

ANNEX

ANNEX A. CALIBRATION OF GAS CHROMATOGRAPHY

This section shows the results obtained from the gas chromatography analysis that have been performed on each gases involved in this methanation reaction. The calibration curve obtained (i.e. a curve that relates the areas of the peaks on the chromatograms to the mixture composition) will be used to analyse the gases produced during the methanation reaction. This calibration curve is obtained by introducing the desired molar flow of each gas into the gas chromatography with known composition. Hence, it is necessary to carried out the calibration analysis within the range of value that will be used in the experiment.

The chromatography analysis is performed by injecting known composition of mixture H₂, CO₂, CH₄ and inert gas (N₂) into the gas chromatography. The mixture of gases was then injected with different composition to obtain different area of peaks and the area under these peaks can be used to quantify the partial pressure and mole fraction of each gases. This analysis was performed on various samples and the calibration curve of each gases was shown in the Figure A.1, A.2, A.3, A.4 and A.5.

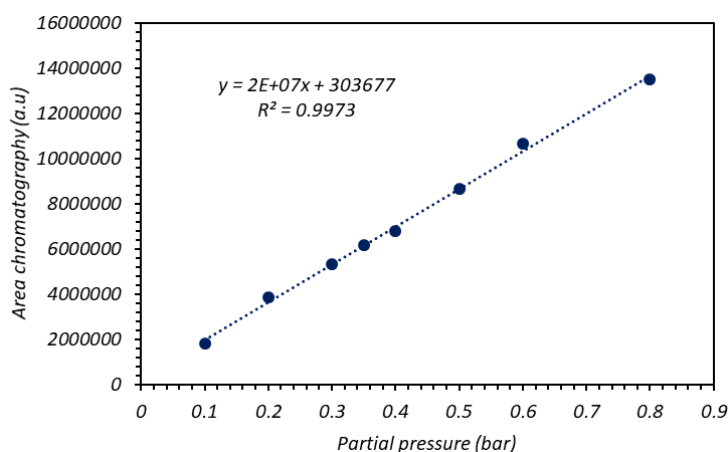


Figure A.1. Calibration curve of N₂.

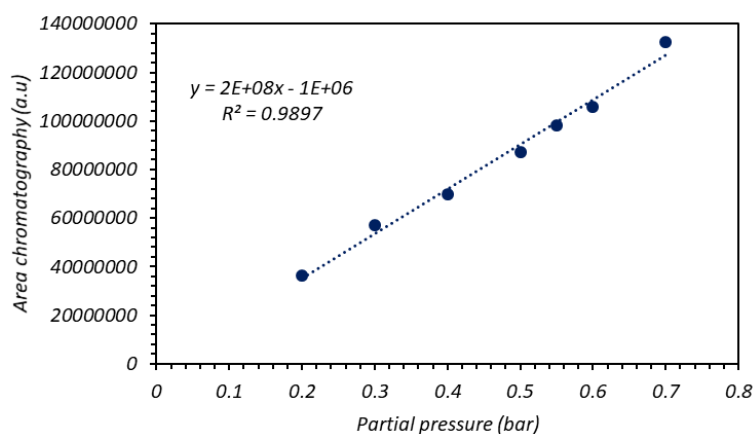


Figure A.2. Calibration curve of H₂.

Methane Synthesis by CO₂ Hydrogenation Using Ni based Catalysts Supported on Biomorphic Carbon

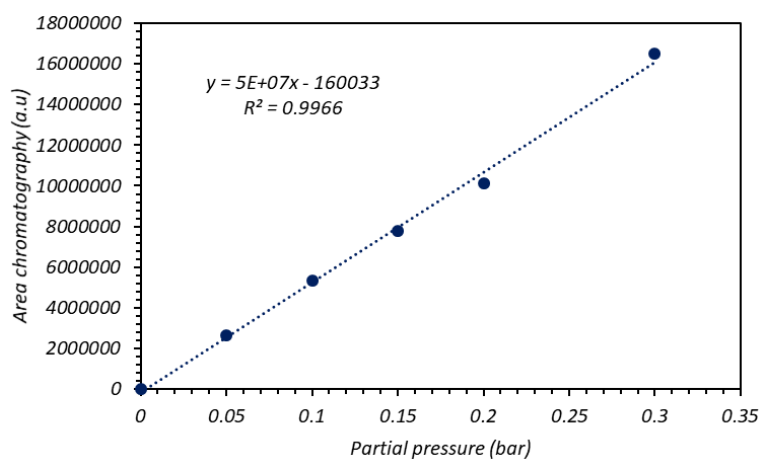


Figure A.3. Calibration curve of CO₂.

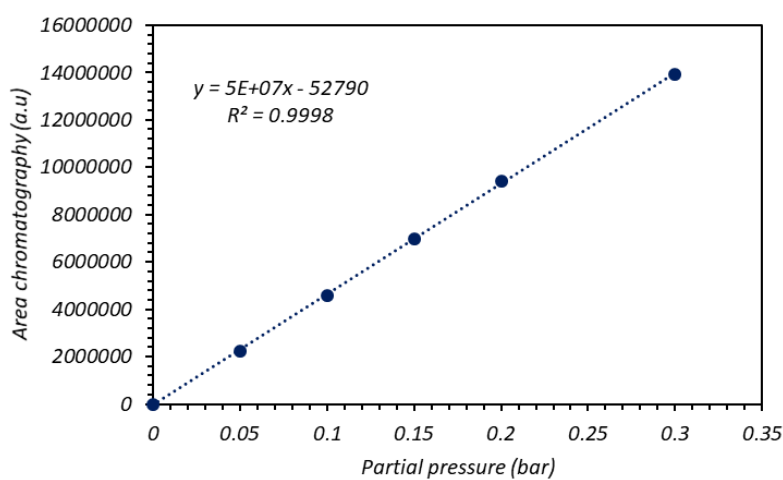


Figure A.4. Calibration curve of CH₄.

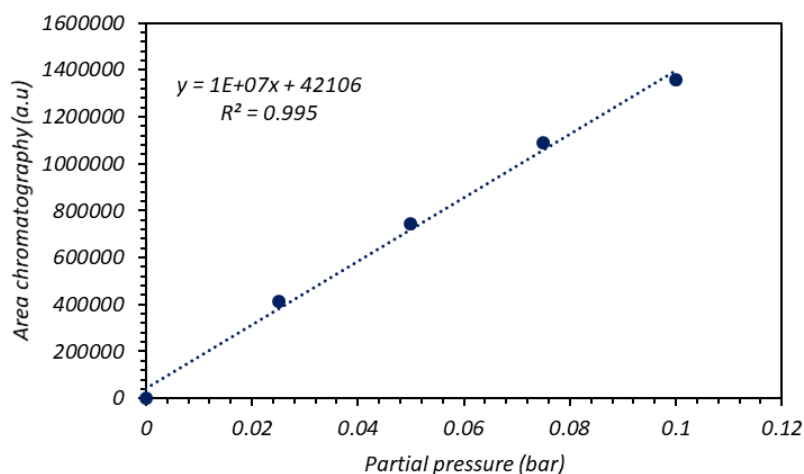


Figure A.5. Calibration curve of CO.

ANNEX B. CALCULATIONS OF CATALYST SYNTHESIS

The calculation for the preparation of Ni based catalysts supported on biomorphic carbon will be shown in this section. All the catalysts have similar Ni loading of 3.5 wt% with different molar ratio of Ni:Mg and/or Ce. The molar ratio for Ni-Mg/BC, Ni-Ce/BC and Ni-MgCe/BC were Ni:Mg = 1:1, Ni:Ce = 1:1 and Ni:Mg:Ce = 1:0.5:0.5 respectively. In the following steps, the calculation for the preparation of Ni-Mg/BC catalyst can be seen. The Ni-MgCe/BC and Ni-Ce/BC were also prepared with the same steps.

At first place, in order to calculate the amount of biomorphic carbon (i.e. cellulose) support needed [Eq. 8] in the 10 g of total amount of catalyst with minimal Ni loading 3.5 wt%, amount of metal precursor needed was calculated with respect to the correspondent relation molar ratio, in this case amount of metallic Mg needed to load in the 10 g of catalyst [Eq. 7].

$$3.5 \text{ wt\% of Ni for 10 g of catalyst} = 0.35 \text{ g} \quad [\text{Eq. 1}]$$

$$\text{Mass of Mg necessary} = [\text{Eq. 6}] \times \frac{P_m \text{ Mg}}{P_m \text{ Ni}} \times \frac{1 \text{ mol of Mg}}{1 \text{ mol of Ni}} \quad [\text{Eq. 2}]$$

$$\text{Mass of cellulose necessary} = 10 \text{ g} - [\text{Eq. 6}] - [\text{Eq. 7}] \quad [\text{Eq. 3}]$$

Next, for the desire 12 g of raw cellulose in the synthesis catalyst, the total amount of the catalyst was calculated [Eq. 9]. With the known amount of metallic Nickel needed to load in the catalyst [Eq. 10], the mass of metallic Nickel nitrate can be determined [Eq. 11]. The amount of Magnesium nitrate also can be quantified with the correspondent atomic relation [Eq. 13]. Lastly, the 12 g of cellulose need to be impregnated with the metallic nitrates precursor, hence the double amount of distilled water with respect to the amount of cellulose support need to be added to dissolve the metallic nitrates. However, the presence of water in the metallic nitrates need to be taken into account, as calculated in the [Eq. 14].

$$\text{Total amount of catalyst} = \frac{12 \text{ g of cellulose} \times 10 \text{ g of catalyst}}{[\text{Eq. 8}]} \quad [\text{Eq. 4}]$$

$$3.5 \text{ wt\% of Ni} = 3.5\% \times [\text{Eq. 9}] \quad [\text{Eq. 5}]$$

$$\text{Mass of Ni(NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O necessary} = \frac{[\text{Eq. 10}] \times P_m \text{ Ni(NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}}{P_m \text{ Ni}} \quad [\text{Eq. 6}]$$

$$\text{Mass of Mg} = [\text{Eq. 10}] \times \frac{P_m \text{ Mg}}{P_m \text{ Ni}} \times \frac{1 \text{ mol of Mg}}{1 \text{ mol of Ni}} \quad [\text{Eq. 7}]$$

$$\text{Mass of Mg(NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O necessary} = \frac{[\text{Eq. 12}] \times P_m \text{ Mg(NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}}{P_m \text{ Mg}} \quad [\text{Eq. 8}]$$

$$H_2O \text{ in the solute} = \left[[Eq. 11] \times \frac{6 \text{ moles } H_2O \times P_m H_2O}{P_m Ni(NO_3)_2 \cdot 6H_2O} \right] + \left[[Eq. 13] \times \frac{6 \text{ moles } H_2O \times P_m H_2O}{P_m Mg(NO_3)_2 \cdot 6H_2O} \right] \quad [Eq. 9]$$

$$H_2O \text{ added} = 24 \text{ mL} - [Eq. 14] \quad [Eq. 10]$$

Table 7 shows the amount of support and metallic nitrates precursors need to be added for the preparation of Ni-Mg/BC, Ni-MgCe/BC and Ni-Ce/BC catalysts.

