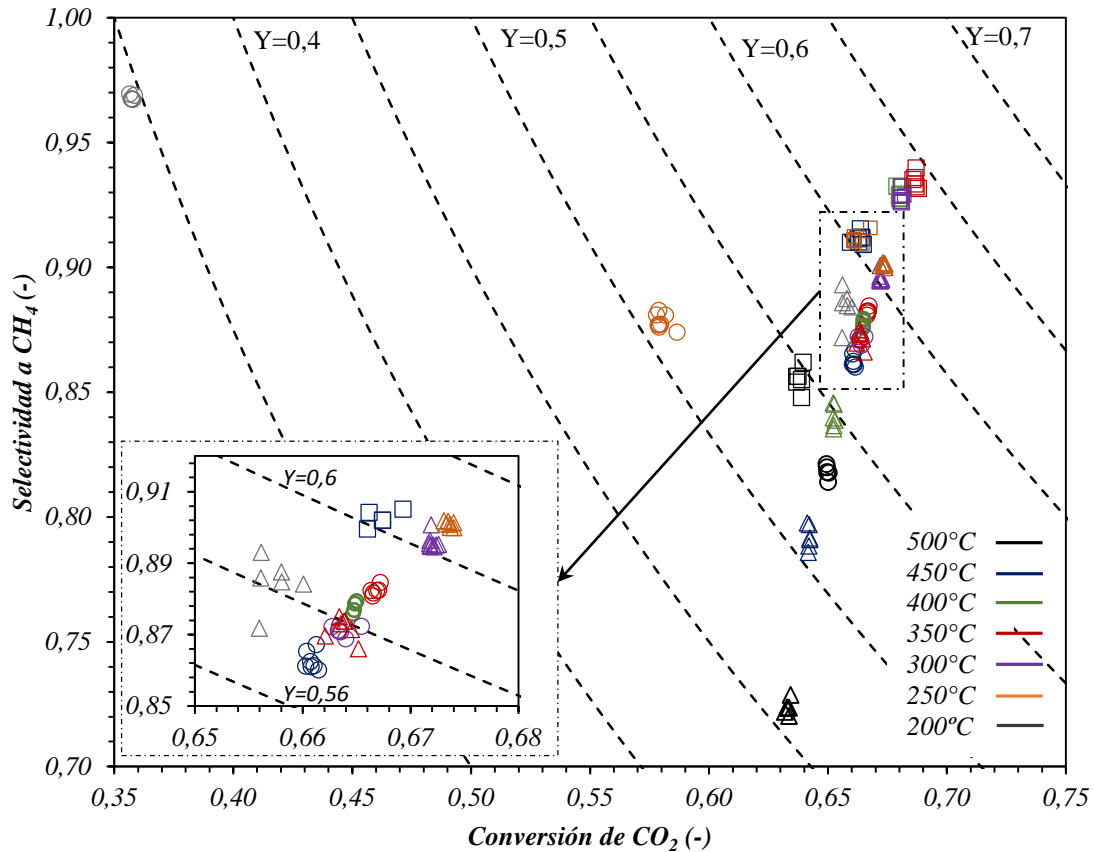


Figura 4.83.-Comparación entre la conversión de CO₂, selectividad y rendimiento a CH₄. Efecto de la composición del catalizador: Ni/Mg (○), Ni/Mg-Ce (□) y Ni/Ce (△).

En términos de productividad, los resultados se muestran en la Figura 4.84. Se observa que el catalizador de NiMgCe/CDC es el más productivo, alcanzando los 168 mmol CH₄/gNi·min a 350 °C debido al alto rendimiento que presenta y al bajo porcentaje de Ni en el catalizador final (ver Tabla 4.33). Por otro lado, el catalizador NiCe/CDC también muestra un 17% de Ni por lo que su menor productividad se debe a un menor rendimiento a CH₄. Además, éste catalizador todavía es activo a 200 °C en comparación con el NiMgCe/CDC mostrando una productividad de 150 mmol CH₄/gNi·min. Sin embargo, el NiMg/CDC es el catalizador menos productivo a pesar de mostrar un alto rendimiento debido a su mayor porcentaje de Ni con el que se obtienen valores en torno a 66 mmol CH₄/gNi·min. Todo ello indica que los centros activos de los catalizadores que contienen Ce son más activos, y que la adición de Mg al catalizador, además, mejora aún más las prestaciones del catalizador debido a un menor tamaño de partícula (ver Tabla 4.35) que le confiere mayor actividad y una mayor superficie específica (ver Tabla 4.33).

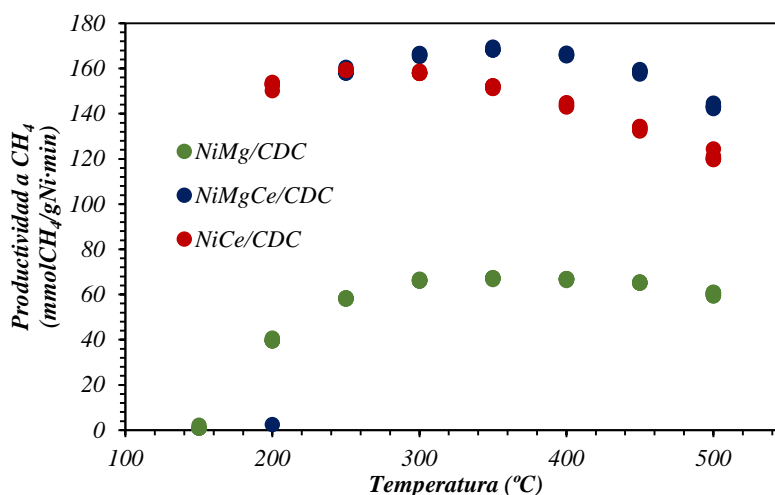


Figura 4.84.-Productividad de los catalizadores sintetizados en función de la temperatura de reacción.

Si comparamos los resultados de productividad obtenidos con los catalizadores sintetizados a 600 °C con los de 500 °C (Figura 4.16), el catalizador NiMg/CDC es el que se ve más afectado ya que un aumento de la temperatura de síntesis produce una caída en la productividad de 165 a 65 mmol CH₄/gNi·min debido a que ambos catalizadores muestran una alta conversión, por lo que aumenta el porcentaje de Ni en el catalizador. Lo mismo sucede en el caso del NiCe/CDC aunque esta caída es mucho menor, de 210 a 160 mmol CH₄/gNi·min a 250 °C. Únicamente a 200 °C, el NiCe/CDC sintetizado a 600 °C presenta una productividad mayor que sintetizado a 500 °C, obteniéndose 150 frente a 116 mmol CH₄/gNi·min. Por otro lado, el NiMgCe/CDC presenta una productividad similar en ambos casos, llegando a ser más productivo que su homólogo preparado a 500 °C a temperaturas de reacción mayores a 400 °C (144 frente a 127 mmol CH₄/gNi·min obtenidos con el catalizador sintetizado a 500 °C). La mayor diferencia de productividades se observa a 250 °C donde se obtiene 190 y 158 mmol CH₄/gNi·min a 500 y 600 °C, respectivamente.

Por tanto, en general, la síntesis a 600 °C mejora el rendimiento de la reacción. Estos catalizadores muestran un amplio rango de conversiones y selectividades adaptables a las necesidades de cada proceso únicamente variando la temperatura de reacción.

4.3.4.2 Resultados de la estabilidad de los catalizadores

A continuación, se presentan los resultados del estudio de estabilidad realizado a estos catalizadores. En la Figura 4.85 se muestran los resultados de conversión de CO₂ a una

temperatura de reacción de 325°C durante 8h. Como se observa, el catalizador de NiMgCe/CDC es el más activo de los tres catalizadores manteniendo un 70% de conversión durante toda la reacción. Después, el catalizador NiCe/CDC presenta una conversión del 67% inicialmente, seguido en último lugar por el NiMg/CDC con un 66%. Por otro lado, el catalizador NiMgCe/CDC muestra una excelente estabilidad durante la reacción mientras que los catalizadores bimetálicos sufren desactivación. Así, el NiMg/CDC es el más inestable de entre estos catalizadores ya que pierde un 3% de conversión en 8h mientras que el NiCe/CDC pierde únicamente un 1,4%. Por tanto, se tiene que una sustitución parcial del Mg por Ce resulta en un catalizador muy estable.

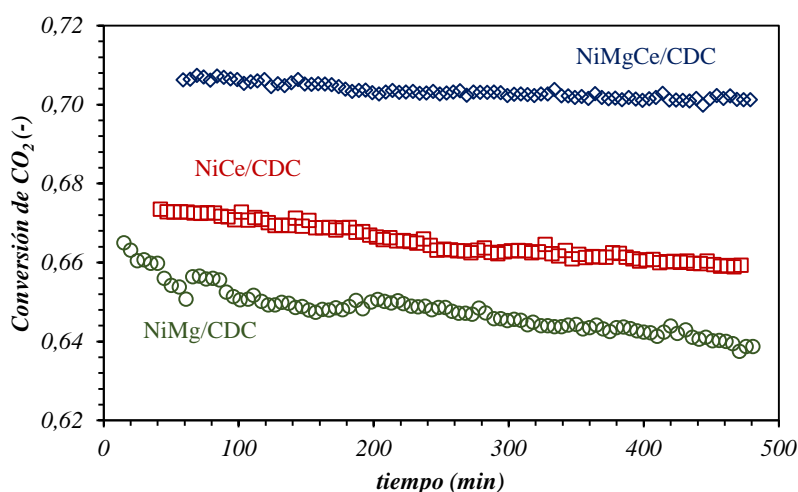


Figura 4.85.-Evolución de la conversión de CO₂ obtenida con los catalizadores sintetizados con un 3,5% Ni a una temperatura de 600°C durante 8h de reacción.

Por otro lado, estos resultados muestran la gran influencia de la temperatura de síntesis en la estabilidad del catalizador. Mientras que los catalizadores que contienen Ce sintetizados a 500 °C muestran una gran desactivación, una pérdida de conversión del 25% y el 15% con el NiMgCe/CDC y NiCe/CDC respectivamente, un aumento de la temperatura de síntesis a 600 °C produce un aumento notable de la resistencia a la desactivación del catalizador. De forma que únicamente pierden un 0% y 1,4%, como ya se ha comentado en el párrafo anterior. En el caso del NiMg, el aumento de la temperatura no influye en la estabilidad ya que en ambos casos este catalizador pierde un 3% de conversión en 8h. También comentar que, a una temperatura de síntesis de 500 °C, el catalizador más activo es el NiMg/CDC mientras que, en este caso, es el NiMgCe/CDC.

En cuanto a la selectividad, los resultados se muestran en la Figura 4.86 donde se observa que la selectividad obtenida con estos catalizadores está por encima del 88%. También, se observa

que el NiMgCe/CDC es el más selectivo, seguido por el NiCe/CDC y, por último, el NiMg/CDC mostrando selectividades del 95%, 91% y 88%, respectivamente. Por otro lado, la selectividad muestra una ligera caída del 1% inicialmente (en las primeras 3h aproximadamente), sin embargo, tiende a un valor constante durante la reacción en todos los casos.

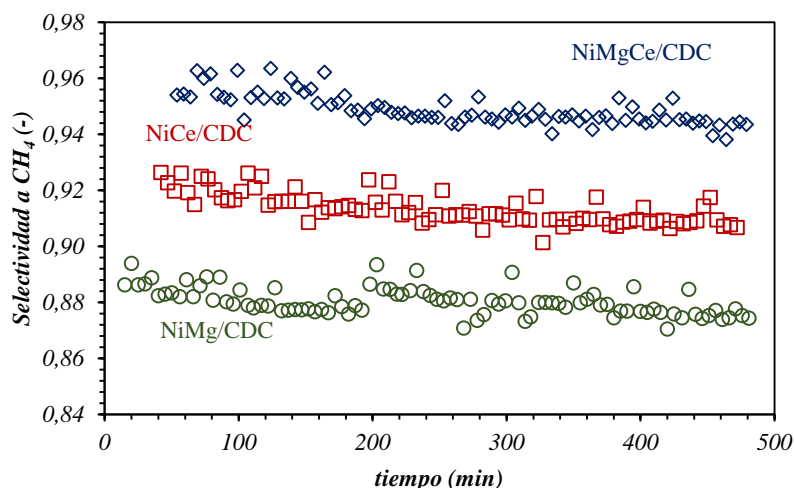


Figura 4.86.-Evolución de la selectividad a CH₄ obtenida con los catalizadores sintetizados a 600 °C a una temperatura de reacción de 325°C durante 8h. Influencia de la composición del catalizador.

En comparación con los catalizadores sintetizados a 500 °C, éstos catalizadores son más selectivos y, también muestran una gran estabilidad en ambos casos durante las 8h de reacción.

A continuación, en la Figura 4.87 se muestran los resultados de selectividad en función de la conversión obtenidas con los catalizadores preparados en las que también se ha representado las líneas de iso-rendimiento con líneas discontinuas. Se observa que el catalizador NiMgCe/CDC no solo es el más activo, sino que, además, a 325°C, es el más selectivo a CH₄ lo resulta en un rendimiento máximo del 68%. Por otro lado, el catalizador NiCe/CDC muestra un rendimiento mayor que el NiMg/CDC debido a que muestra mayor actividad y selectividad. Así, el catalizador NiMg/CDC presenta un 59% frente a un 62% del NiCe/CDC, al inicio de la reacción.

En este caso, los catalizadores sintetizados a 600 °C son más activos y selectivos que los sintetizados a 500 °C por lo que su rendimiento también es mayor. Concretamente, los catalizadores que contienen Ce muestran un aumento de rendimiento del 35% al 60% y al 68% al final de la reacción obtenidos con el NiCe/CDC y NiMgCe/CDC, respectivamente.

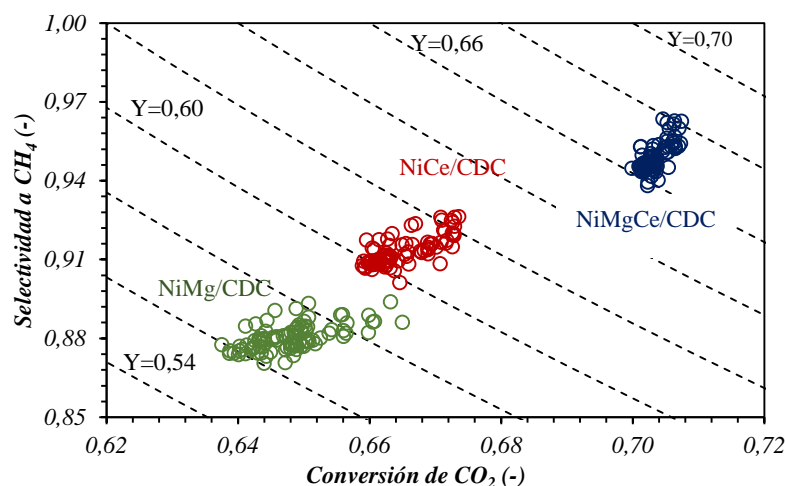


Figura 4.87.- Comparación entre la conversión de CO₂, selectividad y rendimiento a CH₄ de los catalizadores con un 3,5% Ni sintetizado a 600°C.