Table 1: The amount of support and precursors added for the catalyst synthesis.

	Ni-Mg/BC	Ni-MgCe/BC	Ni-Ce/BC
Cellulose (g)	12		
Ni(NO ₃) ₂ ·6H ₂ O (g)	2.189	2.271	2.359
Mg(NO ₃) ₂ ·6H ₂ O (g)	1.930	1.001	-
Ce(NO ₃) ₂ ·6H ₂ O (g)	-	1.696	3.524
H ₂ O added (mL)	22		

ANNEX C. DESCRIPTION OF CHARACTERIZATION TECHNIQUE

C.1 N₂ adsorption/desorption isotherm

To determine the textural properties of the prepared catalysts, the method of adsorption/desorption of nitrogen at 77 K was used. The equipment used was a TriStar 3000 instrument (Micromeritics Instrument Corp.). Nitrogen adsorption has been used for many years and generally accepted as the standard method in the analysis of micropore and mesopore size. Nitrogen is usually use in the BET surface area analysis due to its availability in high purity and its strong interaction with most solids [47].

The physisorption occurs when the nitrogen gas (adsorbate) is brought into contact with the surface of a solid (adsorbent). The amount of gas adsorbed depends on the exposed surface area but also on the temperature, gas pressure and strength of interaction between the adsorbate and adsorbent [47]. In the case of porous adsorbents, the surface can be divided into an external surface and an internal surface. In general case, the external surface is defined as the surface outside the pores, while the internal surface is the surface of all pore walls. However, in the presence of microporosity, the external surface is defined as the non-microporous surface [36].

Specific surface areas of porous (expressed in m²/g) were measured from the adsorption branches in the relative pressure range of 0.01 – 0.10 using the BET method (Brunauer, Emmett, Teller). Under certain carefully controlled conditions, the BET surface area of a non-porous, macroporous or a mesoporous solid can be regarded as

the effective area available for the adsorption of adsorptive. In addition, it is customary to apply the BET equation in the linear form as the following:

$$\frac{\frac{P}{P_0}}{n\left(1-\frac{P}{P_0}\right)} = \frac{1}{n_m C} + \frac{C-1}{n_m C} \left(\frac{P}{P_0}\right) \quad [\text{Eq. 11}]$$

where n is the specific amount adsorbed at the relative pressure P/P_0 , n_m is the specific monolayer capacity and according to the BET theory, the parameter C is exponentially related to the energy of monolayer adsorption.

The micropore volume estimation was made by means of the Dubinin-Radushkevich method. Originally, the equation is based on the assumption of a change in the potential energy between the adsorbate and adsorbed phases, and has a semi-empirical origin. The adsorption macroscopic behaviour loading for a given pressure was yielded by this equation [48].

In order to determine the pore-size distribution in a microporous material, the method proposed by Horvath-Kawazoe (HK) method was used. In this method, the mean free energy change of adsorption was calculated when an adsorbate molecule is transferred from the bulk gaseous phase to the condensed phase in a slit pore, and from that an analytic pore filling correlation can be obtained [49]. The HK method is known as one of the simplest adsorption model with some quantitative accuracy on the prediction of pore filling pressure.

C.2 X-Ray diffraction (XRD)

X-ray diffraction (XRD) is a non-destructive technique commonly used to study the structural properties of materials. This technique also used to measure crystallite size and to calculate lattice strain, chemical composition and to determine phase diagrams as well. The areas under the peak are related to the amount of each phase present in the sample. The X-Ray diffraction patterns were recorded within the range of 5 - 90° (2θ) with a Rigaku D/Max 2500 apparatus operated at 3.2 kW (40 kV, 80 mA) and with a rotatory anode of Cu using Cu K α radiation.

For the XRD analysis, fine powder samples that consist of randomly oriented crystallites were placed on the sample holder. A beam of X-rays is then projected into the sample and interact with electrons in atoms and elastically get scattered. The monochromatic beam of X-rays that scattered at specific angles from each set of lattice planes in a samples can interfere with each other and the waves that are in phase interfere constructively [50]. The conditions of the constructive interference need to satisfy Bragg's Law [Eq. 17]. These diffracted X-rays are then detected, processed and counted. Thus, the information regarding the electron distribution in materials can be obtained from the generated x-ray diffraction pattern. In order to identify the crystalline formed, the x-ray diffraction pattern need to be compared with the standard reference patterns and measurements.

$$n\lambda = 2d \sin \theta \quad [\text{Eq. 12}]$$

where, λ is the wavelength of the x-ray, θ is the scattering angle and n is an integer representing the order of the diffraction peak. In addition, the crystallite sizes of the catalysts also can be determined using the Scherrer equation [51], as follows:

$$L = \frac{K \cdot \lambda}{B \cos \theta} \quad [\text{Eq. 13}]$$

where L denotes the average particle size, K is a constant ($K = 0.9$), B is the full width at half maximum (FWHM) of the peak, λ is the wavelength of the X-ray radiation (0.15406 nm) and θ is the angle between the beam and the normal on the reflection plane.

C.3 Thermogravimetric analyses in air (TGA-Air)

Thermogravimetric analyses in air (TGA-Air) was carried out to determine the amount of Ni, MgO and CeO₂ deposited on the biomorphic carbon support after the thermal decomposition step during the catalyst preparation. In addition, TGA also represents a useful tool to obtain information regarding the thermal stability of the carbonaceous component in the samples. TGA-Air technique was carried out with a Mettler Toledo TGA/SDTA 851 analyser, using 50 mL/min.

This technique shows the evolution of the weight of the sample with temperature in the presence of oxygen. The weight loss in the samples was due to the decomposition of the carbonaceous material and the oxidation of metals in the catalysts. After the decomposition step in TGA-Air, the remained materials consist of ashes, NiO, MgO and/or CeO₂. The percentage of ashes and the amount of Ni oxidized to NiO was calculated by the difference of initial and final weight of the samples. The Ni, Mg and Ce content was estimated by multiplying the NiO, MgO and CeO₂ with the correspond molecular weight of the metals and divided by the molecular weight of the metal oxide. The stoichiometry of metals loaded on the carbonaceous support also need to be taken into account.

C.4 Transmission electron microscopy (TEM)

Transmission electron microscopy (TEM) micrograph images were recorded by a FEI Tecnai T-20 microscope, operated at 200 kV. This technique was used to study the morphology of the synthesized catalysts.

For the analysis of TEM, a high energy beam of electrons is stroked through a very thin sample and parts of it are transmitted depending upon the thickness and electron transparency of the sample. This transmitted portion is focused by the objective lens into an image on phosphor screen or charge couple device (CCD) camera. The image then passed down the column through the intermediate and projector lenses, is magnified all the way. The darker areas of the image represent those area of the sample that fewer electron are transmitted through while the lighter areas of the image

represent those areas of the sample that more electrons were transmitted through [52]. In this studied case, the darker areas portray the dispersed metals meanwhile the lighter areas illustrate the carbonaceous support in the catalyst.

In addition, other characteristic than can be obtained from the TEM images was the particle size distribution and the average size of the particles. For that purpose, more than 500 particles were measured, which confers an important statistical relevance. The average diameter of the Ni contained particles was calculated using the following expression [18]:

$$\overline{d_p} = \frac{\sum(n_i \cdot d_i^3)}{\sum(n_i \cdot d_i^2)} \quad [\text{Eq. 14}]$$

where $\overline{d_p}$ is the average diameter of Ni particles and n_i is the number of particles with d_i diameter.

ANNEX D. RESUMEN EXTENDIDO EN ESPAÑOL

D.1 INTRODUCCIÓN

D.1.1 Generación de energía renovable

Tradicionalmente, se han utilizados los combustibles fósiles como el principal recurso en la producción de energía tanto en los países desarrollados como en los desarrollos [1]. En la actualidad, la energía y el calor generados se utilizan para el transporte, la producción industrial y los hogares privados [2]. Como la consecuencia, el consumo mundial de los combustibles fósiles aumenta enormemente en las últimas décadas. Los combustibles fósiles se consumen casi 15 mil millones de toneladas métricas cada año. Estados Unidos, China e India se han propuesto como el mayor consumidor de petróleo del mundo, debido al hecho de que aproximadamente el 54% de los combustibles fósiles del mundo han consumidos por estos tres países [3].

Por otro lado, el riesgo del cambio climático global ha aumentado debido al aumento del consumo mundial de combustibles fósiles. Uno de los factores detrás del aumento de la concentración de CO₂ en la atmósfera y la temperatura global es la emisión de carbono que ha generada por la combustión de los combustibles fósiles [4]. Según la Administración de Información de Energía de Estados Unidos (2016), las emisiones de CO₂ relacionadas con la energía mundial se estima aumentarán de 32,3 mil millones de toneladas métricas en 2012 a 35,6 mil millones de toneladas métricas en 2020, y alcanzarán 43,2 mil millones de toneladas métricas en 2040 [5].

Por lo tanto, debido al efecto negativo del uso continuado de combustibles fósiles en nuestro planeta y al agotamiento de estos recursos, la utilización de fuentes de energía renovables puede ser necesaria.

Una estrategia importante para mitigar el cambio climático como ha estado de acuerdo del mundo es la utilización de las fuentes de energía renovables. En los últimos años, el desarrollo y la utilización de la generación de energía renovable ha crecido rápidamente en todo el mundo. La energía eólica y la solar fotovoltaica (PV) juegan un papel fundamental en la aceleración del crecimiento de la generación de energía renovable, ya que el potencial de la energía hidroeléctrica, de biomasa o geotérmica es limitado en muchos países [6].

Según [7], la capacidad total de generación de energía renovables en todo el mundo ha alcanzado 2.351 GW a fines de 2018, que es alrededor de un tercio de la capacidad total de eléctrica instalada, ver Figura 1. El aumento anual del 7,9% se vio reforzado por la nueva incorporación de energía solar y eólica, que ha representado el 84% del crecimiento. Mientras tanto, la capacidad de generación no renovable se ha expandido en aproximadamente 115 GW por año (en promedio) desde 2000, sin una tendencia perceptible hacia arriba o abajo. La Agencia Internacional de Energía renovable también ha informado que, la capacidad de generación no renovable ha disminuido en Europa, América del Norte y Oceanía aproximadamente 85 GW desde 2010, pero ha aumentado tanto en Asia como en Medio Oriente durante el mismo período.

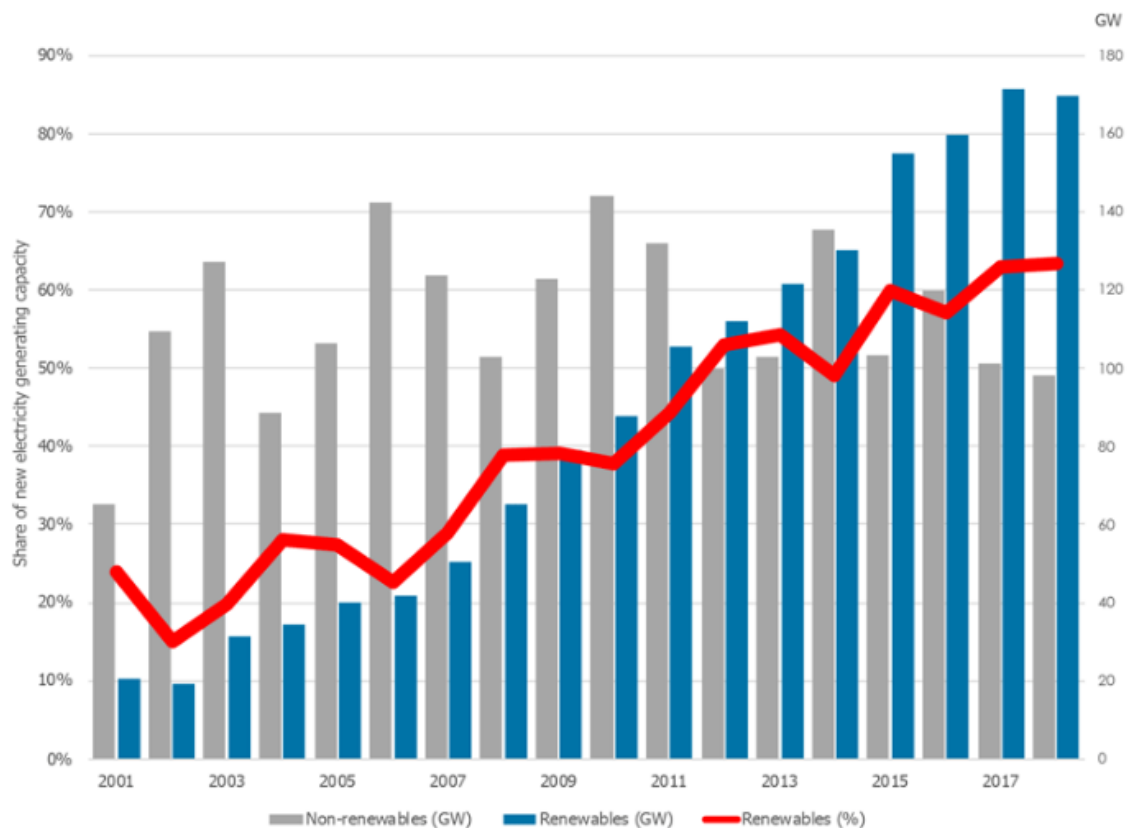


Figura 1. Comparación del crecimiento en la capacidad de generación de energía renovable y no renovable. (Fuente: [7]).

Sin embargo, un problema importante relacionada con estas fuentes renovables es el desajuste de la demanda de carga y el suministro de energía, ya que las fuentes dependen directamente por las condiciones climáticas, la hora del día, la estación y la ubicación. Para solucionar estas dificultades, se necesitan tecnologías eficientes de almacenamiento de energía [2].

Hasta ahora, existen diversas tecnologías de almacenamiento de energía que vienen en muchas formas. El almacenamiento de este tipo de energía a corto plazo solo es posible con el uso de condensadores y bobinas electromagnéticas. No obstante, una forma más económica de almacenar la energía a largo plazo es mediante la conversión de la energía eléctrica a otra forma de energía con el almacenamiento posterior. La transformación de la energía eléctrica en tiempos de generación de energía excesiva por el sol o el viento en compuestos químicos se parece como una alternativa más adecuada para el almacenamiento a largo plazo. Por lo tanto, una tecnología técnicamente realizable que puede resolver el problema mencionado y que se ha demostrado en varios países es el “Power to Gas” [8].

D.1.2 Tecnología “Power to Gas”

La tecnología “Power to Gas” parte de la conversión del exceso de energía eléctrica producida en forma de hidrógeno o metano. Esta tecnología se considera útil porque es la opción de almacenamiento a largo plazo más rentable para la energía. Por otro lado, esta tecnología también se apoyó la descarbonización intersectorial y la sustitución de los recursos energéticos fósiles [9].

El almacenamiento de metano es particularmente ventajoso debido al gran almacenamiento de electricidad a una escala más de 10 GWh y también la existencia de una infraestructura de gran escala, que incluye redes de tuberías, instalaciones de almacenamiento y estaciones de servicio sin coste adicional [2,10]. La conversión de electricidad a metano se lleva a cabo principalmente mediante la combinación de electrólisis y metanación. “Power-to-methane” se puede dividir en tres procesos principales, como se muestra en la Figura 2.

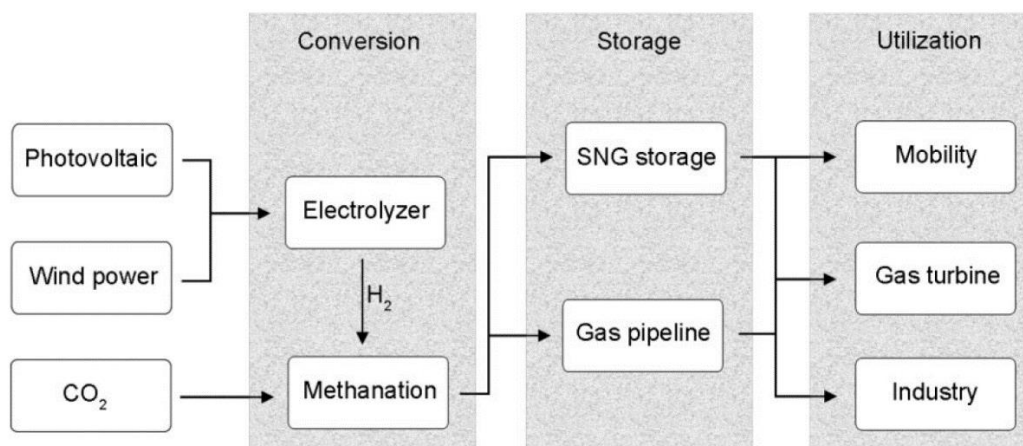


Figura 2: Esquema de flujo del proceso de “Power-to-methane”. (Fuente: [8]).

Los inagotables recursos de energía renovable (principalmente recursos de energía eólica y solar) se utilizan para alimentar el electrolizador. Este dispositivo se utiliza para realizar la electrólisis del agua, lo que resulta en la descomposición del agua en hidrógeno y oxígeno [11]. En segundo paso de la cadena del proceso “*power-to-methane*”, el H₂ se reacciona con CO₂ para formar CH₄. El CO₂ utilizado en este proceso en cadena se puede obtener de plantas de biomasa, plantas de generación de energía, procesos industriales y aire ambiente; así, al mismo tiempo puede contribuir a la disminución de la emisión de gases de efecto invernadero [12]. El gas natural sintético (SNG) generado por el proceso de metanación que es similar al gas natural puede inyectarse directamente en la tubería de gas natural sin restricción. El proceso de metanación de CO₂ puede llevarse a cabo químicamente o biológicamente [13].

La principal desventaja del concepto de “*power-to-methane*” es la baja eficiencia debido a la larga cadena de procesos. Aparte de eso, la eficiencia disminuirá aún más si no se utiliza el calor producido en el proceso. No obstante, el “*power-to-methane*” promete un almacenamiento a largo plazo y un aceptor de excedente energía procedente de recursos renovables, ya que autoriza la posibilidad de interconectar el mercado de electricidad con lo de calor y combustible [8].

D.1.3 Hidrogenación de CO₂

La hidrogenación catalítica de dióxido de carbono a metano, también se conoce como la reacción Sabatier, es un proceso catalítico importante de interés académico fundamental con potencial aplicación comercial [14,15].



La metanación de CO₂ es fuertemente exotérmica; según la termodinámica, la reacción está favorecida a baja temperatura, alta presión y relaciones H₂/CO₂ superiores a 4. Debido al fuerte carácter exotérmico de la metanación de CO₂, se puede lograr un alto rendimiento de CH₄ a presión atmosférica y a una temperatura de reacción no superiores de 300 °C. Esta reacción es termodinámicamente favorable ($\Delta G_{298\text{K}} = -130.8$ kJ/mol); sin embargo, la reducción del CO₂ completamente oxidado a metano es un proceso de ocho electrones con limitaciones significativas, que requiere catalizadores de alta actividad para obtener velocidades de reacción y selectividad al metano adecuadas [16].

D.1.4 Catalizadores

En las últimas décadas, varios metales han sido investigados para la metanación de CO₂. Se ha demostrado que muchos metales del grupo VIIIB en la tabla periódica pueden catalizar la metanación de CO₂ y se encontró que los metales como Rh, Ru, Ni y Co son muy activos para esta reacción [17]. Sin embargo, los catalizadores de níquel soportados siguen siendo los materiales más ampliamente estudiados debido a su bajo coste y fácil disponibilidad. Los catalizadores de Ni presentan gran actividad solo a altas temperaturas 300 – 450 °C. A las temperaturas inferiores de 300 °C, la interacción entre

Ni y CO puede conducir a la formación de subcarbonilos de níquel móviles; que es muy tóxico para los organismos humanos y al mismo tiempo responsable en la desactivación de los catalizadores [18]. Por lo tanto, la conversión y rendimiento de los catalizadores de Ni que se vaya a obtener en la metanación de CO₂ depende de varios parámetros, como el efecto del soporte, la carga de Ni, la presencia del segundo metal y el método de preparación del catalizador.

A pesar de alta actividad de los catalizadores de Ni, este tipo de catalizadores son propensos a la desactivación por deposición de coque y sinterización de los metales a altas temperaturas de reacción [19]. Una solución interesante para superar este problema, que ha sido ampliamente estudiado en los últimos años, es la adición de promotores de metales.

La adición de aditivos alcalinos, especialmente MgO, puede mejorar efectivamente la alcalinidad de la superficie por aumentando la capacidad de adsorción de CO₂ y acelerando la activación de CO₂. Además, la cantidad apropiada de aditivo de MgO en catalizadores basados en Ni soportados fue beneficiosa para el rendimiento de la metanación de CO₂ debido al incremento en la dispersión de especies de Ni y la activación efectivamente de CO₂ sobre la superficie del MgO [20,21,22]. Según [23], las nanopartículas de Ni que altamente dispersas pueden aumentar la actividad a baja temperatura para la metanación de CO₂ al facilitar la disociación de H₂, generando abundante el hidrógeno disociado en superficie para la eliminación de los carbonilos de níquel formados.