En cuanto a la productividad obtenida con estos catalizadores, los resultados se muestran en la Figura 4.88. En ella se observa que, como era de esperar, el NiMgCe/CDC es el catalizador más productivo, obteniendo 176 mmol CH₄/gNi·min, seguido de cerca por el NiCe/CDC cuya productividad disminuye de 163 a 156 mmol CH₄/gNi·min. La productividad más baja la muestra el catalizador NiMg/CDC ya que muestra un menor rendimiento y, además, contiene una mayor cantidad de Ni. En esta Figura se ve más claramente la estabilidad de los catalizadores con el tiempo. Así, el catalizador NiMgCe/CDC muestra una pérdida de productividad de tan solo 3 mmol CH₄/gNi·min siendo el más estable de estos catalizadores. Por otro lado, la productividad del catalizador NiCe/CDC disminuye 7 mmol CH₄/gNi·min y la del NiMg/CDC cae en 8 mmol CH₄/gNi·min. Por tanto, aunque la estabilidad de estos catalizadores es muy buena, sobre todo en comparación con los catalizadores sintetizados a 500 °C, con la combinación de Mg y Ce en el catalizador de Ni/CDC se obtiene un catalizador de alto rendimiento y gran estabilidad.

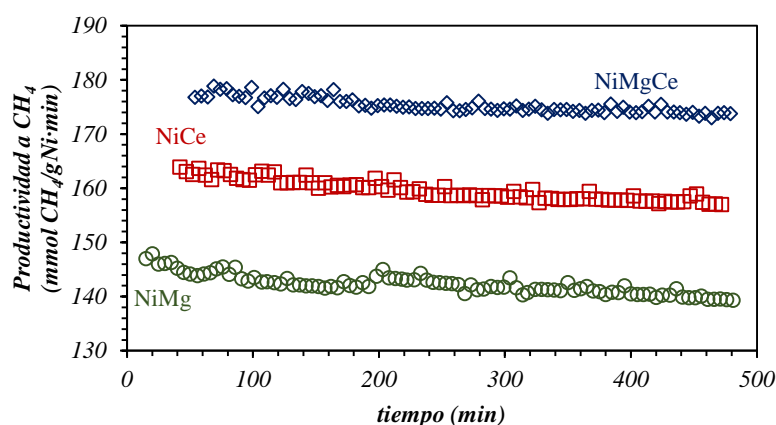


Figura 4.88.- Productividad a CH₄ de los catalizadores con un 3,5% Ni sintetizado a 600 °C. Influencia de la composición del catalizador.

Por tanto, se tiene que un aumento de la temperatura de síntesis a 600 °C produce un aumento de la actividad catalítica y una mejora de la estabilidad obtenida en la reacción de hidrogenación de CO₂.

4.3.4.3 Proceso de desactivación de los catalizadores.

A continuación, se muestra la caracterización realizada a los catalizadores guardados después de la prueba de estabilidad. En primer lugar se muestra el tamaño de partícula obtenido antes (fresco) y después (usado) de reacción mediante la ecuación de Scherrer de cada especie a partir de sus difractogramas los cuales son similares a los observados en la Figura 4.78. Como se observa, los catalizadores bimetalícos muestran un tamaño de partícula ligeramente superior al tamaño mostrado por el catalizador antes de reacción. Sin embargo, el catalizador NiMgCe/CDC muestra el mismo tamaño de partícula antes y después. Estos resultados parecen indicar que la desactivación que sufren estos catalizadores es causada por la sinterización de las partículas metálicas.

Tabla 4.38.- Comparación de los resultados de tamaño medio de cristalita obtenido a partir de los resultados de XRD realizados a los catalizadores sintetizados a 600 °C antes (Fresco) y después de reacción (Usado).

<i>Catalizador</i>	<i>Ni (nm)</i>		<i>NiO-MgO (nm)</i>		<i>CeO₂ (nm)</i>	
	<i>Fresco</i>	<i>Usado</i>	<i>Fresco</i>	<i>Usado</i>	<i>Fresco</i>	<i>Usado</i>
<i>NiCe/CDC</i>	10	12	-	-	9	6
<i>NiMgCe/CDC</i>	8	8	7	7	5	5
<i>NiMg/CDC</i>	16	19	9	13	-	-

Los histogramas obtenidos de las imágenes TEM realizadas a los catalizadores después de reacción, presentadas en la Figura 4.89, muestran histogramas muy similares antes y después ya que la sinterización es muy leve como para ser detectada mediante esta técnica.

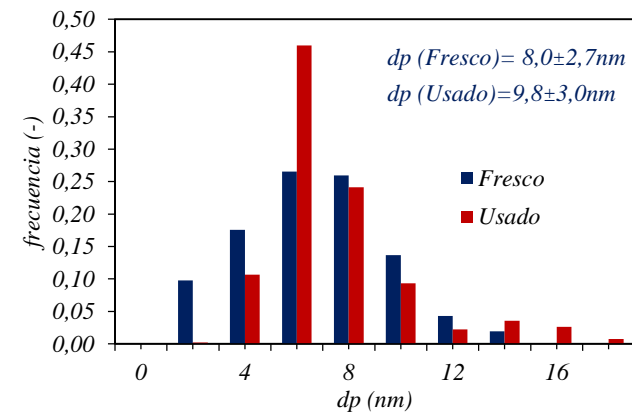
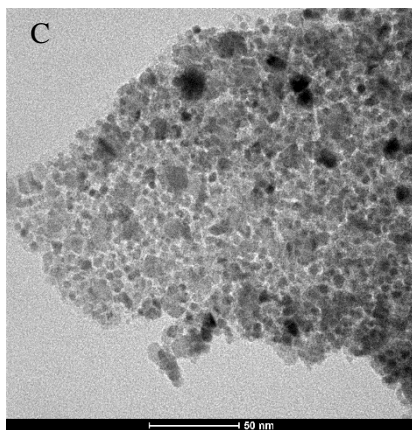
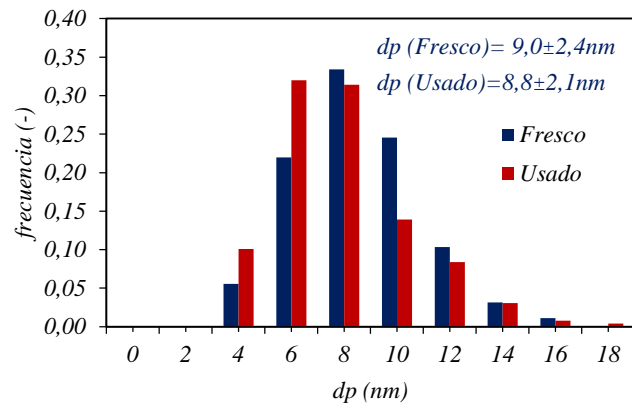
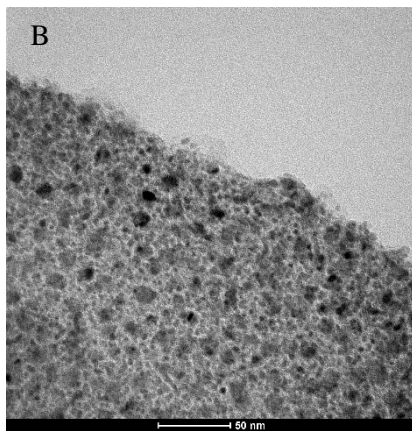
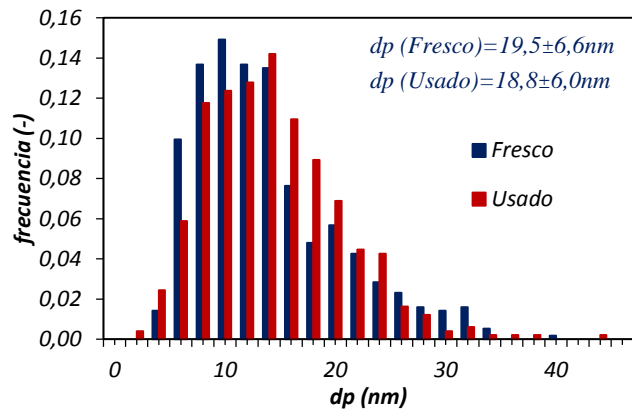
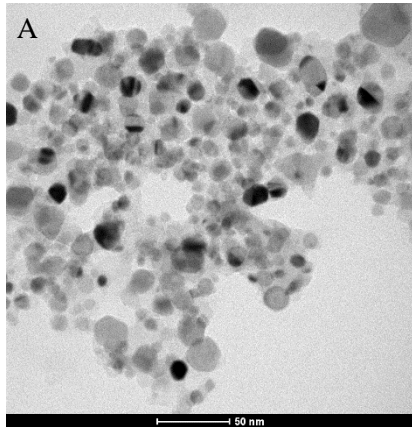


Figura 4.89.- Imágenes TEM realizadas a los catalizadores sintetizados a 600 °C y los histogramas correspondientes antes (Fresco) y después (Usado) de reacción. NiMg (A), NiMgCe (B) y NiCe (C).

4.6 MODELADO CINÉTICO DE LA HIDROGENACIÓN DE CO₂ UTILIZANDO EL CATALIZADOR NiMgCe/CDC.

A lo largo del capítulo se han mostrado los resultados de actividad y estabilidad obtenidos en la reacción de hidrogenación de CO₂ con los catalizadores basados en Ni soportado sobre carbón derivado de celulosa. De entre ellos, el catalizador NiMgCe/CDC con un 3,5% Ni sintetizado a 600 °C es el que mayor rendimiento (del 64%) y estabilidad presenta. Por ello, en este apartado se realiza un modelado cinético de la reacción de hidrogenación de CO₂ con este catalizador.

Para ello se han realizado una serie de experimentos a distintas temperaturas de reacción, composiciones de la alimentación y velocidades espaciales, midiendo los valores de conversión de CO₂ y selectividad a CO y CH₄ a la salida del reactor, el cual se asumió que funciona en régimen de flujo pistón. Dado que éste alcanzaba en todos los casos, condiciones integrales de reacción, se ha seguido el método integral de análisis de datos [24]). A partir de los resultados obtenidos, y del análisis de la bibliografía, se han postulado distintos mecanismos de reacción y se han deducido las correspondientes ecuaciones cinéticas, que son en todos los casos de tipo Langmuir-Hinshelwood-Hougen-Watson (LHHW). Con objeto de reducir en lo posible el número de parámetros cinéticos, en la deducción de estas ecuaciones se han asumido ciertas simplificaciones y casos particulares tanto respecto de las etapas controlantes de la reacción, como de las especies que son más abundantes en superficie durante la reacción (MASI) [25]. Finalmente se ha realizado el ajuste de los distintos modelos cinéticos obtenidos a los datos experimentales. Este ajuste se ha realizado mediante regresión no lineal multivariable, minimizando la función objetivo mediante el algoritmo de Nelder y Mead [26], [27]. Para ello se ha desarrollado distintos programas en Excel ® y MATLAB®, en colaboración con el Prof. Raúl Molina Gil, Prof. Titular del Departamento Tecnología Química y Ambiental, Escuela Superior de Ciencias Experimentales y Tecnología, de la Universidad Rey Juan Carlos, Móstoles (Madrid).

4.6.1 Resultados experimentales

Los resultados de actividad del catalizador en la hidrogenación de CO₂ se obtuvieron siguiendo el procedimiento descrito en el Capítulo 2 apartado 2.3.1.3. De forma resumida, los experimentos se llevaron a cabo a una temperatura constante de 325 °C en el que se realizaron medidas con diferentes relaciones de H₂/CO₂ (R). Para obtener un amplio abanico de datos, se obtuvieron medidas fijando el flujo de H₂ en la alimentación en 400, 350, 300 y 250 mL/min y variando el

flujo de CO₂ en función de la relación H₂/CO₂ deseada. El flujo total se ajustó a 700 mL/min con N₂, de manera que la velocidad espacial y tiempo de contacto permanecen constantes en todas las medidas realizadas (GHSV=7,5·10⁴ h⁻¹). Después, se realizó la misma operación manteniendo constante el flujo de CO₂ en la alimentación en 100, 84 y 72 mL/min. También se realizaron experimentos a temperaturas de 300 y 350 °C con el fin de determinar la influencia de esta variable en la cinética. En estas condiciones se recogieron dos series de datos variando R, una manteniendo constante el flujo de H₂ en 400 mL/min y otra el flujo de CO₂ en 100 mL/min.

En la Figura 4.90 se muestran los resultados experimentales obtenidos de conversión, selectividad y rendimiento en función de R entre 5,5 y 2 (relación de peso de catalizador y flujo molar de CO₂ en la alimentación: W/F_{CO₂,IN}= 3·10⁴ -1·10⁴ mg·min/mol) manteniendo constante el flujo de H₂ en la alimentación en 400 mL/min. Por tanto, se tiene que, a R>4, el reactivo limitante es el CO₂ mientras que, a R<4, el limitante es el H₂. En dicha figura, se observa que, al aumentar R, es decir a mayores velocidades espaciales de CO₂, la conversión de CO₂ aumenta mientras que la conversión de H₂ disminuye. Esto es debido a que el aumento de H₂ en la alimentación favorece la hidrogenación tanto de CO₂ como de CO, por lo que la selectividad a CH₄ aumenta ligeramente mientras que la de CO disminuye. Todo ello, resulta en un aumento del rendimiento del 37% al 81% al aumentar R de 2 (W/F_{CO₂,IN}=1·10⁴) a 5,5 (W/F_{CO₂,IN}=3·10⁴). Los resultados obtenidos con los distintos flujos de H₂ y CO₂ en la alimentación muestran la misma tendencia que en este caso.

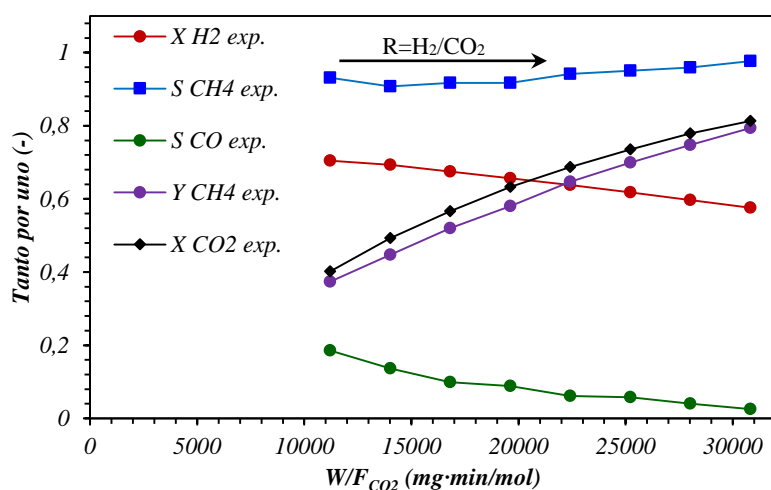


Figura 4.90.-Conversión, selectividad y rendimiento obtenidos del catalizador NiMgCe/CDC con un 3,5% de Ni sintetizado a 600 °C operando con un flujo de H₂ de 400 mL/min. Influencia de R (W/F_{CO₂}).