El empleo de metales adecuados y/o sus óxidos como promotores es una estrategia común para mejorar la actividad y estabilidad de los catalizadores basados en Ni. La extensa utilización de Ce en el campo de la catálisis ha llamado mucho la atención debido a sus altas propiedades de redox [24]. Ceria tiene un buen potencial de reducción-oxidación de Ce⁴⁺/Ce³⁺, acompañada de una alta capacidad de almacenamiento de oxígeno y la presencia de vacantes de oxígeno [22,25,39]. Recientemente, los estudios han encontrado que la adición de material que contiene CeO₂ al catalizador basados en Ni podría promover efectivamente la adsorción y la activación de CO₂ en la reacción de metanación [26]. Además, la incorporación de CeO₂ podría aumentar la interacción entre el soporte y el componente activo de metal y también controlar el crecimiento de partículas de Ni, entonces como la consecuencia, se puede mejorar la prestación catalítica de los catalizadores basados en Ni [27].

D.1.5 El soporte carbonoso biomórfico

La naturaleza del soporte tiene una influencia significativa sobre la morfología, dispersión y reducibilidad de la fase activa y las propiedades catalíticas de los catalizadores. En los últimos años, se ha prestado atención a los materiales carbonosos, un material versátil y muy respetuoso con el medio ambiente. Algunas de las características de este material como una gran superficie específica, alta porosidad, excelente conductividad electrónica, presencia de una gran variedad de grupos funcionales de superficie y la relativa inercia los hacen interesantes para ser utilizados como catalizadores o soportes catalíticos [28,29]. Una ventaja de los materiales

carbonosos es que pueden prepararse a partir de desechos de biomasa, particularmente desechos lignocelulósicos [30].

El proceso basado en la descomposición de materiales lignocelulósicos utilizando una atmósfera reductora o inerte a altas temperaturas y altas velocidades de calentamiento se denomina mineralización biomórfica. Esta novedosa técnica es una herramienta poderosa que permite convertir estructuras formadas por un proceso biológico, por ejemplo, madera y biomasa lignocelulósica en materiales inorgánicos que pueden ser útiles en una amplia gama de aplicaciones [31]. Además, si la materia prima (e.g. celulosa) se impregna previamente con una solución de precursores metálicos, se puede obtener el catalizador en un solo paso [32]. A través de esta técnica, se puede obtener el catalizador formado por las nanopartículas metálicas altamente dispersas sobre el soporte carbonoso biomórfico (BC) [33]. Este método ha demostrado su versatilidad mediante la cual se pueden utilizar diferentes materias primas de lignocelulosa para sintetizar catalizadores de gran variedad de composiciones y contenidos metálicos [34].

D.1.6 Objetivos

El objetivo general de esta tesis de fin de grado ha sido el estudio del rendimiento catalítico de catalizadores de Ni soportados sobre carbono derivado de celulosa, modificado con la adición de óxidos de Ce y/o Mg.

En este trabajo, una serie de catalizadores bimetálicos: Ni-Mg y Ni-Ce; y un catalizador multi-metálico: Ni-MgCe soportado sobre carbono derivado de celulosa, también denominado carbono biomórfico, se han preparado mediante la técnica de mineralización biomórfica, con relaciones molares nominales de Ni/Mg o Ce y Ni/Mg/Ce de 1/1 y 1/0,5/0,5, respectivamente. Los catalizadores sintetizados se han caracterizado por la isoterma de adsorción de nitrógeno, difracción de rayos X (XRD), análisis termogravimétrico en aire (TGA-Aire) y microscopía electrónica de transmisión (TEM). La metanación de CO₂ se ha investigado en un reactor de flujo continuo de lecho fijo, a presión atmosférica, a temperatura de 325 °C, con elevada velocidad espacial de 60.000 h⁻¹ y a relación molar estequiométrica de H₂/CO₂. Para optimizar los resultados obtenidos en la reacción de metanación de CO₂, así como la estabilidad de los catalizadores se ha estudiado el efecto de las principales condiciones de operación (e.g. temperatura de reacción y relación molar de H₂/CO₂) sobre la prestación catalítica de los catalizadores.

D.2 RESULTADOS Y DISCUSIÓN

En esta sección, se discuten los resultados experimentales obtenidos de la caracterización de los catalizadores y el estudio de la metanación de CO₂ utilizando tres catalizadores diferentes basados en Ni soportados sobre carbono biomórfico. El objetivo es determinar la influencia de diversas variables del proceso, como la composición de los catalizadores, la temperatura de la reacción y la composición de la alimentación sobre la actividad catalítica, la estabilidad y la selectividad del metano deseado.

D.2.1 Caracterización de los catalizadores

D.2.1.1 Isoterma de adsorción-desorción de N₂

El efecto de la textura en la adición de Mg y Ce sobre el soporte carbonoso se estudió mediante adsorción de N₂. La Figura 3 muestra la isoterma de adsorción/desorción de N₂ de los catalizadores sintetizados: Ni-Mg/BC, Ni-Ce/BC y Ni-MgCe/BC con un contenido nominal de 3,5% en peso de Ni respecto a la cantidad inicial de celulosa.

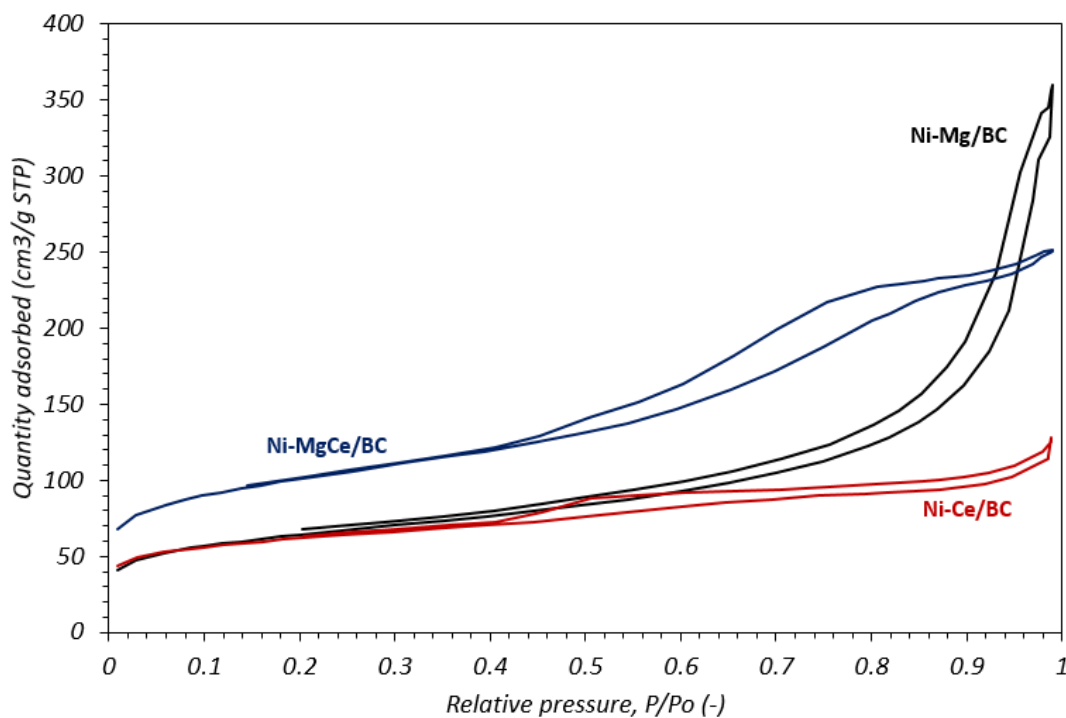


Figura 3. Isoterma de adsorción/desorción de N₂ obtenida para los catalizadores Ni-Me/BC.

Según la clasificación IUPAC, la isoterma corresponde al tipo II con un ciclo de histéresis de tipo H3 o H4. Estas isotermas de tipo II son el resultado de la adsorción sin restricciones de monocapa y multicapa. En la región de baja presión relativa, donde tiene lugar el llenado de microporos, que se considera como un proceso primario de fisisorción, se ha observado una curvatura más gradual que indica que hubo una

cantidad significativa de superposición de la cobertura monocapa y el inicio de la adsorción multicapa [35,36]. Mientras tanto, el llenado de mesoporos anchos comienza a ocurrir a alta presión relativa [37]. El comportamiento de la fisisorción en los mesoporos es distinto de los fenómenos de adsorción que ocurren en los microporos. La adsorción monocapa y la adsorción multicapa que pueden conducir a la condensación de poros muy probablemente puede ocurrir en los mesoporos. El grosor de la multicapa adsorbida en los mesoporos generalmente aumenta con la presión relativa [36]. En el caso de Ni-Mg/BC, se observó la presencia de multicapa adsorbida gruesa y después de la adición de Ce, se ha modificado la textura del catalizador. La formación de adsorción multicapa menos gruesa se puede ver claramente en el catalizador de Ni-MgCe/BC. Para el caso de Ni-Ce/BC, el espesor de la multicapa adsorbida apenas aumenta con la presión relativa.

En la Tabla 3 se muestra los valores del área de superficie BET, el volumen total de poro, el volumen de microporos y el diámetro promedio de poro de los catalizadores sintetizados. Se descubrió que el área de superficie BET de Ni-Mg/BC era de 228 m²/g con un 21% de volumen de microporos. Por otro lado, el área de superficie BET para los catalizadores de Ni-MgCe/BC y Ni-Ce/BC fue de 359 m²/g y 357 m²/g con un porcentaje de volumen de microporos del 46% y 57%, respectivamente.

Tabla 3. Las propiedades de textura de los catalizadores Ni-Me/BC.

Catalizadores	Superficie BET (m ² /g)	Volumen de poro (cm ³ /g)	Volumen de microporo (cm ³ /g)	Diámetro promedio de poro (nm)
Ni-Mg/BC	228	0.556	0.116	28.3
Ni-MgCe/BC	359	0.389	0.177	3.3
Ni-Ce/BC	357	0.179	0.102	1.4

Tras la incorporación de Ce, se ha mejorado el área de superficie BET. Este efecto puede atribuirse a la formación de pequeños cristallitos de CeO₂, que introducen algún efecto geométrico que provoca el desarrollo de una nueva estructura mesoporosa. La distribución del tamaño de poro para los catalizadores Ni-Mg/BC y Ni-MgCe/BC se indica un carácter mesoporoso (2-50 nm, según clasificación IUPAC) mientras que el catalizador Ni-Ce/BC se muestra el carácter microporoso (<2 nm). Claramente, la adición del promotor Ce crea poros más pequeños y aumenta la microporosidad de los catalizadores. Sin embargo, la otra consecuencia de la adición del promotor Ce conduce a la reducción del volumen de poros. Las diferencias entre el volumen de poros y el comportamiento del área de superficie se atribuyeron al hecho de que las partículas metálicas contribuyeron con un área de superficie adicional pero no con un volumen de poro adicional [40].

D.2.1.2 Difracción de rayos X (XRD)

Los patrones XRD de las diferentes muestras de catalizadores de Ni-Mg/BC, Ni-MgCe/BC y Ni-Ce/BC se muestran en la Figura 4. El estudio de XRD en las muestras de catalizador se ha realizado para determinar el tamaño cristalino e identificar la presencia de la fase de material cristalino sobre la capa superficial de catalizadores.

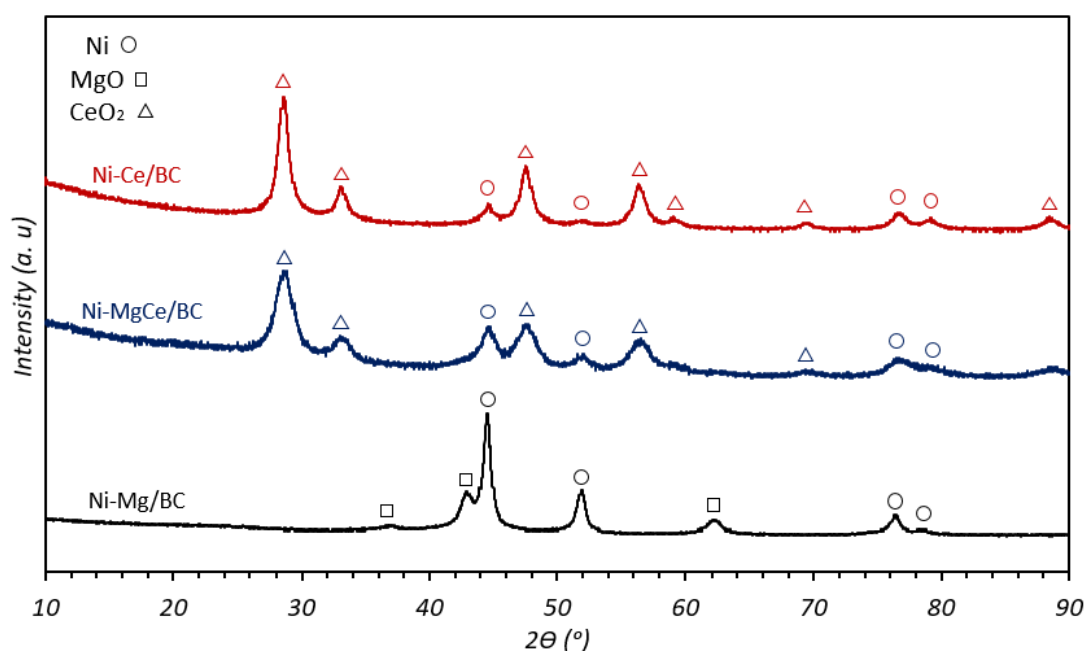


Figura 4. Los patrones XRD de catalizadores de Ni-Mg/BC, Ni-MgCe/BC y Ni-Ce/BC.

En todos los casos estudiados, los picos obtenidos corresponden solo a Ni metálico. No hubo picos asociados a NiO. El pico agudo de Ni se detectó a 2-Theta (2θ) alrededor de 44.5° en el catalizador de Ni-Mg/BC con un tamaño promedio de cristalito de aproximadamente 17 nm. En los catalizadores Ni-MgCe/BC y Ni-Ce/BC, se encontró que el pico identificado de Ni era menos intenso, lo que indica menos contenido de la presencia de Ni después del paso de descomposición durante la preparación. El tamaño promedio de cristalito de las partículas de Ni en los catalizadores Ni-MgCe/BC y Ni-Ce/BC fue de 8 nm y 10 nm, respectivamente. Como se esperaba, la adición del promotor Ce disminuyó el tamaño promedio de cristalito de las partículas de Ni.

Los patrones XRD muestran la reflexión típica de CeO₂ a valores de 2-Theta (2θ) de 28.5° , 33.1° , 47.5° , 56.5° y 69.3° en catalizadores Ni-MgCe/BC y Ni-Ce/BC. Se observó un pico más intenso de CeO₂ en el catalizador Ni-Ce/BC con un tamaño de cristalito promedio de 9 nm mientras que en lo del catalizador Ni-MgCe/BC es igual a 6 nm.

Además, se observaron tres picos de difracción relacionados con MgO en el catalizador de Ni-Mg/BC con un tamaño de cristalito promedio de 8 nm, mientras que en el catalizador de Ni-MgCe/BC no se detectaron picos de cristal. El tamaño de partícula de MgO en el catalizador de Ni-MgCe/BC no se puede estimar, debido a baja

concentración de estos óxidos metálicos que se dispersó altamente sobre la superficie del catalizador y no es detectable por análisis XRD.

La caracterización de las muestras gastadas se realizó para dilucidar las razones por las cuales la actividad de los catalizadores basados en Ni cambió durante la prueba de estabilidad. Las muestras utilizadas se eliminaron de la configuración experimental para poder caracterizar por XRD y TEM (ver sección D.2.1.4). La comparación de los patrones XRD de los catalizadores Ni-Mg/BC, Ni-MgCe/BC y Ni-Ce/BC usados con las muestras frescas se puede observar en la Figura 5.

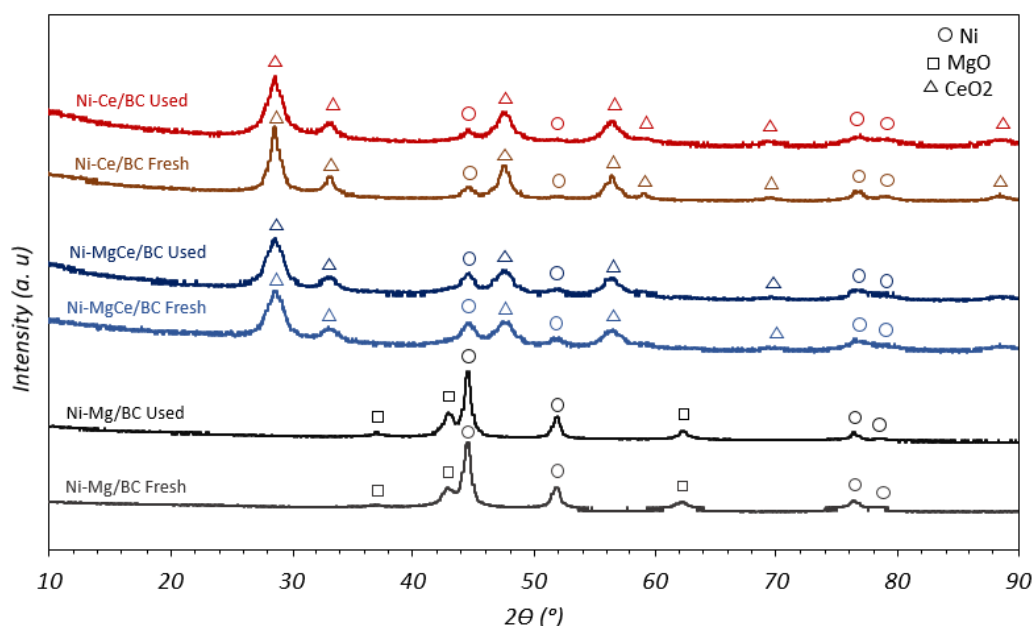


Figura 5. Comparación del patrón XRD para los catalizadores frescos de Ni-Me/BC y los catalizadores usados en la metanación reacción.

Sorprendentemente, los patrones de XRD para todos los catalizadores sintetizados no detectan la presencia de partículas de NiO, lo que significa que no ocurre la reducción de Ni metal después de la reacción de metanación. Además, no se observaron cambios notables en los picos de cada fase de los catalizadores después de la reacción de CO₂ con hidrógeno a 325 °C a lo largo de 8h. A pesar de eso, hubo un ligero cambio en el tamaño promedio de cristalito de las partículas calculadas por la ecuación de Scherrer [39] como se informa en la Tabla 4.

Tabla 4. Estimación del tamaño cristalito de Ni, MgO y CeO₂ calculados por la ecuación de Scherrer antes y después de la reacción.

	Catalizador fresco			Catalizador usado		
Catalizadores/ dp (nm)	Ni	MgO	CeO ₂	Ni	MgO	CeO ₂
Ni-Mg/BC	17	9	-	19	11	-
Ni-MgCe/BC	8	-	6	9	-	6
Ni-Ce/BC	10	-	9	12	-	6

Los resultados de los tamaños de cristal de Ni, MgO y CeO₂ después de la reacción, medidos por la ecuación de Scherrer, sugirieron que el aumento en los tamaños de cristalito se debió a la sinterización de las partículas [8]. La presencia de ambos promotores Mg y Ce en el catalizador Ni-MgCe/BC redujo la sinterización de Ni y probablemente puede alargar la vida útil del catalizador. También se encuentra que no se ha producido la sinterización de CeO₂. En el caso del catalizador Ni-Ce/BC, se produjo la sinterización de Ni y aumentó el tamaño del cristalito de 10 nm a 12 nm. En contraste, el tamaño de cristalito de CeO₂ ha disminuido de 9 nm a 6 nm.

D.2.1.3 El análisis termogravimétrico en aire (TGA-Aire)

Los análisis termogravimétrico en el aire (TGA-Aire) se llevan a cabo para determinar la composición cuantitativa de los metales presencia en los catalizadores soportados por carbón biomórficos. La Figura 6 se muestra las curvas TGA-Aire para los catalizadores de Ni-Me/BC sintetizados.

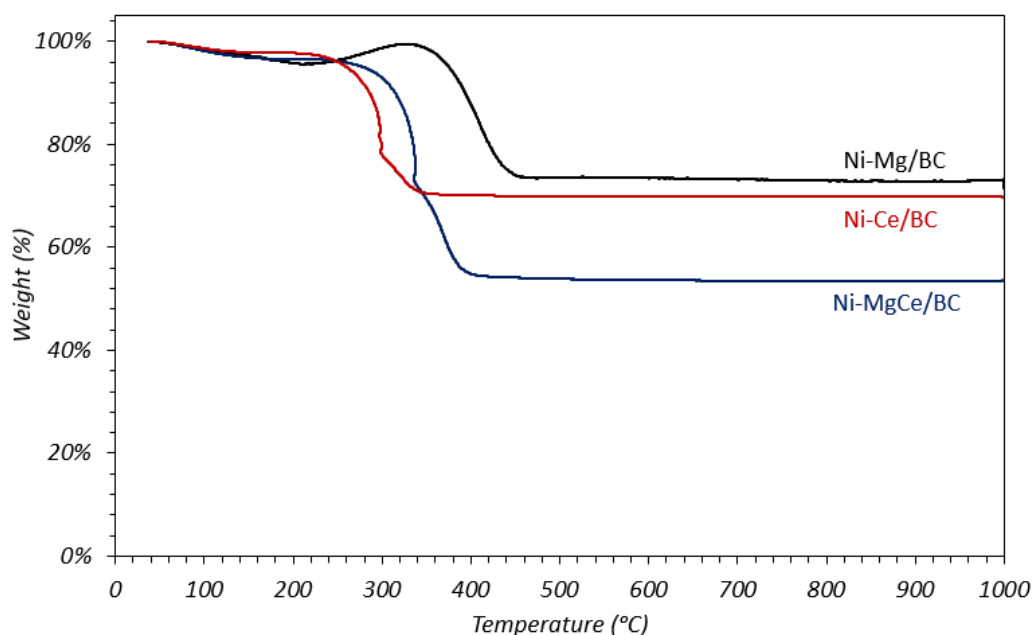


Figura 6. Análisis de TGA-Aire de los catalizadores Ni-Me/BC.