En la Figura 4.91 se muestran los resultados de conversión de CO₂, selectividad y rendimiento

a 325 °C en función de la velocidad espacial referida al CO₂ de las medidas realizadas. En ella, se representa la actividad obtenida con cada flujo estudiado (H₂=400, 350, 300 y 250 mL/min y CO₂=100, 85 y 72 mL/min) en función de W/F_{CO₂,IN}, o dicho de otra manera de R.

Los resultados con el flujo de H₂ constante indican que, con un aumento del flujo en la alimentación (disminución de W/F_{CO₂,IN} en las líneas “horizontales”), se obtienen conversiones similares mientras que la selectividad aumenta con el flujo y, por tanto, también aumenta el rendimiento. Esta misma tendencia se observa con un aumento del flujo de CO₂ en la alimentación (disminución de W/F_{CO₂,IN}, líneas verticales). Por tanto, se tiene que un aumento de la velocidad espacial de los reactivos (menores W/F_{CO₂,IN}) produce un aumento del rendimiento a CH₄ debido al aumento de la concentración de reactivos en la alimentación (menor flujo de N₂).

En la Figura 4.92 se muestran los resultados de conversión, selectividad y rendimiento en función de W/F_{CO₂} obtenidos con un flujo constante de H₂ de 400 mL/min y un flujo constante de CO₂ de 100 mL/min a 300, 325 y 350 °C. Estos resultados indican que la conversión obtenida es muy similar en este rango de temperaturas. Sin embargo, la selectividad muestra un máximo a una temperatura de 325 °C.

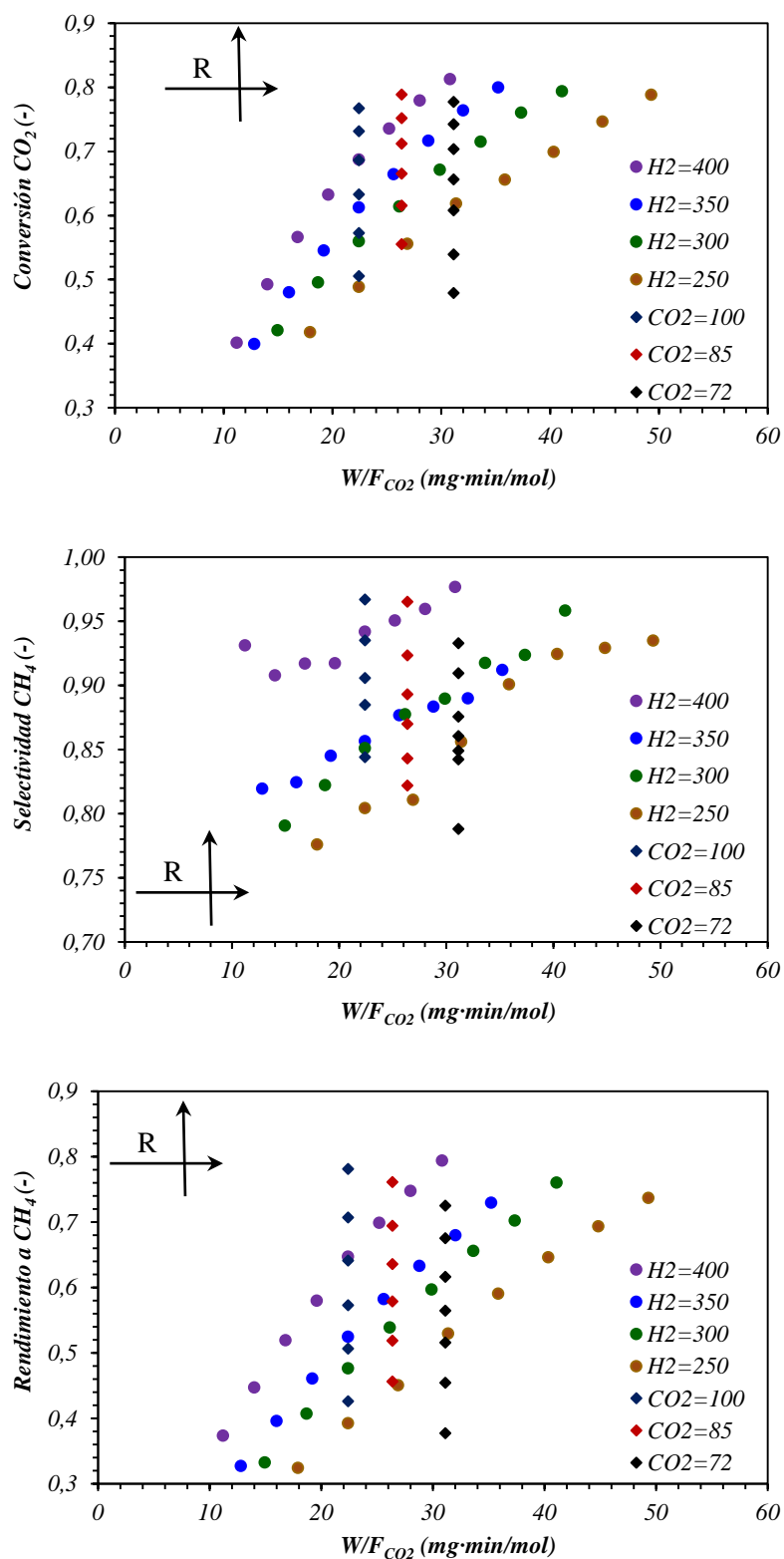


Figura 4.91.- Evolución de la conversión, selectividad y rendimiento a CH_4 obtenidos de la reacción de hidrogenación de CO_2 con el catalizador NiMgCe/CDC con un 3,5% Ni sintetizado a 600 °C. Resultados obtenidos con el flujo constante de H_2 de 400, 350, 300 y 250 mL/min y de CO_2 de 100, 85 y 72 mL/min. Influencia de alimentación.

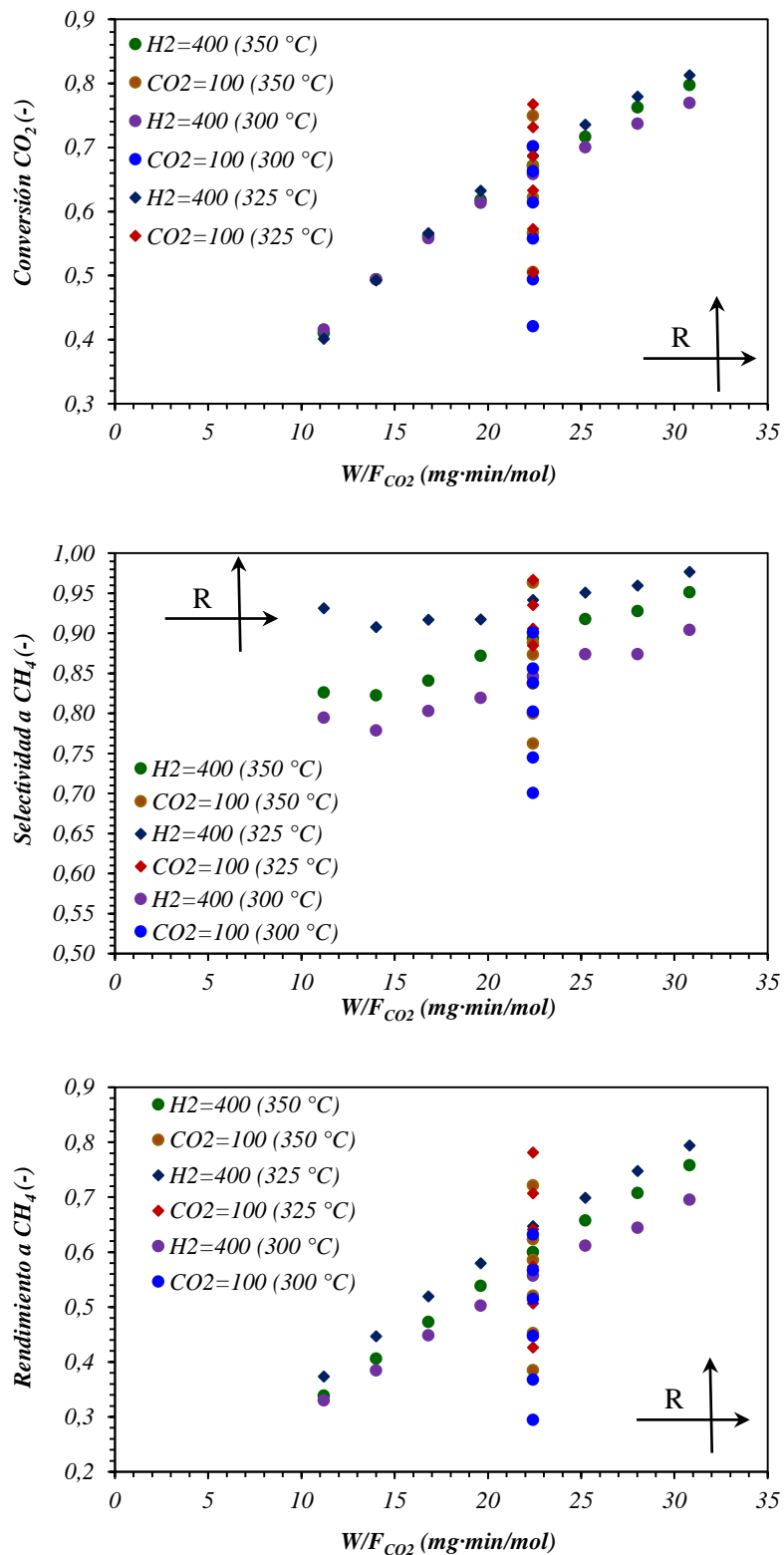
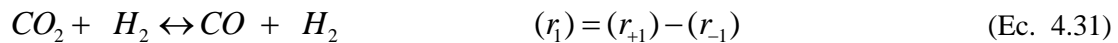


Figura 4.92.- Evolución de la conversión, selectividad y rendimiento a CH_4 obtenidos de la reacción de hidrogenación de CO_2 con el catalizador NiMgCe/CDC con un 3,5% Ni sintetizado a 600 °C. Resultados obtenidos con el flujo constante de H_2 de 400 mL/min y de CO_2 de 100 mL/min. Influencia de temperatura de reacción.

4.6.2 Mecanismos de Reacción y Modelos Cinéticos de Metanación de CO₂.

En este apartado se presentan los distintos mecanismos de reacción considerados para la reacción de hidrogenación de CO₂ y la descripción de modelos cinéticos desarrollados a partir de estos mecanismos.

Las reacciones principales implicadas son la hidrogenación directa de CO₂, la comúnmente denominada “Reverse Water Gas Shift” (RWGS) y la hidrogenación de CO, ampliamente descritas en el apartado 4.1. Estas reacciones son reversibles por lo que las ecuaciones de velocidad asociadas a cada reacción j (1: RWGS, 2: hidrogenación de CO y 3: hidrogenación de CO₂) involucran tanto la reacción directa como la inversa. Sin embargo, como ya se ha mostrado en el apartado 4.1, las K_{eq} de la hidrogenación de CO y CO₂ tienen valores muy elevados por lo que la reacción inversa es mucho menor en estos casos. Por lo tanto, las ecuaciones de velocidad asociadas a cada reacción se expresan como:



Debido a la estequiometría de las reacciones, también se cumple que (r_3) es la suma de (r_1) y (r_2) (Ec. 4.34).

$$(r_1) + (r_2) = (r_3) \quad (\text{Ec. 4.34})$$

Definidas las ecuaciones de velocidad, el flujo molar de la especie i (F_i) obtenido a la salida del reactor en función del tiempo se obtiene mediante el balance de materia a un reactor de flujo pistón a cada una de las especies como se presentan:

$$\frac{dF_{CO_2}}{dw_{cat}} = \frac{dy_{CO_2}}{d(w_{cat}/F_T)} = -(r_1) \quad (\text{Ec. 4.35})$$

$$\frac{dF_{H_2}}{dw_{cat}} = \frac{dy_{H_2}}{d(w_{cat}/F_T)} = -(r_1) - 3(r_2) - 4(r_3) \quad (\text{Ec. 4.36})$$

$$\frac{dF_{CO}}{dw_{cat}} = \frac{dy_{CO}}{d(w_{cat}/F_T)} = (r_1) - (r_2) \quad (\text{Ec. 4.37})$$

$$\frac{dF_{CH_4}}{dw_{cat}} = \frac{dy_{CH_4}}{d(w_{cat}/F_T)} = (r_2) + (r_3) \quad (\text{Ec. 4.38})$$

$$\frac{dF_{H_2O}}{dw_{cat}} = \frac{dy_{H_2O}}{d(w_{cat}/F_T)} = (r_1) + (r_2) + 2(r_3) \quad (\text{Ec. 4.39})$$

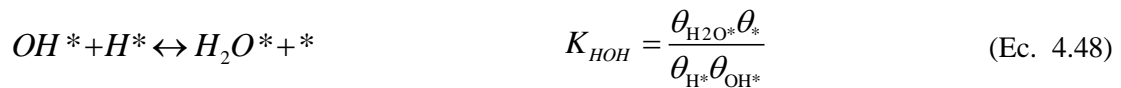
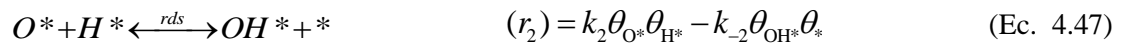
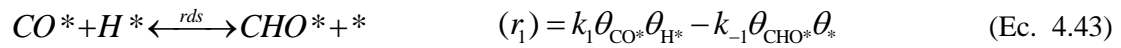
$$\frac{dF_{N_2}}{dw_{cat}} = \frac{dy_{N_2}}{d(w_{cat}/F_T)} = 0 \rightarrow F_{N_2,in} = F_{N_2,out} \quad (\text{Ec. 4.40})$$

donde w_{cat} es la masa de catalizador en el reactor que, en este caso, son 100 mg en todos los experimentos realizados.

La reacción se produce mediante un mecanismo complejo por lo que la expresión de velocidad que lo define también es compleja. En general, una forma sencilla de expresar la ecuación de velocidad es mediante una ecuación potencial. Sin embargo, para este sistema de reacciones se va a plantear una ecuación de velocidad basada en mecanismos de tipo Langmuir-Hinshelwood (LHHW).

4.6.2.1 Mecanismos de reacción para la hidrogenación de CO₂ a CH₄.

En 1982, Weatherbee y Bartholomew, utilizando un catalizador de Ni/SiO₂ [24] propusieron un mecanismo que considera un solo tipo de centro activo, de carácter metálico. Según este mecanismo el CO₂ y el H₂ compiten por los centros activos de la superficie de las nanopartículas de Ni. Tras la adsorción y disociación del CO₂ éste se hidrogena sucesivamente hasta formar CH₄, a partir de intermediarios de C adsorbido en superficie. La ecuación de velocidad resultante tiene en cuenta, la adsorción de CO₂, CO y H₂. Posteriormente, en 1989, Xu y Froment [25] sugirieron un mecanismo de la reacción de reformado húmedo de metano (reacción inversa de la hidrogenación de CO₂) en el que sugiere la formación de CHO como especie intermedia. Sin embargo, en este trabajo, no se determina la constante de adsorción del CH₄ y del H₂O. Investigaciones posteriores han revelado la formación de CHO como la especie intermedia mediante la que se lleva a cabo la reacción [[26], [27], [28]]. Sin embargo, en estos estudios no se refleja la contribución de la adsorción de H₂O y CH₄ en la ecuación de velocidad. A partir del mecanismo propuesto por Koschany y cols. [27] que contempla también la adsorción del H₂O. y asume la formación de la especie COH como producto intermediario clave en la reacción, se propone el mecanismo expresado por la siguiente secuencia de reacciones:



donde p_{H_2} , p_{CO_2} , p_{CH_4} y p_{H_2O} son las presiones parciales de cada componente, θ_i es el grado de recubrimiento de la especie i , K_i la constante de adsorción o de reacción de la especie i y k_j es la constante cinética de la reacción 1 o 2.