Según [41,42], la combustión de carbón biomórfico se produce en el intervalo de temperatura de 470 °C y 650 °C. Como se muestra en la Figura 6, la curva TGA-Aire para el catalizador Ni-Mg/BC muestra una pérdida de peso que comienza desde aproximadamente 345 °C hasta 460 °C. Mientras tanto, para los catalizadores Ni-MgCe/BC y Ni-Ce/BC, los picos de combustión aparecen a una temperatura de 250 °C y 230 °C, respectivamente. La combustión de carbón biomórfico en estos tres catalizadores sintetizados se ha producido a una temperatura inferior a la mencionada en [41,42] debido al efecto catalítico del Ni durante la combustión [43]. Además, entre la temperatura de 250 °C y 345 °C, se observó un notable aumento de peso en la curva TGA de Ni-Mg/BC. Esta situación probablemente se atribuye a la oxidación de Ni a NiO. No se detectó un aumento de peso significativo en los catalizadores de Ni-MgCe/BC y Ni-Ce/BC debido a la menor presencia de Ni metálico en el soporte de carbón biomórfico en comparación con los catalizadores de Ni-Mg/BC como se muestra en la Tabla 5.

Tabla 5. Porcentaje de Ni, Mg, Ce y BC presentes en los catalizadores Ni-Me/BC.

Catalizadores/ Composiciones (%)	Ni	Mg	Ce	BC
Ni-Mg/BC	42%	18%	-	40%
Ni-MgCe/BC	20%	4%	24%	52%
Ni-Ce/BC	19%	-	46%	35%

Según los resultados de XRD, después de la etapa de descomposición durante la preparación, se encontraron partículas de Ni, MgO y CeO₂ en los catalizadores sintetizados correspondientes. Después de la oxidación en los análisis TGA-Aire, los materiales restantes encontrados en Ni-Mg/BC fueron cenizas, NiO y MgO; cenizas, NiO, MgO y CeO₂ en el caso de Ni-MgCe/BC; y cenizas, NiO y CeO₂ en el caso de Ni-Ce/BC. Como se esperaba, los porcentajes en peso de Ni, Mg y Ce aumentaron en los catalizadores finales en comparación con la cantidad inicial en la celulosa bruta debido a la pérdida de material carbonoso en la etapa de descomposición térmica durante la síntesis del catalizador. De hecho, la descomposición térmica es el factor crucial para controlar el contenido final y la dispersión de los metales sobre la superficie del catalizador [44].

D.2.1.4 Microscopía electrónica de transmisión (TEM)

La morfología de los catalizadores sintetizados se investigó utilizando microscopía electrónica de transmisión (TEM). La Figura 7 muestra las imágenes TEM de los catalizadores Ni-Me/BC nuevos y usados.

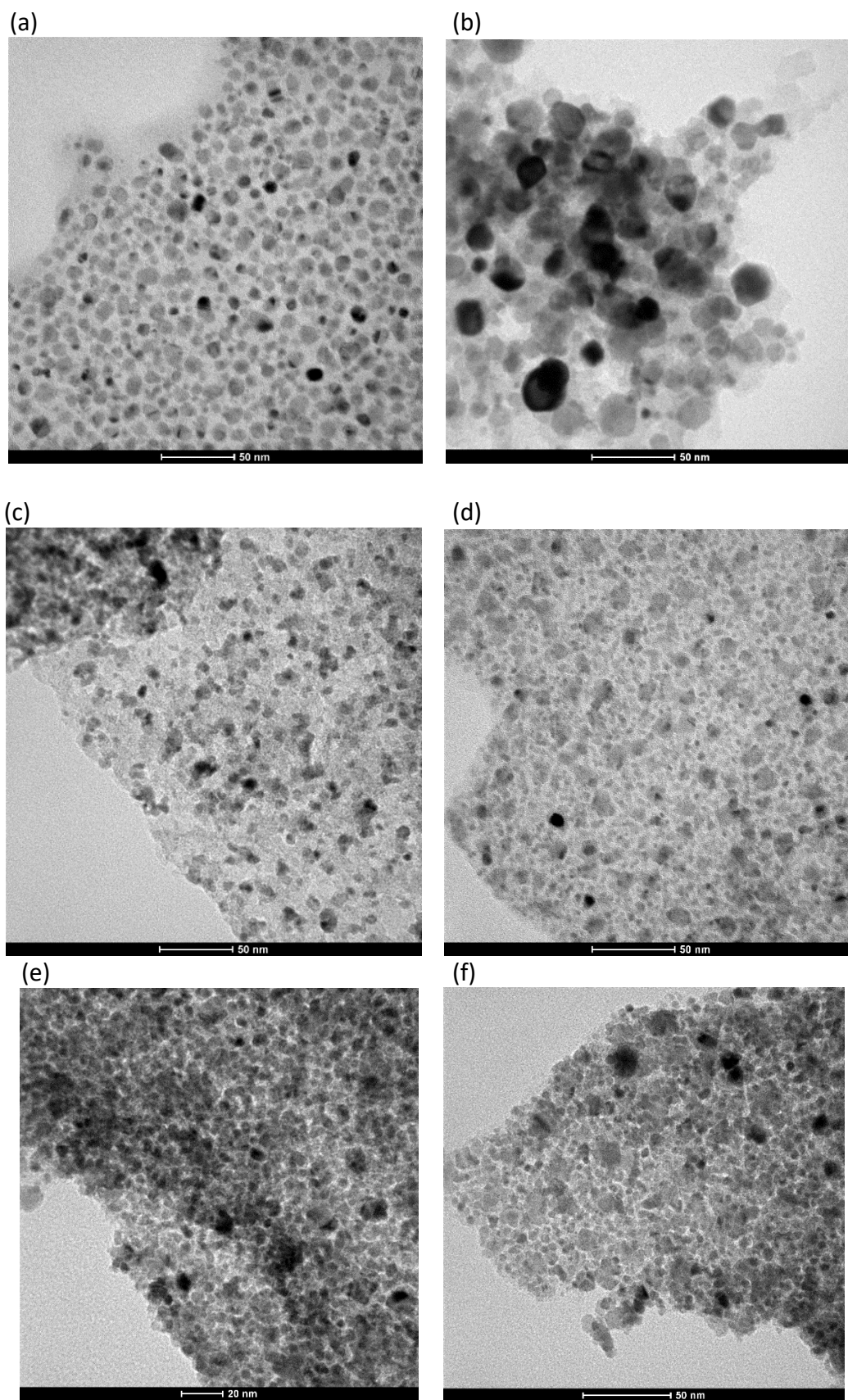


Figura 7. Imágenes obtenidas por TEM del catalizador de Ni-Mg/BC (a) fresco (b) usado, catalizador de Ni-MgCe/BC (c) fresco (d) usado y catalizador de Ni-Ce/BC (e) fresco (f) usado.

Nuevos catalizadores de Ni-Mg/BC (Figura 7a), Ni-MgCe/BC (Figura 7c) y Ni-Ce/BC (Figura 7e), tras la descomposición térmica a 600 °C, parecen tener una alta dispersión de partículas de metales sobre el soporte carbonosos, presentando distribuciones estrechas de 10.7 ± 2.8 nm, 9.6 ± 2.1 nm y 8.9 ± 2.3 nm, respectivamente.

Después de la reacción de CO₂ con hidrógeno a lo largo de 8h, las partículas se mantuvieron bien dispersas, aunque se observaron partículas más grandes. La imagen de TEM para el catalizador de Ni-Mg/BC después de la reacción (Figura 7b) muestra que se ha producido agregación de las partículas. El tamaño medio de partícula es 18.8 ± 6.1 nm.

El tamaño promedio de partícula para los catalizadores sintetizados determinados por la técnica TEM se muestra en la Tabla 6. Asimismo, el tamaño estimado de las partículas calculadas por la ecuación de Scherrer en el método XRD (Tabla 4) parece estar en un acuerdo razonable con los resultados de TEM. Por lo tanto, a partir de los resultados obtenidos para la caracterización por XRD y TEM antes y después de la reacción de metanación, la estabilidad térmica de los catalizadores disminuye en el siguiente orden: Ni-MgCe/BC > Ni-Ce/BC > Ni-Mg/BC [45].

Tabla 6. El tamaño promedio de partícula calculado por la técnica TEM para los catalizadores Ni-Me/BC nuevos y usados.

Catalizadores/dp promedio (nm)	Nuevo	Usado
Ni-Mg/BC	10.7 ± 2.8	18.8 ± 6.1
Ni-MgCe/BC	9.6 ± 2.1	9.9 ± 2.7
Ni-Ce/BC	8.9 ± 2.3	8.6 ± 2.2