En primer lugar, se produce la adsorción y disociación del H_2 en dos centros activos (Ec. 4.41). De forma paralela el CO_2 se adsorbe y disocia a CO en dos centros activos (Ec. 4.42). Estos centros pueden ser de la misma naturaleza (1 tipo de centro activo, “*”: denominado como Modelo 1) o que cada reactivo se adsorba en centros activos de distinta naturaleza (2 tipos de centros activos, “*” y “s”: denominado como Modelo 2). En un sentido físico, en el Modelo 1, tanto el H_2 como el CO_2 se adsorben sobre el Ni y, en el Modelo 2, el H_2 se adsorbe sobre el Ni y el CO_2 sobre los centros básicos del soporte. En una segunda etapa, se produce la inserción de un hidrógeno disociado en el CO adsorbido dando lugar a la formación de la especie intermedia CHO (Ec. 4.43). En las siguientes etapas se produce la hidrogenación sucesiva de esta especie hasta obtener CH_4 (Ec. 4.44) y (Ec. 4.45). Por otro lado, el H_2O se forma mediante la reacción entre las especies de O y H adsorbidos (Ec. 4.47 y (Ec. 4.48). Por último, se produce la desorción de

los productos, CH₄ y H₂O, de los centros activos (Ec. 4.46 y (Ec. 4.49) obteniendo los productos de interés. Las etapas que determinan la velocidad de reacción (*rate determining step, rds*) son la inserción del primer H en la especie CO* (Ec. 4.43) y la formación de OH (Ec. 4.47) ya que se suponen como las etapas más lentas. Además, estas reacciones se suponen irreversibles. A lo largo de este trabajo se ha observado la presencia de CO en los gases resultantes (S_{CH₄}<100%), por lo que también se puede producir la desorción de la molécula de CO adsorbida (CO*) producida mediante la Ec. 4.42.

Para la resolución de este sistema de reacciones, se plantea el balance a los centros activos basados en este mecanismo se tiene como:

$$1 = \Theta_* + \Theta_{H^*} + \Theta_{CO^*} + \Theta_{O^*} + \Theta_{CHO^*} + \Theta_{CH^*} + \Theta_{CH_4^*} + \Theta_{OH^*} + \Theta_{H_2O^*} \quad (\text{Ec. 4.50})$$

A partir de las ecuaciones de (Ec. 4.41 a (Ec. 4.49, se obtienen las expresiones del recubrimiento de centros activos libres y los ocupados por las distintas especies:

$$\theta_{H^*} = \sqrt{K_{H_2} p_{H_2}} \theta_* \quad (\text{Ec. 4.51})$$

$$\theta_{CO^*} = \sqrt{\frac{k_2}{k_1} K_{CO_2}} \sqrt{p_{CO_2}} \theta_* \quad (\text{Ec. 4.52})$$

$$\theta_{O^*} = \sqrt{\frac{k_1}{k_2} K_{CO_2}} \sqrt{p_{CO_2}} \theta_* \quad (\text{Ec. 4.53})$$

$$\theta_{CHO^*} = \frac{K_{CH_4} k_1^{1/2} K_{CO_2}^{1/2}}{K_{CH_x} K_{H_2}^{3/2} K_{CHO} k_2^{1/2}} \frac{p_{CH_4} \sqrt{p_{CO_2}}}{p_{H_2}^{3/2}} \theta_* \quad (\text{Ec. 4.54})$$

$$\theta_{CH^*} = \frac{K_{CH_4} p_{CH_4}}{K_{CH_x} K_{H_2}^{3/2} p_{H_2}^{3/2}} \theta_* \quad (\text{Ec. 4.55})$$

$$\theta_{CH_4^*} = K_{CH_4} p_{CH_4} \theta_* \quad (\text{Ec. 4.56})$$

$$\theta_{OH^*} = \frac{K_{H_2O} p_{H_2O}}{K_{HOH} \sqrt{K_{H_2} p_{H_2}}} \theta_* \quad (\text{Ec. 4.57})$$

$$\theta_{H_2O^*} = K_{H_2O} p_{H_2O} \theta_* \quad (\text{Ec. 4.58})$$

Sustituyendo en el balance de centros activos se obtiene θ_* como:

$$\theta_* = \frac{1}{1 + \sqrt{K_{H_2} p_{H_2}} + \sqrt{p_{CO_2} K_{CO_2}} \left(\sqrt{\frac{k_2}{k_1}} + \sqrt{\frac{k_1}{k_2}} \right) + \frac{K_{CH_4} k_1^{1/2} K_{CO_2}^{1/2} p_{CH_4} \sqrt{p_{CO_2}}}{K_{CH_x} K_{H_2}^{3/2} K_{CHO} k_2^{1/2} p_{H_2}^{3/2}} + \frac{1}{K_{CH_x} K_{H_2}^{3/2} p_{H_2}^{3/2}} + K_{CH_4} p_{CH_4} + \frac{K_{H_2O} p_{H_2O}}{K_{HOH} \sqrt{K_{H_2} p_{H_2}}} + K_{H_2O} p_{H_2O}}$$
(Ec. 4.59)

Reagrupando constantes se llega a una expresión del tipo:

$$\theta_* = \frac{1}{1 + \sqrt{K_{H_2} p_{H_2}} + K_A \sqrt{p_{CO_2}} + K_B \frac{p_{CH_4} \sqrt{p_{CO_2}}}{p_{H_2}^{3/2}} + \frac{1}{K_C \frac{p_{CH_4}^{3/2}}{p_{H_2}^{3/2}} + K_{CH_4} p_{CH_4} + \frac{K_{H_2O} p_{H_2O}}{K_{HOH} \sqrt{K_{H_2} p_{H_2}}} + K_{H_2O} p_{H_2O}}$$
(Ec. 4.60)

donde

$$K_A = \sqrt{K_{CO_2}} \left(\sqrt{\frac{k_2}{k_1}} + \sqrt{\frac{k_1}{k_2}} \right)$$
(Ec. 4.61)

$$K_B = \frac{K_{CH_4} k_1^{1/2} K_{CO_2}^{1/2}}{K_{CH_x} K_{H_2}^{3/2} K_{CHO} k_2^{1/2}}$$
(Ec. 4.62)

$$K_C = \frac{K_{CH_4}}{K_{CH_x} K_{H_2}^{3/2}}$$
(Ec. 4.63)

$$K_D = \frac{K_{H_2O}}{K_{HOH}}$$
(Ec. 4.64)

Considerando el equilibrio termodinámico y sustituyendo en ella las ecuaciones anteriores, las ecuaciones de velocidad deducida del Modelo 1 resulta en:

$$(r_1) = \frac{k_1 \cdot \left(p_{CO_2}^{a_1} \cdot p_{H_2}^{b_1} - \frac{p_{CO}^c \cdot p_{H_2O}^d}{K_{1,eq}} \right)}{DEN}$$
(Ec. 4.65)

$$(r_2) = \frac{k_2 \cdot (p_{CO}^{a_2} \cdot p_{H_2}^{b_2})}{DEN}$$
(Ec. 4.66)

$$(r_3) = \frac{k_3 \cdot (p_{CO_2}^{a_3} \cdot p_{H_2}^{b_3})}{DEN} \quad (\text{Ec. 4.67})$$

$$DEN = \left(\begin{aligned} &1 + (K_{H_2} p_{H_2})^{h_1} + K_A \sqrt{p_{CO_2}} + K_B \frac{p_{CH_4} \sqrt{p_{CO_2}}}{P_{H_2}^{3/2}} \\ &+ K_C \frac{p_{CH_4}}{P_{H_2}^{3/2}} + K_{CH_4} p_{CH_4} + \frac{K_D p_{H_2O}}{(K_{H_2} p_{H_2})^{h_2}} + K_{H_2O} p_{H_2O} \end{aligned} \right)^m \quad (\text{Ec. 4.68})$$

El denominador DEN, además de las presiones parciales de cada especie, está en función de las constantes de adsorción y del equilibrio de las reacciones propuestas. Por otro lado, se expresa de manera general los exponentes h_1 , h_2 y m para su ajuste. Los valores que pueden tomar los exponentes se ha acotado a 0 ó $1/2$ en el caso de h , es decir, si el término no influye en la ecuación h es 0, en caso contrario toma el valor obtenido en el ajuste matemático ($h=1/2$, (Ec. 4.60). Por su parte, la variable m puede tomar valores de 1 o 2 si en la reacción interviene 1 o 2 centros activos. Como se observa, si no se tiene en cuenta la adsorción de los reactivos ($K_i=0$, es decir, $DEN=1$), las velocidades de reacción se simplifican a un modelo potencial.

Por otro lado, en la resolución del Modelo 2, de dos tipos de centros activos, descrito en el Anexo 2, resulta en una variación del parámetro DEN que presenta una ecuación del tipo:

$$DEN = \left(\begin{aligned} &1 + \frac{K_{CO_2} p_{CO_2}}{k_1 k_2} (k_1^2 + k_2^2) + \frac{K_{CH_4} p_{CH_4} k_1^{1/2} K_{CO_2}^{1/2} p_{CO_2}^{1/2}}{K_{CH_5} K_{H_2}^{3/2} p_{H_2}^{3/2} K_{COH} k_2^{1/2}} + \\ &+ \frac{K_{CH_4} p_{CH_4}}{K_{CH_5} K_{H_2}^{3/2} p_{H_2}^{3/2}} + K_{CH_4} p_{CH_4} + \frac{K_{H_2O} p_{H_2O}}{K_{HOH} \sqrt{K_{H_2} p_{H_2}}} \end{aligned} \right) \cdot (1 + \sqrt{K_{H_2} p_{H_2}}) \quad (\text{Ec. 4.69})$$

Reagrupando constantes y expresando los exponentes de manera general, se tiene que:

$$DEN = \left(\begin{aligned} &1 + K_A p_{CO_2} + K_B \frac{p_{CH_4} p_{CO_2}^{1/2}}{P_{H_2}^{3/2}} + K_C \frac{p_{CH_4}}{P_{H_2}^{3/2}} \\ &+ K_{CH_4} p_{CH_4} + K_D \frac{p_{H_2O}}{(K_{H_2} p_{H_2})^{h_2}} \end{aligned} \right) \cdot (1 + (K_{H_2} p_{H_2})^{h_1}) \quad (\text{Ec. 4.70})$$

donde

$$K_A = \frac{K_{CO_2}}{k_1 k_2} (k_1^2 + k_2^2) \quad (\text{Ec. 4.71})$$

$$K_B = \frac{K_{CH_4} k_1^{1/2} K_{CO_2}^{1/2}}{K_{CH_3} K_{H_2}^{3/2} K_{COH} k_2^{1/2}} \quad (\text{Ec. 4.72})$$

$$K_C = \frac{K_{CH_4}}{K_{CH_3} K_{H_2}^{3/2}} \quad (\text{Ec. 4.73})$$

$$K_D = \frac{K_{H_2O}}{K_{HOH}} \quad (\text{Ec. 4.74})$$

Al mismo tiempo, las constantes varían en función de la temperatura siguiendo la ecuación de Arrhenius (Ec. 4.69) en el caso de las constantes cinéticas y la ecuación de Van't Hoff (Ec. 4.70) en el caso de las constantes de adsorción:

$$k_j = k_{j,0} \cdot \exp(-E_{A,j}/RT) \quad (\text{Ec. 4.75})$$

$$K_i = K_{i,0} \cdot \exp(\Delta H_i/RT) \quad (\text{Ec. 4.76})$$

donde $k_{j,0}$ y $E_{A,j}$ son el factor pre-exponencial y la energía de activación de la reacción j , respectivamente, correspondientes a las constantes cinéticas. En el caso de las constantes de adsorción (K_i), $K_{i,0}$ y ΔH_i son el factor pre-exponencial de la especie i y la entalpía de adsorción.

4.6.2.2 Aplicación de los modelos cinéticos desarrollados. Cálculo de los parámetros.

El ajuste de los datos experimentales mostrados en el apartado 4.6.1 se ha realizado mediante el método de regresión no-lineal multivariable de las ecuaciones de (Ec. 4.35) a (Ec. 4.39) en las que la velocidad de reacción se expresa según los modelos cinéticos descritos en el apartado anterior. La integración numérica de las ecuaciones diferenciales se resolvió según el método de valor inicial de Dormand-Pierce, una variante del método Runge-Kutta de orden 5, implementado en Matlab ®. Los valores iniciales corresponden a los caudales molares de cada especie en la alimentación para cada experimento (con CO₂ o H₂ constante se varía la relación H₂/CO₂ entre 2 y 5,5, resto N₂ hasta alcanzar un flujo total de 700 mL/min, detalles en Capítulo 2 apartado 2.3.1.3). Con estos valores, se resuelven las ecuaciones diferenciales para obtener el flujo molar de cada especie a la salida del reactor. Después, conocidos los flujos molares de cada especie (F_i) se calcula el flujo total (F_T , (Ec. 4.76) y su fracción molar (y_i , (Ec. 4.77).

$$F_T = F_{CO_2} + F_{H_2} + F_{CO} + F_{CH_4} + F_{H_2O} + F_{N_2,in} = \sum F_i + F_{N_2,in} \quad (\text{Ec. 4.77})$$

$$y_i = \frac{F_i}{F_T} = \frac{F_i}{\sum F_i + F_{N_2,in}} \quad (\text{Ec. 4.78})$$

El ajuste de los datos experimentales se lleva a cabo mediante la minimización de la función objetivo (*F.O.*) definida a continuación:

$$F.O. = SQR = \sum_j \sum_i \left(\frac{F_{j,i}^{exp} - F_{j,i}^{cal}}{\overline{F_i^{exp}}} \right)^2 \quad (\text{Ec. 4.79})$$

donde *j* corresponde a cada uno de los experimentos. Además, $\overline{F_i^{exp}}$ es el valor medio de las fracciones molares experimentales de cada especie.