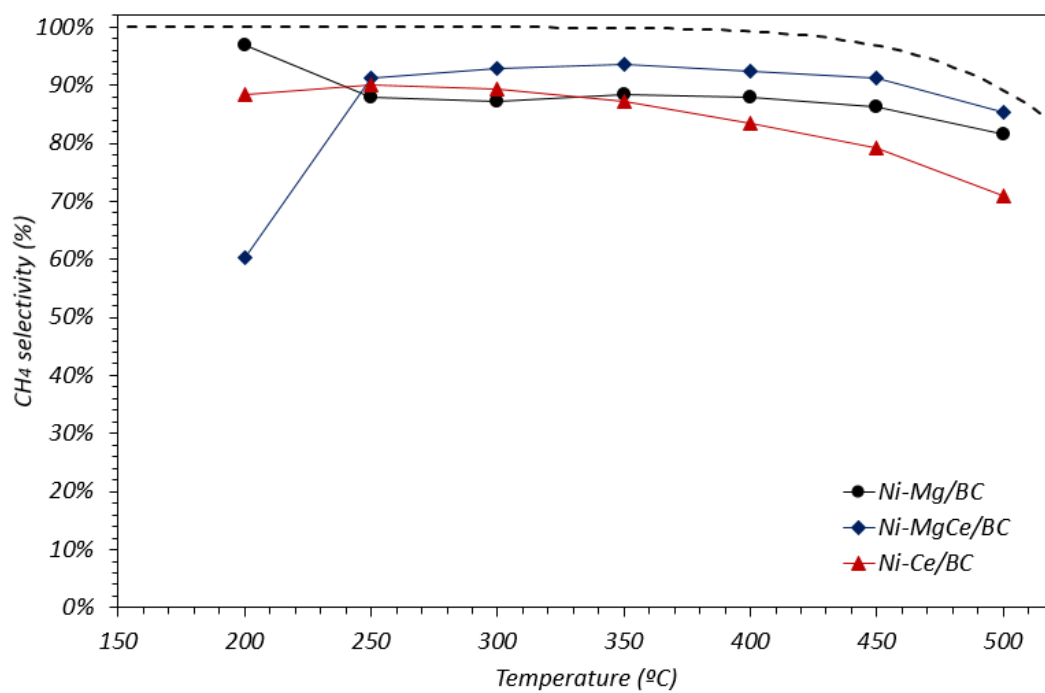
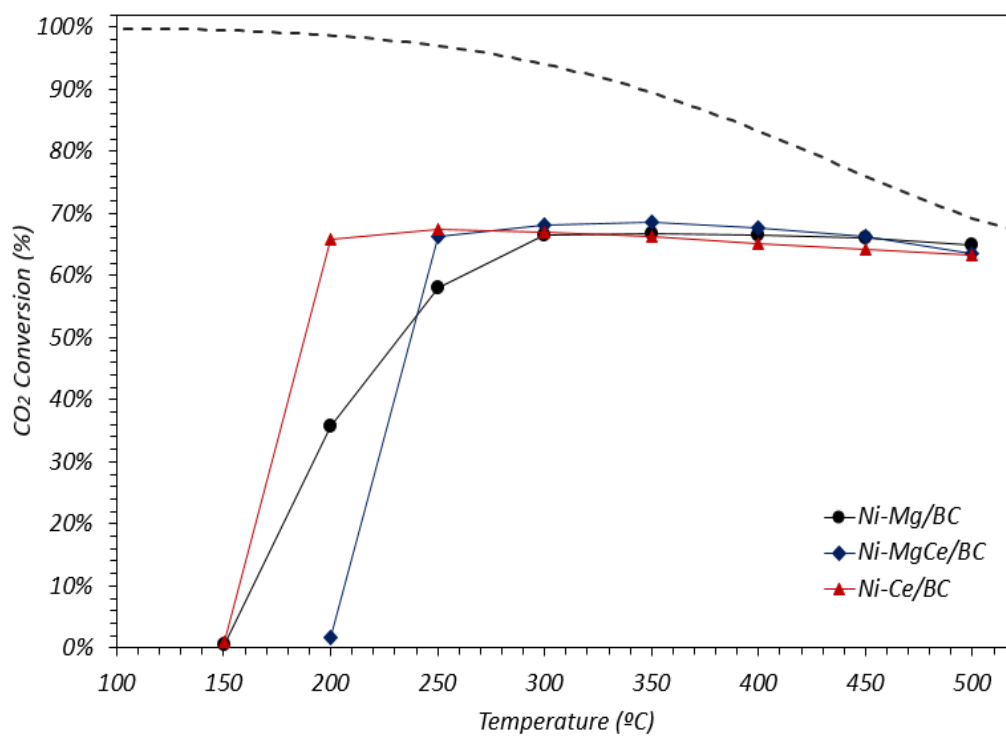
C.2.2 Estudio sobre la actividad catalítica

Para estudiar la actividad catalítica de cada catalizador, se realizó el análisis del efecto de la temperatura de reacción. Después de una reducción in situ del catalizador de 10 minutos, se alimentaron en el reactor 700 mL/min de gases mezclados con relación de H₂:CO₂ = 4:1 y el resto N₂ para la evaluación catalítica. Los datos de actividad en estado estacionario a diferentes temperaturas se midieron durante 30 minutos de reacción para cada temperatura, comenzando desde la temperatura más alta que es 500 °C y se disminuyó hasta que no se detectó más conversión de CO₂.

D.2.2.1 Comparación del rendimiento catalítico de los catalizadores Ni-Me/BC sintetizados

La Figura 8 muestra la comparación de la conversión de CO₂, selectividad y rendimiento de CH₄ para los catalizadores sintetizados en función de la temperatura de reacción para determinar qué catalizador tiene un mejor rendimiento para la metanación de CO₂.

Methane Synthesis by CO₂ Hydrogenation Using Ni based Catalysts Supported on Biomorphic Carbon



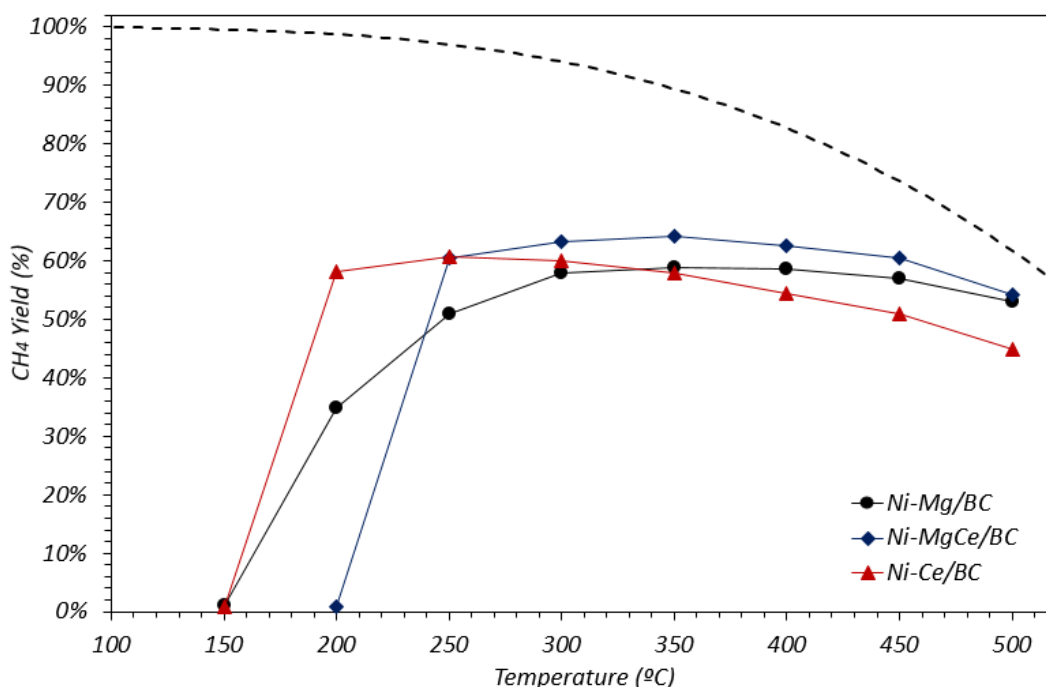


Figura 8. Comparación del rendimiento catalítico para la metanación de CO₂ de catalizadores Ni-Me/BC. Las líneas discontinuas representan los valores de equilibrios.

La conversión de CO₂ lograda por estos tres catalizadores dentro del rango de 300 °C a 500 °C no muestra una gran diferencia. Sin embargo, la mayor conversión de CO₂ (68,7%) obtenida fue por catalizador de Ni-MgCe/BC a 350 °C. Como se puede ver en la figura, la selectividad del CH₄ deseado alcanzado por Ni-MgCe/BC estaba muy cerca a los valores de equilibrio en comparación con los demás con el valor máximo de 93,5% a 350 °C. Además, el rendimiento máximo de CH₄ (64,2%) fue alcanzado también por Ni-MgCe/BC a la temperatura de 350 °C. El rendimiento catalítico general para estos tres catalizadores siguió el orden general Ni-MgCe/BC > Ni-Ce/BC > Ni-Mg/BC, que se puede ver claramente en la Figura 9. Como se esperaba, el catalizador Ni-MgCe/BC exhibe la actividad catalítica más alta debido a la mayor área de superficie de BET y al alto volumen de microporos caracterizado por la técnica de isoterma de adsorción-desorción de N₂.

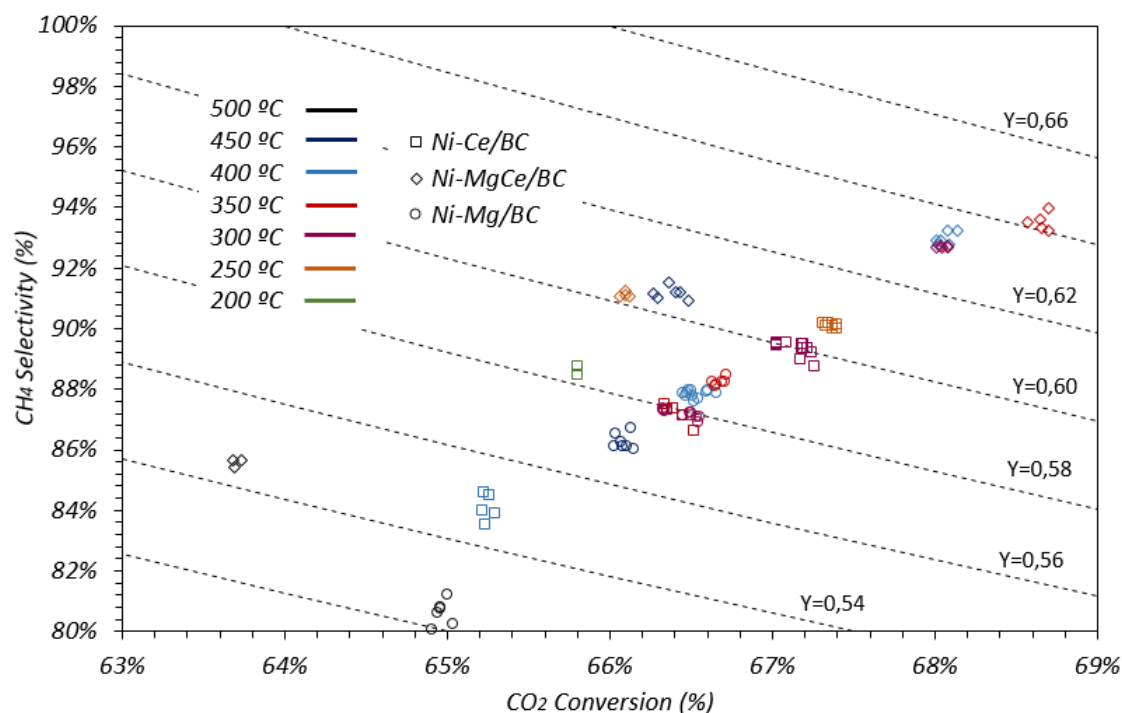


Figura 9. El resumen del rendimiento catalítico de los catalizadores Ni-Me/BC.

D.2.3 Estudio sobre la estabilidad de catalizador

Se ha realizado una prueba catalítica adicional sobre los catalizadores Ni-Me/BC para estudiar el comportamiento catalítico en términos de estabilidad y actividad a una temperatura constante de 325 °C continuamente durante 8h. Antes de la reacción, el catalizador sintetizado se redujo en atmósfera reductora (50% H₂, 50% N₂) a 500 °C por 10 minutos. Luego, se introdujo un flujo constante de 700 mL/min de gases mezclados en el reactor con una relación estequiométrica de H₂/CO₂ para comenzar la prueba de estabilidad.