A partir de los flujos molares la conversión, selectividad y rendimiento se calculan mediante las siguientes expresiones:

$$X_{CO_2} = \frac{F_{CO_2,in} - F_{CO_2}}{F_{CO_2,in}} \quad (\text{Ec. 4.80})$$

$$S_{CH_4} = \frac{F_{CH_4}}{F_{CO_2,in} - F_{CO_2}} \quad (\text{Ec. 4.81})$$

$$Y_{CH_4} = X_{CO_2} \cdot S_{CH_4} = \frac{F_{CH_4}}{F_{CO_2,in}} \quad (\text{Ec. 4.82})$$

Los primeros ajustes realizados, mostraron que la constante cinética de hidrogenación de CO₂ (*k*₃) es muy pequeña en comparación *k*₁ y *k*₃. Esto indica que la formación de CH₄ se produce mayoritariamente mediante las reacciones en serie 1 y 2 (RWGS + Hidrogenación de CO). También se obtuvo en todos los casos un valor de la constante de adsorción del CH₄ muy bajo en comparación con el resto de especies adsorbidas. Por tanto, las ecuaciones (Ec. 4.68) y (Ec. 4.69) obtenidas para los denominados Modelos 1 y 2 pueden simplificarse obteniéndose las siguientes expresiones:

$$DEN = \left(1 + (K_{H_2} P_{H_2})^{h_1} + K_A \sqrt{P_{CO_2}} + \frac{K_D P_{H_2O}}{(K_{H_2} P_{H_2})^{h_2}} + K_{H_2O} P_{H_2O} \right)^m \quad (\text{Ec. 4.83})$$

$$DEN = \left(1 + K_A P_{CO_2} + K_D \frac{P_{H_2O}}{(K_{H_2} P_{H_2})^{h_2}} \right) \cdot \left(1 + (K_{H_2} P_{H_2})^{h_1} \right) \quad (\text{Ec. 4.84})$$

En la Tabla 4.41 se muestran los valores obtenidos de los ajustes realizados con cada modelo así como los valores de SQR obtenidos.

Tabla 4.39.- Valores de los parámetros cinéticos obtenidos con cada modelo (Ecs. 4.83 y 4.84).

<i>Parámetro</i>		<i>Modelo 1</i>	<i>Modelo 2</i>
k_1	$k_{1,0}$	71,78	42,39
	$E_{A,1}$	11,19	247,54
k_2	$k_{2,0}$	572,05	22,84
	$E_{A,2}$	3,70	255,39
	a_1	1	1
	b_1	1,5	1,5
	c	3	1
	d	4	2
	a_2	1	0,5
	b_2	1,5	1
K_{H_2}	$K_{H_2,0}$	0,0236	0,60
	$\Delta H_{ads,H_2}$	-4.3083	-0,58
K_A	$K_{A,0}$	0,0008	0,031
	$\Delta H_{ads,A}$	-7.5696	-0,04
K_D	$K_{D,0}$	0,0006	164,20
	$\Delta H_{ads,D}$	0,0029	222,54
K_{H_2O}	$K_{H_2O,0}$	58,5128	-
	$\Delta H_{ads,H_2O}$	2,4408	-
	h_1	0,5	0,5
	h_2	0,5	0,5
	m	2	-
	SQR	45,70	37,28

Como se observa, con el Modelo 2 de dos tipos de centros activos se obtiene un mejor ajuste ya que muestra un valor de SQR menor (37,28). Por otro lado, ambos modelos muestran unos valores de h_1 y h_2 de 0,5 y 0,5 lo que coincide con los exponentes deducidos de los modelos 1 y 2 (Ec. 4.60) y (Ec. 4.69). Finalmente comentar que el coeficiente de variación de cada parámetro esta por debajo del 15% en todos los casos.

Por otra parte y con objeto de conocer la capacidad real de predicción de cada modelo, con los valores de los parámetros mostrados en la anterior tabla se ha calculado la conversión, selectividad y rendimiento a CH_4 a temperaturas entre 250 y 500 °C y se han comparado con los datos experimentales obtenidos en condiciones de alimentación de H_2 de 400 mL/min y R con valor de 4 mostrados en la Figura 4.81, Figura 4.82 y Figura 4.83, respectivamente. En la Figura 4.93 se representa la comparación de datos teóricos con los experimentales en el intervalo de 250 a 500 °C para cada uno de los modelos observándose que el Modelo 1 predice mejor las tendencias observada que el Modelo 2.

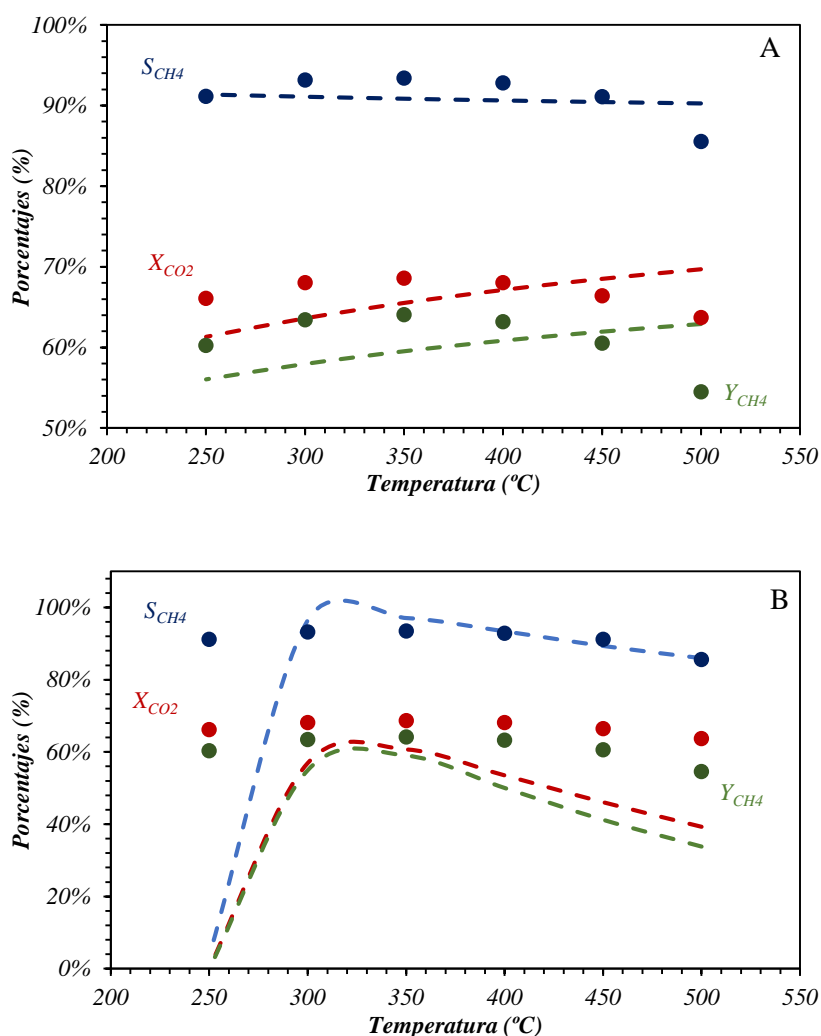


Figura 4.93.- Predicción de la conversión, selectividad y rendimiento. Modelo 1 (A) y Modelo 2 (B). Temperatura de reacción: 250 a 500 °C; $F_{\text{H}_2,0}=400$ mL/min y $F_{\text{CO}_2,0}=100$ mL/min.

En definitiva, aunque el ajuste obtenido con el Modelo 2 era mejor que con el Modelo 1, dada la mejor capacidad de predicción de los resultados fuera del intervalo de experimentos utilizados en el ajuste, se ha elegido el Modelo 1 que asume la adsorción competitiva de todos los reactivos

en los centros metálicos del Ni.

En la Figura 4.94 se muestran los resultados obtenidos mediante el ajuste en un caso. Concretamente, se muestran los flujos molares de cada especie obtenidos experimentalmente (puntos) y los obtenidos mediante el ajuste (líneas discontinuas) con un flujo constante de H₂ en la alimentación de 400mL/min variando R entre 2 y 5,5 (W/F_{CO2} entre 11,2 y 30,8 mg·min/mol, respectivamente).

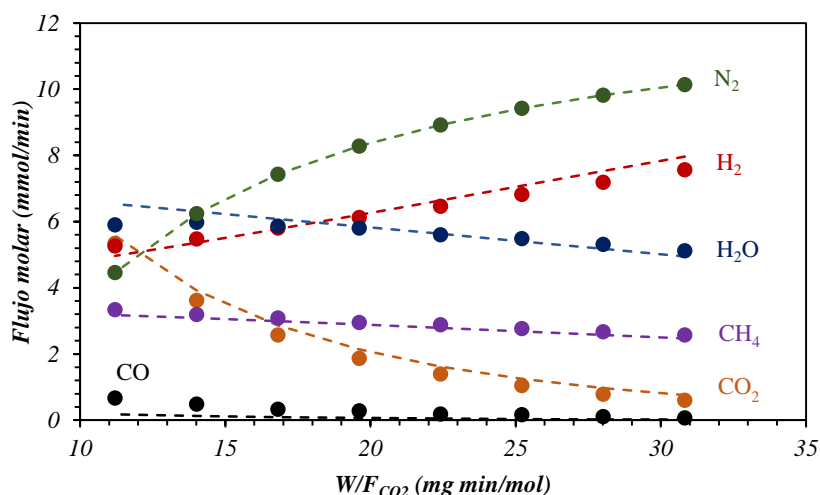


Figura 4.94.- Comparación de los flujos molares de cada especie obtenidos a la salida del reactor (experimentales) de la reacción de hidrogenación de CO₂ con el catalizador NiMgCe/CDC con un 3,5% Ni sintetizado a 600 °C y los flujos obtenidos del ajuste. Resultados obtenidos con el flujo constante de H₂ de 400 mL/min. Influencia de R.

Por otro lado, los valores obtenidos con el Modelo 1 de los parámetros ajustados indican que la reacción involucra dos centros activos del mismo tipo ($m=2$). Además, se observa que $K_{H_2O,0}$ es mucho mayor que la $K_{A,0}$ y $K_{D,0}$ por lo que $K_{H_2O} \ll K_A$ y K_D lo que indica que la adsorción de los reactivos no depende de la presión parcial de CO₂. Por tanto, sustituyendo los valores obtenidos mediante la simulación y simplificando la ecuación (Ec. 4.91), la ecuación de la velocidad de reacción se expresa como:

$$(r_1) = \frac{k_1 \cdot \left(p_{CO_2} \cdot p_{H_2}^{1.5} - \frac{p_{CO}^3 \cdot p_{H_2O}^4}{K_{1,eq}} \right)}{DEN} \quad (\text{Ec. 4.85})$$

$$(r_2) = \frac{k_2 \cdot (p_{CO} \cdot p_{H_2}^{1.5})}{DEN} \quad (\text{Ec. 4.86})$$

$$(r_3) = \frac{k_1 \cdot \left(p_{CO_2} \cdot p_{H_2}^{1,5} - \frac{p_{CO}^3 \cdot p_{H_2O}^4}{K_{1,eq}} \right) + k_2 \cdot (p_{CO} \cdot p_{H_2}^{1,5})}{DEN} \quad (\text{Ec. 4.87})$$

$$DEN = \left(1 + \sqrt{K_{H_2} p_{H_2}} + K_{H_2O} p_{H_2O} \right)^2 \quad (\text{Ec. 4.88})$$

Los valores de las constantes cinéticas y de adsorción a cada temperatura se calculan a partir de los valores de la Tabla 4.1.

Finalmente, ha de señalarse que, aunque los resultados obtenidos están en concordancia con los datos bibliográficos [27], la elucidación definitiva del mecanismo de reacción requiere de medidas adicionales, obtenidas por ejemplo con técnicas espectroscópicas “in-situ” u “operando”, que puedan aportar datos adicionales sobre las especies realmente involucradas durante la reacción y la naturaleza de los centros activos del catalizador.

4.7 Referencias

- [1] J. M. Smith, H. C. Van Ness y M. M. Abbott, *Introduction to Chemical Engineering Thermodynamics*, Asia: McGraw-Hill, 2005.
- [2] J. Barrientos, M. Lualdi, R. Suárez París, V. Montes, M. Boutonnet y S. Järås, «CO methanation over TiO₂-supported nickel catalysts: A carbon formation study,» *Applied Catalysis A: General*, vol. 502, pp. 276-286, 2015.
- [3] N. Bette, J. Thielemann, M. Schreiner y F. Mertens, «Methanation of CO₂ over a (Mg,Al)O_x Supported Nickel Catalyst Derived from a (Ni,Mg,Al)-Hydrotalcite-like Precursor,» *ChemCatChem Communications*, vol. 8, pp. 1-5, 2016.
- [4] L. Atzori, M. Cutrufello, D. Meloni, C. Cannas, D. Gazzoli, R. Monaci, M. Sini y E. Rombi, «Highly active NiO-CeO₂ catalysts for synthetic natural gas production by CO₂ methanation,» *Catalysis Today*, vol. 299, pp. 183-192, 2018.
- [5] D.-B. Xiong, W. Yi, L. Wu, C. Guo, W. Zhang y D. Zhang, «Germanium-dioxide periodic nanostructure from inverse replication of butterfly wings,» *Materials Letters*, vol. 227, pp. 55-57, 2018.
- [6] S. Lowell, J. E. Shields, M. Thomas y M. Thommes, *Characterization of Porous Solids and Powders: Surface Area, Pore Size and Density*, Springer, Dorchecht, 2006.
- [7] R. Moliner, Y. Echegoyen, I. Suelves, M. Lázaro y J. Palacios, «Ni-Mg and Ni-Cu-Mg catalysts for simultaneous production of hydrogen and carbon nanofibers: The effect of calcination temperature,» *International Journal of Hydrogen Energy*, vol. 33, pp. 1719-1728, 2008.
- [8] A. Sinha y K. Suzuki, «Preparation and Characterization of Novel Mesoporous Ceria-Titania,» *The Journal of Physical Chemistry B*, vol. 109, pp. 1708-1714, 2005.
- [9] F. Hu, S. Tong, K. Lu, C.-M. Chen, F.-Y. Su, J. Zhou, Z.-H. Lu, X. Wang, G. Feng y R. Zhang, «Reduced graphene oxide supported Ni-Ce catalysts for CO₂ methanation: The support and ceria promotion effects,» *Journal of CO₂ Utilization*, vol. 34, pp. 676-687,

2019.

- [10] D. Serrano, J. Botas, J. Fierro, R. Guil-López, P. Pizarro y G. Gómez, «Hydrogen production by methane decomposition: Origin of the catalytic activity of carbon materials,» *Fuel*, vol. 89, p. 1241–1248, 2010.
- [11] W. Chen, K. Li, M. Xia, Y. Chen, H. Yang, Z. Chen, X. Chen y H. Chen, «Influence of NH₃ concentration on biomass nitrogen-enriched pyrolysis,» vol. 263, pp. 350-357, 2018.
- [12] T. A. Le, M. S. Kim, S. H. Lee, T. W. Kim y E. D. Park, «CO and CO₂ methanation over supported Ni catalysts,» *Catalysis Today*, Vols. %1 de %2293-294, pp. 89-96, 2017.
- [13] P. Frontera, A. Macario, M. Ferraro y P. Antonucci , «Supported Catalysts for CO₂ Methanation: A Review,» *Catalysis*, pp. 59-88, 2017.
- [14] J. Hoekstra, M. Versluijs-Helder, E. J. Vlietstra, J. W. Geus y L. W. Jenneskens, «Carbon-Supported Base Metal Nanoparticles: Cellulose at work,» *ChemSubChem Communications*, vol. 8, pp. 985-989, 2015.
- [15] D. Saha, S. E. Van Bramer, G. Orkoulas, H.-C. Ho, J. Chen y D. K. Henley, «CO₂ capture in lignin-derived and nitrogen-doped hierarchical porous carbons,» *Carbon*, vol. 121, pp. 257-266, 2017.
- [16] J. Lahaye, G. Nansé, A. Bagreev y V. Strelko, «Porous structure and surface chemistry of nitrogen containing carbons from polymers,» *Carbon*, vol. 37, pp. 585-590, 1999.
- [17] C. Wang, P. Zhai, Z. Zhsng, Y. Zhou, J. Zhang, H. Zhang, Z. Shi, R. P. Han, F. Huang y D. Ma, «Nickel catalyst stabilization via graphene encapsulation for enhanced methanation reaction,» *Journal of Catalysis*, vol. 334, p. 42–51, 2016.
- [18] S. Wakeland, R. Martinez, J. K. Grey y C. C. Luhrs, «Production of graphene from graphite oxide using urea as expansion–reduction agent,» *Carbon*, vol. 48, p. 3463–3470, 2010.
- [19] Y. Zheng, Z. Zhang y C. Li, «A comparison of graphitic carbon nitrides synthesized from different precursors through pyrolysis,» *Journal of Photochemistry and*

Photobiology A: Chemistry, vol. 332, p. 32–44, 2017.

- [20] M. Seredych, D. Hulicova-Jurcakova, G. Q. Lu y T. J. Bandosz, «Surface functional groups of carbons and the effects of their chemical character, density and accessibility to ions on electrochemical performance,» *Carbon*, vol. 46, p. 1475–1488, 2008.
- [21] W. Chen, Y. Chen, H. Yang, K. Li, X. Chen y H. Chen, «Investigation on biomass nitrogen-enriched pyrolysis: Influence of temperature,» *Bioresource Technology*, vol. 249, p. 247–253, 2018.
- [22] M. D. Argyle y C. H. Bartholomew, «Heterogeneous Catalyst Deactivation and Regeneration: A Review,» *Catalysts*, vol. 5, pp. 145-269, 2015.
- [23] X. Ma, L. Li, Z. Zeng, R. Chen, C. Wang, K. Zhou y H. Li, «Experimental and theoretical demonstration of the relative effects of Odoping and N-doping in porous carbons for CO₂ capture,» *Applied Surface Science*, vol. 481, pp. 1139-1147, 2019.
- [24] G. D. Weatherbee y C. H. Bartholomew, «Hydrogenation of CO₂ on Group VIII Metals,» *Journal of Catalysis*, vol. 77, pp. 460-472, 1982.
- [25] J. Xu y G. F. Froment, «Methane Steam Reforming, Methanation and Water-Gas Shift: I. Intrinsic Kinetics,» *AIChE Journal*, vol. 35, 1989.
- [26] S. M. Lee, Y. H. Lee, D. H. Moon, J. Y. Ahn, D. D. Nguyen, S. W. Chang y S. S. Kim, «Reaction Mechanism and Catalytic Impact of Ni/CeO_{2-x} Catalyst for Low-Temperature CO₂ Methanation,» *Industrial & Engineering Chemistry Research*, vol. 58, p. 8656–8662, 2019.
- [27] F. Koschany, D. Schlereth y O. Hinrichsen, «On the kinetics of the methanation of carbon dioxide oncoprecipitated NiAl(O)_x,» *Applied Catalysis B: Environmental*, vol. 181, pp. 504-516, 2016.
- [28] Y. Yu, Y. M. Chan, Z. Bian, F. Song, J. Wang, Q. Zhong y S. Kawi, «Enhanced performance and selectivity of CO₂ methanation over g-C₃N₄ assisted synthesis of NieCeO₂ catalyst: Kinetics and DRIFTS studies,» *International Journal of Hydrogen Energy*, vol. 43, pp. 15191-15204, 2018.

- [29] Y. Yan, Y. Dai, H. He, Y. Yu y Y. Yang, «A novel W-doped Ni-Mg mixed oxide catalyst for CO₂ methanation,» *Applied Catalysis B: Environmental*, vol. 196, pp. 108-116, 2016.
- [30] A. C. Ferrari y D. M. Basko, «Raman spectroscopy as a versatile tool for studying the properties of graphene.,» *Nature Nanotechnology*, vol. 8, pp. 235-246, 2013.
- [31] L. M. Malard, M. A. Pimenta, G. Dresselhaus y M. S. Dresselhaus, «Raman spectroscopy in graphene,» *Physics Reports*, vol. 473, pp. 51-87, 2009.
- [32] M. Figueras, I. J. Villar-Garcia, F. Viñes, C. Sousa, V. A. de la Peña O'Shea y F. Illas, «Correcting Flaws in the Assignment of Nitrogen Chemical Environments in N-Doped Graphene,» *The Journal Physical Chemistry C*, vol. 123, pp. 11319-11327, 2019.
- [33] S. Rönsch, J. Schneider, S. Matthischke, M. Schlüter, M. Götz, J. Lefebvre, P. Prabhakaran y S. Bajohr, «Review on methanation – From fundamentals to current projects,» *Fuel*, vol. 166, pp. 279-296, 2016.

CAPÍTULO 5. RESUMEN Y CONCLUSIONES

Tabla de contenido

5	CAPÍTULO 5. RESUMEN Y CONCLUSIONES.....	264
5.1	Resumen.....	265
5.2	Conclusiones.....	267

5.1 Resumen.

Este trabajo, presentado como memoria de Tesis Doctoral, se ha realizado en el Departamento de Ingeniería Química y Tecnologías del Medio Ambiente, dentro del Grupo de Investigación de Catálisis, Separaciones Moleculares e Ingeniería de Reactores (CREG), el cual es parte del Instituto de Nanociencia de Aragón (INA) de la Universidad de Zaragoza.

El aumento de la demanda energética y las emisiones de CO₂ hace necesaria la búsqueda de nuevas fuentes de energía de origen renovable y su utilización de manera eficiente. Una vía para solucionar ambos problemas es la valorización del CO₂ para la producción de combustibles, ya que, por ejemplo, de esta manera se puede almacenar en forma química el hidrógeno producido en la electrólisis del agua y utilizar estos combustibles cuando la demanda de los mismos lo requiera. En esta línea, la hidrogenación de CO₂ para la producción de metano presenta algunas ventajas. Es una reacción termodinámicamente favorecida a bajas temperaturas y por ello se puede llevar a cabo en condiciones suaves de operación. Por otra parte, la utilización de biomasa lignocelulósica como materia prima de carácter renovable está tomando un gran impulso en el desarrollo del concepto de Biorefinería. Por tanto, además de utilizar la biomasa para obtener energía en forma de combustibles líquidos y/o gaseosos, su aplicación para la síntesis de compuestos químicos está tomando un gran impulso en los últimos años.

Uno de los procesos de transformación a los que se puede someter la biomasa es la mineralización biomórfica (descomposición térmica en atmósfera reductora o inerte), cuyo producto es un sólido denominado carbón biomórfico. Este material presenta unas excelentes propiedades texturales y químicas para su aplicación como soporte en catalizadores. En esta Tesis Doctoral, mediante esta técnica se han desarrollado catalizadores de Ni modificados con Mg y/o Ce, soportados sobre carbón biomórfico, para obtener CH₄ mediante la reacción de hidrogenación de CO₂.

En este contexto, mediante mineralización biomórfica, en este trabajo se han preparado distintos materiales carbonosos a partir de distintas materias prima de partida (celulosa, quitosano y lignina), los cuales sirven de soporte catalítico. En la preparación de estos materiales se ha estudiado el efecto de las variables de operación. Para seleccionar la materia prima y las condiciones de síntesis adecuadas para su aplicación como soporte, se realizó una caracterización físico-química de los materiales obtenidos: i) Termogravimetría en atmósfera oxidante (TGA-Aire), ii) Isoterma de adsorción de N₂, iii) Isoterma de adsorción de CO₂, iv) Difracción de rayos X (XRD), v) Espectroscopía Raman, vi) Espectroscopía fotoelectrónica de rayos X (XPS), vii) Microscopía electrónica de barrido (SEM-EDX) y viii) Microscopía de transmisión de electrones (TEM).

Tras la elección de celulosa como material de partida más conveniente, la etapa de descomposición térmica se ha llevado a cabo en un sistema termogravimétrico. Esto ha permitido el seguimiento del peso de la muestra, y por tanto de la velocidad de descomposición, en tiempo real. Se han obtenido resultados variando la atmósfera de síntesis (relación H_2/N_2) y la velocidad de calentamiento. Para el análisis de los resultados obtenidos, se han desarrollado distintos modelos cinéticos considerando que la descomposición de la celulosa ocurre a través de una serie de reacciones en serie o en paralelo. El ajuste de los modelos cinéticos a los datos de peso-temperatura-tiempo se ha realizado mediante regresión no lineal multivariable, utilizando como función objetivo a maximizar el parámetro estadístico *CSM* (*Criterio de Selección de Modelos*).

En cuanto al estudio y desarrollo de los catalizadores, éstos se han preparado mediante impregnación de celulosa con los precursores metálicos (Ni, Mg, Ce) y su posterior mineralización biomórfica. De esta manera, se han obtenido catalizadores de Ni soportados sobre carbón derivado de celulosa (CDC). Tomando como referencia y base de partida el catalizador de Ni/CDC, se ha estudiado la influencia de la adición de metales promotores como Mg o Ce. También, se ha estudiado la influencia de las variables de síntesis en el catalizador NiMg/CDC, variando la carga metálica, la temperatura de síntesis y la adición de urea. Por último, con el catalizador NiMgCe/CDC, se ha estudiado la influencia de la temperatura de síntesis (500 °C, 600 °C y 700 °C) y se ha realizado un estudio y modelado cinético completo.

Previo al estudio cinético y catalítico, se ha realizado el análisis del equilibrio termodinámico hasta temperaturas de 500 °C. En este estudio se han considerado las reacciones de metanación de CO y CO₂ y la reacción de “Reverse Water Gas Shift (RWGS)”. Los resultados obtenidos de este apartado han permitido seleccionar las condiciones de operación más favorables para discriminar la actividad y selectividad de los distintos catalizadores preparados.

Los ensayos de metanación de CO₂ se han llevado a cabo en un reactor de lecho fijo operando a presión atmosférica y elevada velocidad espacial (ca. 74.000 h⁻¹), con objeto de obtener datos de la actividad y selectividad intrínsecas de cada catalizador estudiado, evitando el posible efecto de “exceso de lecho catalítico”.

Para todos los catalizadores sintetizados se ha estudiado la influencia de la temperatura de reacción manteniendo una relación estequiométrica de $H_2/CO_2=4/1$ en la alimentación.

En todos los casos, los catalizadores han sido caracterizados para tratar de establecer la relación entre la actividad y las propiedades texturales y superficiales.

Dado que el catalizador NiMgCe/CDC ha resultado ser el más activo, selectivo y estable, se ha elegido para realizar un estudio y modelado cinético de la reacción. A partir los resultados

experimentales obtenidos a distintas temperaturas de reacción y con diferentes composiciones de la alimentación, se han desarrollado distintos modelos cinéticos de tipo Langmuir-Hinshelwood-Hougen-Watson (LHHW) considerando la presencia de uno o varios tipos de centros activos de distinta naturaleza (metálica y básicos/reducibles). La selección y discriminación de modelos se ha realizado también mediante regresión no-lineal multivariable.

5.2 Conclusiones.

El objetivo principal de este trabajo ha sido el desarrollo de nuevos catalizadores de Ni soportados en carbón biomórfico para maximizar el rendimiento a metano obtenido mediante la reacción de hidrogenación de CO₂. De los resultados mostrados a lo largo de esta memoria se extraen las siguientes conclusiones:

Mediante la técnica de mineralización biomórfica, la cual consiste en la descomposición de material lignocelulósico en atmósfera reductora o inerte, se han obtenido materiales carbonosos y catalizadores soportados sobre carbón derivado de celulosa con propiedades texturales y superficiales adecuadas.

El material carbonoso obtenido a partir de celulosa (CDC) muestra una elevada área superficial (del orden de 500 m²/g) y volumen de poro (0,22 cm³/g), con un elevado porcentaje de microporos, superior al 83%, en todos los casos. Al aumentar la temperatura de síntesis, aumentan el área superficial, el volumen total de poro y el porcentaje de mesoporos (i.e. disminuye el % de microporos). Esto es consecuencia de la mayor apertura de los poros generada por una descomposición más intensa del material de partida.

Los resultados de espectroscopía Raman y XRD indican que están formados por una estructura carbonosa de carácter amorfo con gran cantidad de defectos estructurales. No obstante, un aumento de la temperatura favorece la formación de estructuras menos amorfas, con una menor cantidad de defectos estructurales y por tanto un mayor carácter grafítico.

Los materiales carbonosos dopados con nitrógeno proveniente de la descomposición de urea muestran una estructura más cristalina debido a la probable formación de nitruro de carbono grafítico (g-C₃N₄). La presencia de N en la estructura introduce vacantes electrónicas que producen un aumento de la cantidad de defectos estructurales con respecto al material carbonoso sin dopar. Los resultados obtenidos del análisis superficial (XPS) confirman la presencia de N, la cual disminuye con un aumento de la temperatura de síntesis. Esto es debido a que un aumento de la temperatura disminuye los grupos oxigenados disponibles para reaccionar con los grupos nitrogenados provenientes de la urea, por lo que el porcentaje de N en el material final disminuye.

El N obtenido es principalmente de tipo pirrólico y piridínico aunque ambos evolucionan a N-cuaternario con un aumento de la temperatura de síntesis.

La descomposición térmica de celulosa en diferentes atmósferas de reacción (%H₂), puede explicarse asumiendo tanto un proceso de múltiples reacciones en serie, como en paralelo. De los ajustes de ambos modelos a los datos experimentales se concluye que, en este caso, el modelo de reacciones de descomposición en serie es el más adecuado, el cual asume la despolimerización de la celulosa en dos etapas sucesivas para la obtención sucesiva de productos de menor peso molecular. La primera etapa, mucho más rápida, tiene una energía de activación aparente de 156 kJ/mol y la segunda (etapa lenta) de 110 kJ/mol. El modelo permite estimar el rendimiento a gases y a sólidos en cada etapa y por tanto el rendimiento final a carbón biomórfico.

La presencia de H₂ en la alimentación favorece las reacciones de hidrodeoxigenación, observándose la presencia de un óptimo, en torno al 50% de H₂, en cuanto a la conversión de celulosa, y al mayor carácter gráfico del carbón biomórfico que se forma, tal como indican los resultados de adsorción de N₂, de CO₂ y XRD.

En cuanto a los catalizadores sintetizados para la reacción de metanación de CO₂, el método de síntesis biomórfica utilizado permite preparar catalizadores multi-metálicos en los que las nanopartículas de Ni, óxido de Mg y/o óxido de Ce están dispersas de forma homogénea sobre toda la superficie del soporte carbonoso.

La adición de Mg y/o Ce al catalizador mejora sustancialmente la actividad y selectividad, obteniéndose catalizadores de Ni-Mg y Ni-Ce activos a partir de 200 °C, mientras que con el catalizador monometálico de Ni no se obtienen conversiones de CO₂ significativas hasta alcanzar 400 °C.

Además de la composición del catalizador (relación Ni/Me, Me=Mg, Ce), la variable más importante en la preparación del mismo es la temperatura final de descomposición. Así, se ha obtenido que a 600 °C, los catalizadores son los más activos, selectivos a metano y estables a lo largo del tiempo de reacción.

A temperaturas de síntesis inferiores, e.g. 500 °C, se obtienen catalizadores con menores tamaños de partícula, inferiores a 10 nm de tamaño medio, pero mucho menos activos. Esta menor actividad puede ser atribuida a que, en estas condiciones de preparación, y tal como indican los resultados de adsorción de N₂ y de CO₂, el soporte carbonoso no queda totalmente desarrollado, presentado un porcentaje de microporos muy elevado (ca. 80%), lo que origina severas restricciones difusionales y por tanto menor actividad observada.

Por el contrario, a elevadas temperaturas de síntesis, i.e. 700 °C, aunque la textura del soporte queda totalmente desarrollada, la fase activa metálica sufre un severo proceso de sinterización en esta etapa, obteniéndose catalizadores con una dispersión mucho menor y por tanto una menor actividad catalítica. Estos resultados quedan corroborados por las observaciones de SEM, TEM y XRD.

Una vez seleccionada 600 °C como la temperatura óptima de síntesis, se ha obtenido que la sustitución total o parcial del Mg por Ce resulta beneficiosa en cuanto mejora de la actividad y selectividad a CH₄. Así, el catalizador de NiMgCe/CDC resulta el más estable, en un ensayo de 8 horas, siendo además al más activo y más selectivo de los estudiados en esta tesis doctoral.

La presencia de Ce en el catalizador, mejora la dispersión y la estabilidad de las partículas metálicas, tal como indican los resultados de TEM y XRD. Por otra parte, el aumento de la actividad y selectividad de éstos catalizadores puede atribuirse a que el óxido de Ce parcialmente reducido, en íntimo contacto con el MgO y el Ni, mejora la activación del CO₂ mediante un aumento de la capacidad de adsorción y de disociación del mismo.

La adición de urea durante la preparación del catalizador de NiMg para la obtención de la muestra de NiMg/CDC-N también mejora las prestaciones del mismo, mejorando la actividad y selectividad, y manteniendo la estabilidad a lo largo del tiempo. Esta mejora puede atribuirse a la modificación electrónica que induce la presencia de los distintos grupos funcionales de N (principalmente pirrólicos y piridínicos) en el soporte de carbón, que pueden modificar las propiedades de adsorción y de activación de CO₂ y del H₂ sobre las partículas de Ni-MgO.

Sin embargo, el principal efecto beneficioso de la adición de N a soporte se observa en un notable aumento de la productividad del mismo, expresada en mmol de CH₄/g.Ni.min. Dado el menor grado de descomposición de la celulosa en presencia de la urea, el porcentaje de Ni en el catalizador NiMg/CDC-N es inferior al caso del catalizador de NiMg/CDC (14 % frente al 39%). Lo cual hace que la productividad del catalizador de NiMg dopado con N (200 mmol de CH₄/g.Ni.min) sea 3 veces superior al catalizador sin N (70 mmol de CH₄/g.Ni.min), e incluso superior a la del catalizador de NiMgCe/CDC (175 mmol de CH₄/g.Ni.min).

El estudio y modelado cinético de la hidrogenación de CO₂ se ha realizado con el catalizador NiMgCe/CDC sintetizado con un 3,5% Ni a 600 °C, que ha resultado ser el más activo, selectivo y estable de los estudiados en este trabajo.

Los modelos cinéticos desarrollados están basados en mecanismos de reacción que consideran la adsorción de los reactantes (CO₂ e H₂ sobre centros activos de la misma naturaleza (metálicos) o de diferente naturaleza (metálicos y básicos/reducibles)).

Con todos los modelos cinéticos ensayados, se ha obtenido que la reacción de hidrogenación de CO es mucho más rápida que la reacción de RWGS, y que esta es mucho más rápida que la de hidrogenación directa de CO₂ para dar CH₄. Por tanto, el proceso global puede considerarse como un proceso en serie donde el CO₂ se reduce a CO y éste se hidrogena a CH₄.

Los resultados obtenidos indican que el modelo que explica mejor los resultados, en todo el intervalo de condiciones de operación estudiado, es el que asume que en las etapas cinéticamente relevantes solo intervienen los centros metálicos expuestos en las nanopartículas de Ni, denominado como Modelo 1. Este modelo es capaz de predecir los resultados de actividad y selectividad fuera del intervalo de condiciones de operación utilizado para la obtención de los parámetros cinéticos. El mecanismo subyacente al Modelo 1 considera que la inserción de un átomo de H sobre el CO adsorbido o sobre el O adsorbido son las etapas controlantes del proceso de metanación. De los resultados del ajuste a los datos cinéticos también se concluye que las especies más abundantes en la superficie del catalizador (MASI) durante reacción son el H₂O y el H₂.

Finalmente, y tal como se ha comentado en el apartado correspondiente, ha de señalarse que, aunque los resultados obtenidos están en concordancia con la bibliografía, la elucidación definitiva del mecanismo de reacción requeriría de medidas adicionales, obtenidas por ejemplo con técnicas espectroscópicas “in-situ” u “operando”, que puedan aportar más información sobre la naturaleza de las especies realmente involucradas durante la reacción, su abundancia relativa en superficie y la naturaleza de los centros activos del catalizador.

ANEXO A: Curvas termogravimétricas obtenidas de la celulosa, lignina, quitosano y celulosa impregnada en urea.

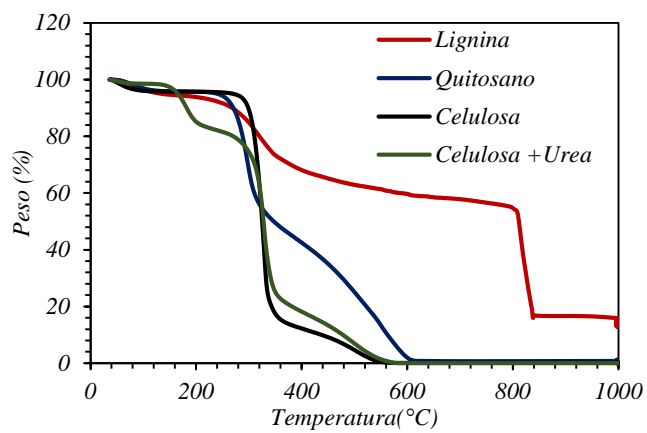


Figura 1.-Curvas termogravimétricas de celulosa, quitosano, lignina y celulosa impregnada con urea.

Anexo 2.- Estudio preliminar de la adición de Mg, Ce, Al o Mo como metales promotores al catalizador Ni/CDC

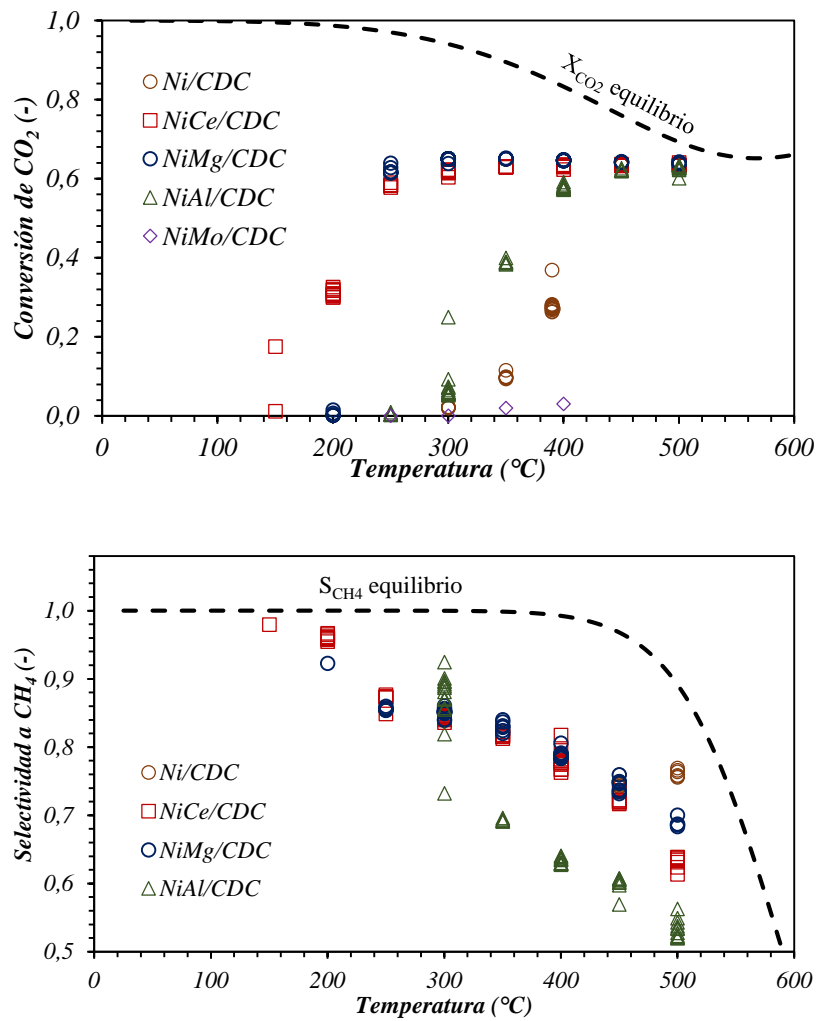


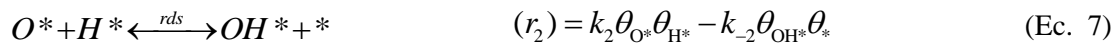
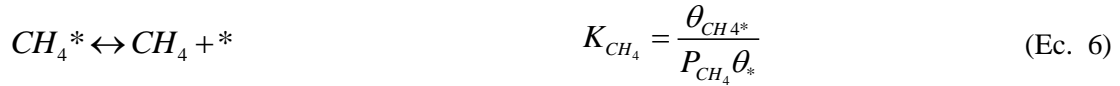
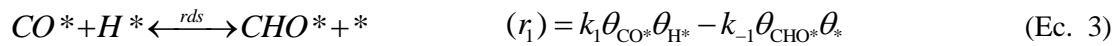
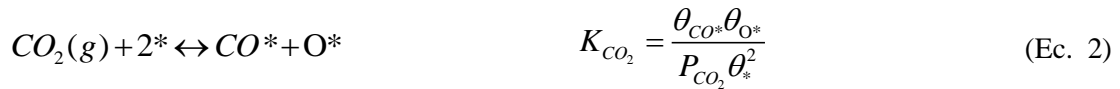
Figura 2.-Conversión de CO₂ y Selectividad a CH₄ con los catalizadores de Ni, NiMg, NiCe, NiAl y NiMo/CDC.

Anexo 3. Desarrollo matemático de los modelos cinéticos de tipo Langmuir-Hinshelwoow.

En esta sección se describe el desarrollo matemático ha llevado a cabo para cada modelo cinético.

MODELO-1: ADSORCIÓN COMPETITIVA EN UN SOLO TIPO DE CENTRO ACTIVO METÁLICO.

En este mecanismo se consideran 2 centros activos del mismo tipo por los que compiten los reactivos. Las etapas del mecanismo se describen mediante el siguiente mecanismo:



El balance a los centros activos θ_* viene dado por:

$$1 = \theta_* + \theta_{H*} + \theta_{CO*} + \theta_{O*} + \theta_{CHO*} + \theta_{CH*} + \theta_{CH_4*} + \theta_{OH*} + \theta_{H_2O*}$$

$$\theta_* = \frac{1}{1 + \sqrt{K_{H_2} P_{H_2}} + \sqrt{P_{CO_2}} \left(\frac{K_{CO_2}}{K_B} + K_B \right) + \frac{K_A P_{CH_4} \sqrt{P_{CO_2}}}{P_{H_2}^{3/2}} + \frac{K_{CH_4} P_{CH_4}}{K_{CH_x} K_{H_2}^{3/2} P_{H_2}^{3/2}} + K_{CH_4} P_{CH_4} + \frac{K_{H_2O} P_{H_2O}}{K_{HOH} \sqrt{K_{H_2} P_{H_2}}} K_{H_2O} P_{H_2O}}$$

Agrupando constantes se tiene que K_A y K_B se expresan como:

$$K_A = \frac{K_{CH_4} k_1}{K_{CHX} K_{H_2}^{3/2} K_{CHO} k_2}$$

$$K_B = \sqrt{\frac{k_1}{k_2}} K_{CO_2}$$

A partir de la ecuación de velocidad se tiene que

$$(r_1) = \frac{k_1 \cdot \left(P_{CO_2}^{a_1} \cdot P_{H_2}^{b_1} - \frac{P_{CO}^c \cdot P_{H_2O}^d}{K_{1,eq}} \right)}{DEN}$$

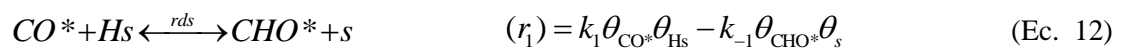
$$(r_2) = \frac{k_2 \cdot (P_{CO}^{a_2} \cdot P_{H_2}^{b_2})}{DEN}$$

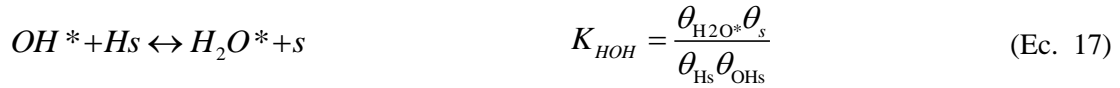
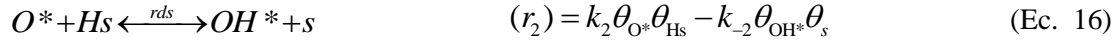
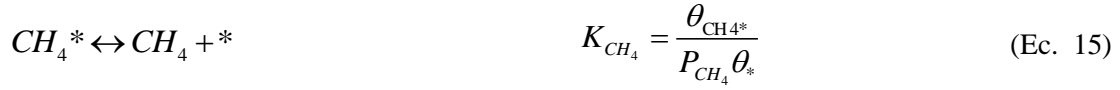
$$(r_3) = \frac{k_3 \cdot (P_{CO_2}^{a_3} \cdot P_{H_2}^{b_3})}{DEN}$$

$$DEN = \left(1 + (K_{H_2} P_{H_2})^{1/2} + \sqrt{P_{CO_2}} \left(\frac{K_{CO_2}}{K_B} + K_B \right) + \frac{K_{H_2O} P_{H_2O}}{K_{HOH} (K_{H_2} P_{H_2})^{1/2}} + K_{H_2O} P_{H_2O} + \right. \\ \left. + K_{CH_4} P_{CH_4} + \frac{K_A K_{CO_2} P_{CH_4} \sqrt{P_{CO_2}}}{K_B P_{H_2}^{3/2}} + \frac{K_{CH_4} P_{CH_4}}{K_{CHX} (K_{H_2} P_{H_2})^{3/2}} \right)^2$$

MODELO-2: ADSORCIÓN NO COMPETITIVA EN DOS TIPOS DE CENTROS ACTIVOS METÁLICOS

En este mecanismo se consideran 2 centros activos de distinta naturaleza, de forma que los reactivos no compiten por los centros. Las etapas del mecanismo se describen mediante el siguiente mecanismo:





El balance a los centros activos θ_* y θ_s viene dado por:

$$1 = \theta_* + \theta_{CO^*} + \theta_{O^*} + \theta_{CHO^*} + \theta_{CH^*} + \theta_{CH_4^*} + \theta_{OH^*} + \theta_{H_2O^*}$$

$$1 = \theta_s + \theta_{H_s}$$

$$\theta_* = \frac{1}{1 + \sqrt{\frac{K_{CO_2} k_2}{k_1} P_{CO_2}} + \frac{K_{CH_4} P_{CH_4} \sqrt{k_1 K_{CO_2} P_{CO_2}}}{K_{CH_s} K_{H_2}^{3/2} P_{H_2}^{3/2} K_{COH} k_2^{1/2}} + \sqrt{\frac{k_1}{k_2} K_{CO_2} P_{CO_2}} + \frac{K_{CH_4} P_{CH_4}}{K_{CH_s} K_{H_2}^{3/2} P_{H_2}^{3/2}} + K_{CH_4} P_{CH_4} + \frac{K_{H_2O} P_{H_2O}}{K_{HOH} \sqrt{K_{H_2} P_{H_2}}} + K_{H_2O} P_{H_2O}}$$

$$\theta_s = \frac{1}{1 + \sqrt{K_{H_2} P_{H_2}}}$$

Agrupando constantes se tiene que K_A , K_B y K_C se expresan como:

$$K_A = \frac{K_{CH_4} \sqrt{k_1 K_{CO_2}}}{K_{CH_s} K_{H_2}^{3/2} K_{COH} k_2^{1/2}}$$

$$K_B = \sqrt{\frac{k_2}{k_1} K_{CO_2}}$$

$$K_C = \sqrt{\frac{k_1}{k_2} K_{CO_2}}$$

A partir de la ecuación de velocidad se tiene que

$$(r_1) = \frac{k_1 \cdot \left(P_{CO_2}^{a_1} \cdot P_{H_2}^{b_1} - \frac{P_{CO}^c \cdot P_{H_2O}^d}{K_{1,eq}} \right)}{DEN}$$

$$(r_2) = \frac{k_2 \cdot (P_{CO_2}^{a_2} \cdot P_{H_2}^{b_2})}{DEN}$$

$$(r_3) = \frac{k_3 \cdot (P_{CO_2}^{a_3} \cdot P_{H_2}^{b_3})}{DEN}$$

$$DEN = \left(1 + P_{CO_2} (K_B + K_C) + K_A \frac{P_{CH_4} P_{CO_2}^{1/2}}{P_{H_2}^{3/2}} + \frac{K_{CH_4} P_{CH_4}}{K_{CH_3S} K_{H_2}^{3/2} P_{H_2}^{3/2}} + K_{CH_4} P_{CH_4} + \frac{K_{H_2O} P_{H_2O}}{K_{HOH} \sqrt{K_{H_2} P_{H_2}}} \right) \cdot \left(1 + \sqrt{K_{H_2} P_{H_2}} \right)$$

Anexo 3. Ajuste de los datos experimentales obtenidos para el desarrollo del estudio cinético.

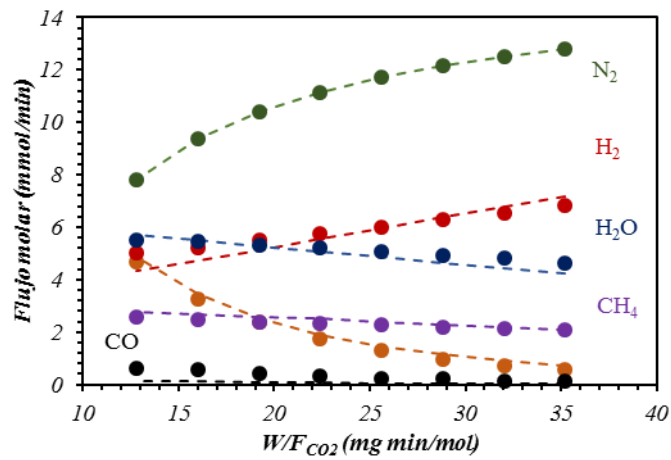


Figura 3.- Flujos molares obtenidos a la salida del reactor experimentales (puntos) y simulados (línea discontinua). Condiciones: H₂=350 mL/min, influencia de R, T=325°C.

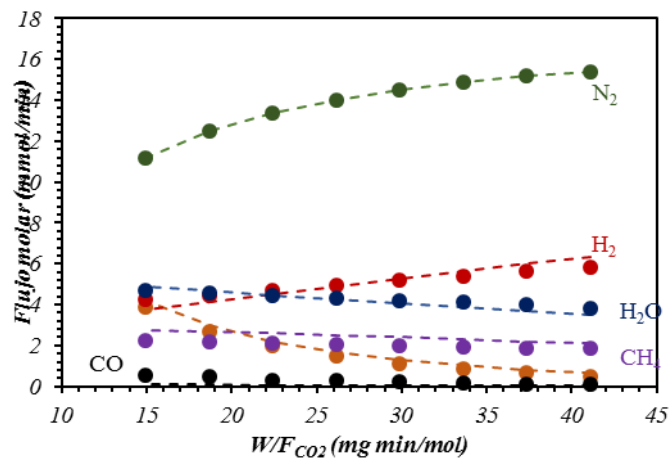


Figura 4.- Flujos molares obtenidos a la salida del reactor experimentales (puntos) y simulados (línea discontinua). Condiciones: H₂=300 mL/min, influencia de R, T=325°C.

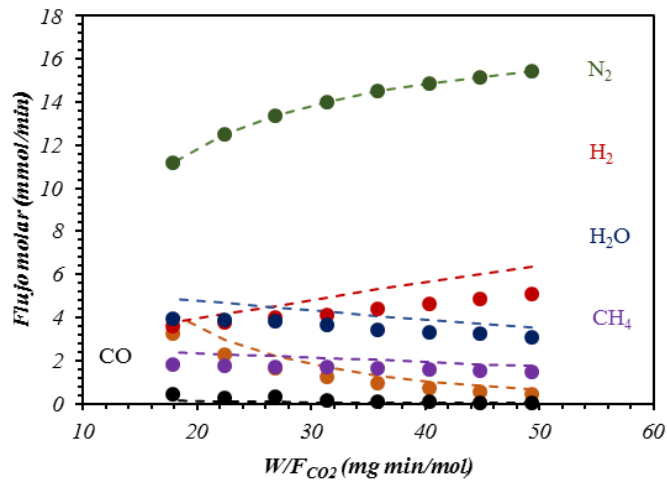


Figura 5.- Flujos molares obtenidos a la salida del reactor experimentales (puntos) y simulados (línea discontinua). Condiciones: $H_2=250$ mL/min, influencia de R, $T=325^\circ\text{C}$.

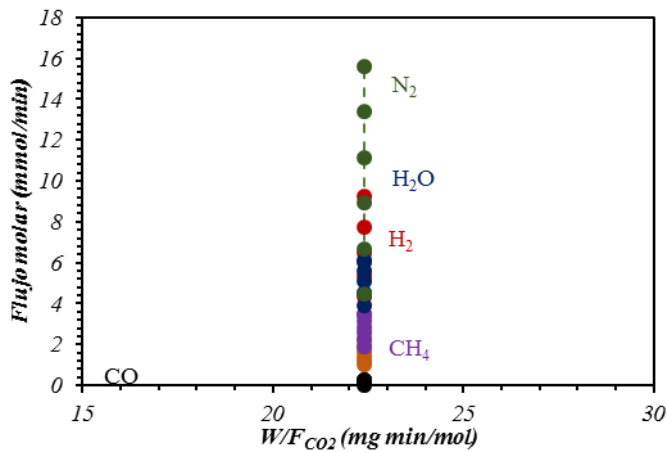


Figura 6.- Flujos molares obtenidos a la salida del reactor experimentales (puntos) y simulados (línea discontinua). Condiciones: $\text{CO}_2=100$ mL/min, influencia de R, $T=325^\circ\text{C}$.

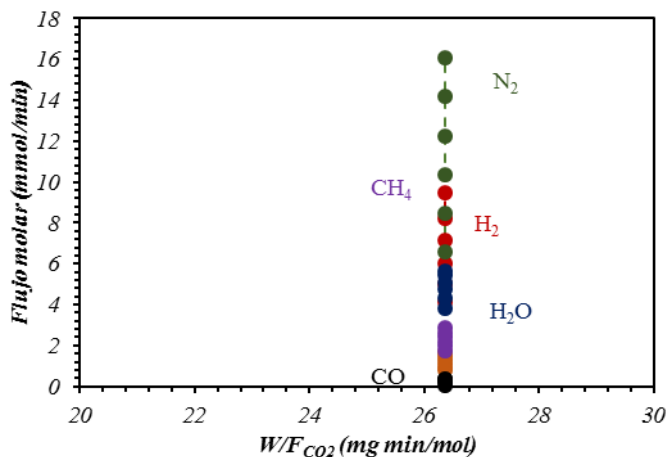


Figura 7.- Flujos molares obtenidos a la salida del reactor experimentales (puntos) y simulados (línea discontinua). Condiciones: $\text{CO}_2=85$ mL/min, influencia de R, $T=325^\circ\text{C}$.

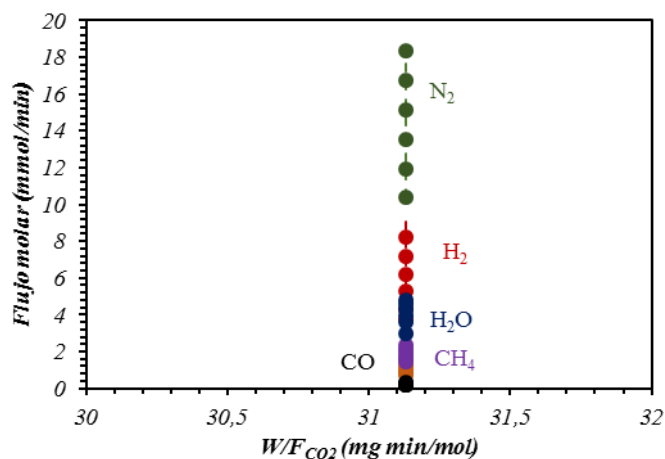


Figura 8.- Flujos molares obtenidos a la salida del reactor experimentales (puntos) y simulados (línea discontinua). Condiciones: $\text{CO}_2=72$ mL/min, influencia de R, $T=325^\circ\text{C}$.

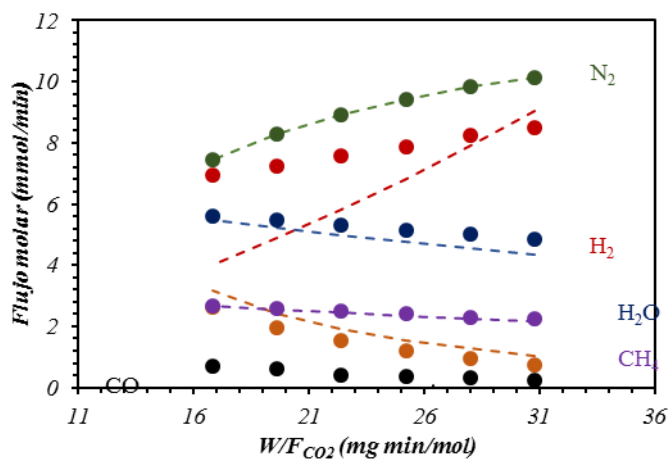


Figura 9.- Flujos molares obtenidos a la salida del reactor experimentales (puntos) y simulados (línea discontinua). Condiciones: $\text{H}_2=400$ mL/min, influencia de R, $T=300^\circ\text{C}$.

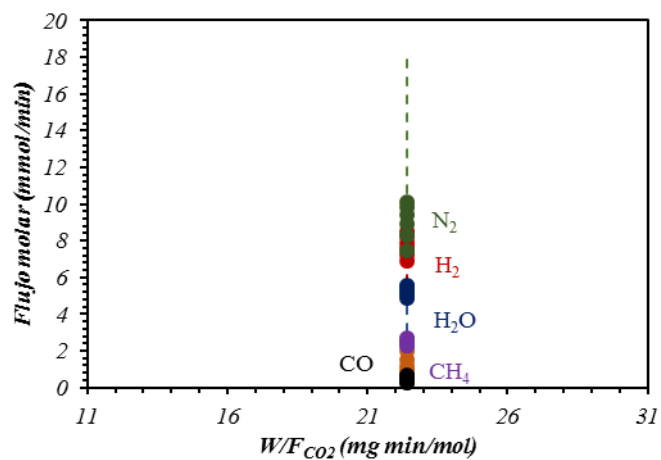


Figura 10.- Flujos molares obtenidos a la salida del reactor experimentales (puntos) y simulados (línea discontinua). Condiciones: $\text{CO}_2=100$ mL/min, influencia de R, $T=300^\circ\text{C}$.

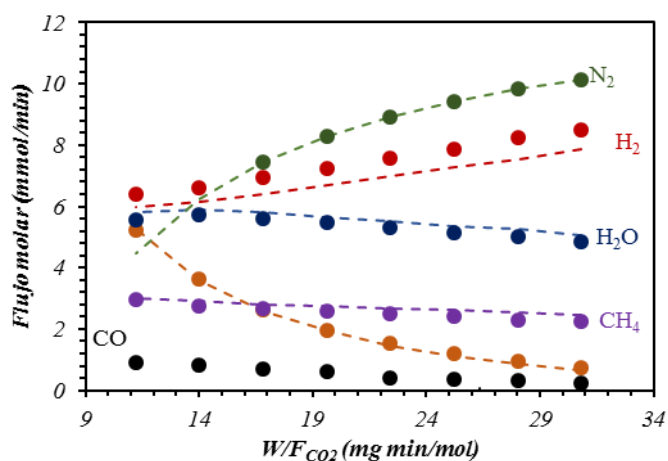


Figura 11.- Flujos molares obtenidos a la salida del reactor experimentales (puntos) y simulados (línea discontinua). Condiciones: $H_2=400$ mL/min, influencia de R, $T=350^\circ C$.

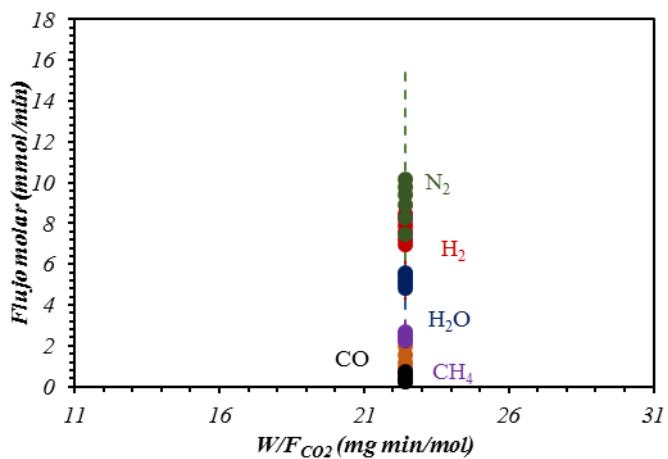


Figura 12.- Flujos molares obtenidos a la salida del reactor experimentales (puntos) y simulados (línea discontinua). Condiciones: $CO_2=100$ mL/min, influencia de R, $T=350^\circ C$.