D.2.3.1 Comparación de estabilidad de los catalizadores Ni-Me/BC sintetizados

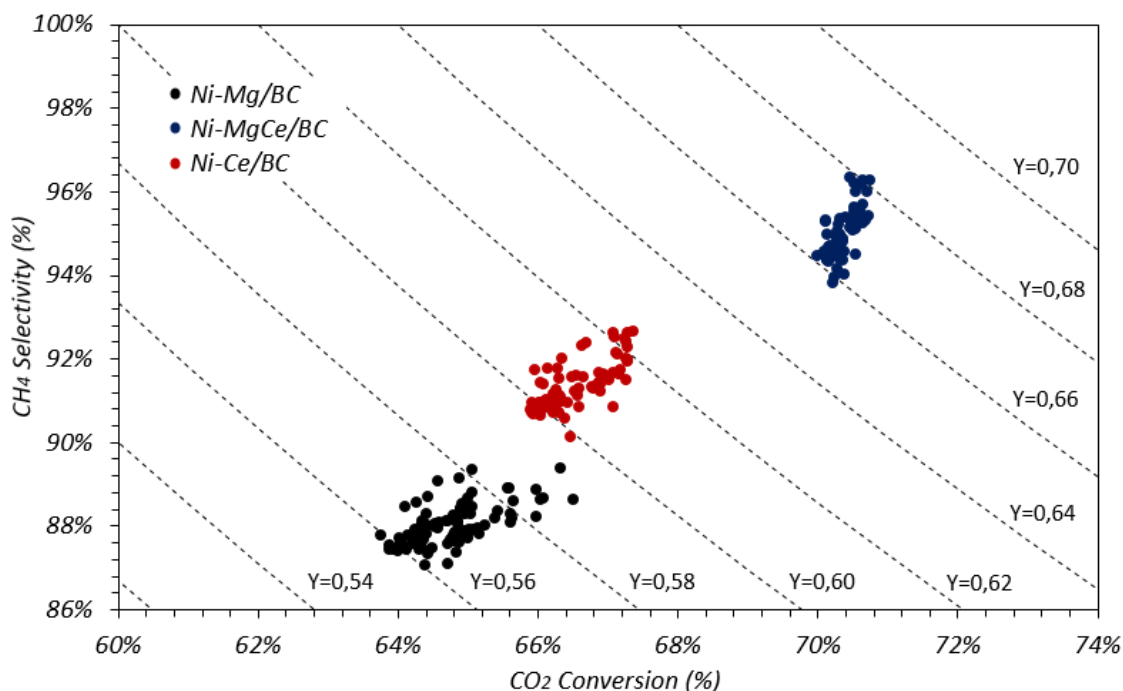


Figura 10. El resumen de estabilidad de catalizadores Ni-Me/BC por 8h en la corriente.

La Figura 10 muestra el resumen de los estudios de estabilidad de catalizadores en la metanación de CO₂. Como se puede observar, no se detectaron cambios significativos en los valores de conversión de CO₂, selectividad y rendimiento del CH₄ deseado, lo que indica que todos los catalizadores fueron muy estables por las 8 horas en la corriente. A pesar de tener los mismos valores de conversión de CO₂ y H₂, selectividad y rendimiento del CH₄ deseado, antes y después de 8h en la corriente, se detectaron ligeros cambios en los catalizadores de Ni-Mg/BC (aproximadamente 4%), Ni-Ce/BC (aproximadamente 1%) y no se detectaron cambios en los valores obtenidos por el Ni-MgCe/BC. Dichas disminuciones ocurridas en el rendimiento de los catalizadores se debieron a la sinterización de partículas sobre la superficie del soporte carbonosos. Como se predijo, la estabilidad de los catalizadores disminuye en el siguiente orden: Ni-MgCe/BC > Ni-Ce/BC > Ni-Mg/BC.

D.2.4 Estudio en la variación de la relación molar de H₂:CO₂ sobre el rendimiento catalítico del catalizador Ni-MgCe/BC

En la prueba de actividad catalítica y estabilidad que se realizó previamente se demostró que el catalizador Ni-MgCe/BC es el más activo entre los tres catalizadores. Por lo tanto, este experimento se llevó a cabo para examinar el rendimiento del catalizador en la relación estequiométrica por debajo y por encima del equilibrio. También es para determinar la concentración ideal de gas H₂ y CO₂ en la alimentación y la temperatura de reacción.

D.2.4.1 Comparación del rendimiento catalítico de las diversas concentraciones de H₂ a temperatura constante

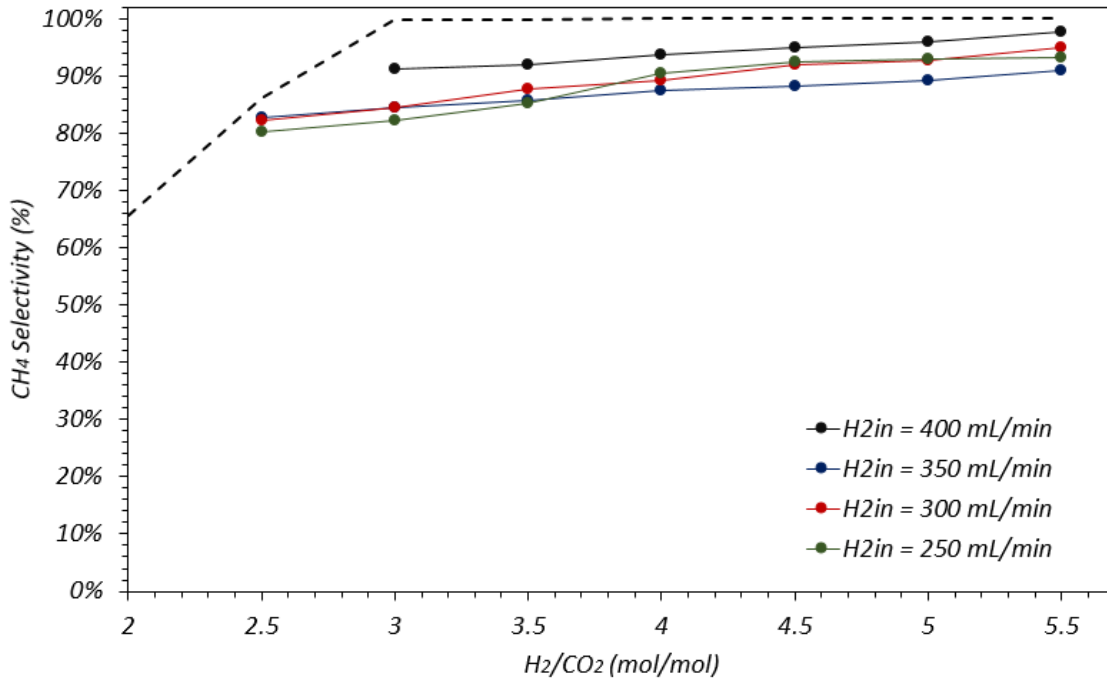


Figura 11. Rendimiento catalítico de diferentes concentraciones de H₂ en función de la relación molar H₂/CO₂ a 325 °C.

La Figura 11 se muestran el rendimiento catalítico de las diferentes concentraciones de H₂ a la entrada en función de la relación molar H₂:CO₂ a una temperatura constante de 325 °C; los valores de equilibrio también se informaron para comparación. No se observaron diferencias notables en el resultado de la conversión de CO₂ para las diversas concentraciones de entrada de H₂. Sin embargo, en la selectividad y rendimiento del CH₄ deseado, el rendimiento del catalizador con una concentración de H₂ de entrada de 400 mL/min fue mucho más cercano a los valores de equilibrio. Curiosamente, el rendimiento del catalizador con varias concentraciones de entrada de H₂ disminuye en el siguiente orden: 400 mL/min > 300 mL/min > 250 mL/min > 350 mL/min.

D.2.4.2 Comparación del rendimiento catalítico de las diversas concentraciones de CO₂ a temperatura constante

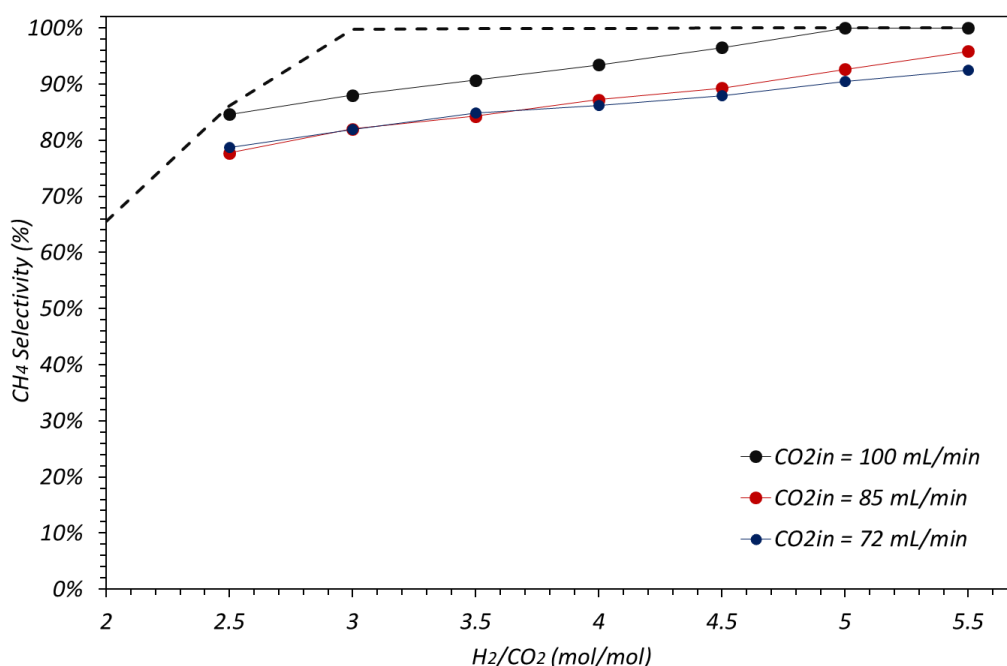


Figura 12. Rendimiento catalítico de diferentes concentraciones de CO₂ en función de la relación molar H₂/CO₂ a 325 °C.

La Figura 12 muestra el rendimiento catalítico de diferentes concentraciones de CO₂ a la entrada en función de la relación molar H₂/CO₂ a una temperatura constante de 325 °C; los valores de equilibrio también se informaron para comparación. En esta figura se puede observar un excelente rendimiento catalítico del catalizador Ni-MgCe/BC con la concentración de 100 mL/min de CO₂ en la alimentación. Vale la pena señalar que la selectividad del CH₄ deseado con la concentración de CO₂ en la alimentación como se menciona muestra una diferencia crucial en comparación con el resto, por lo que el equilibrio termodinámico se logró en una relación molar de 5 y también en una relación molar más baja de 2,5. Por lo tanto, el rendimiento catalítico óptimo alcanzado por este catalizador fue con 100 mL/min de concentración de CO₂ en la alimentación seguido de 85 mL/min y 72 mL/min.

D.2.4.3 Comparación del rendimiento catalítico de las diversas temperaturas de la reacción a concentración constante de H₂

Al mantener la concentración de gas H₂ en la alimentación, que es de 400 mL/min, en la Figura 13 se muestran los resultados del rendimiento catalítico realizado a diferentes temperaturas de reacción en función de la relación molar de H₂/CO₂. Las líneas discontinuas que representan los valores de equilibrio también reportados para comparación.

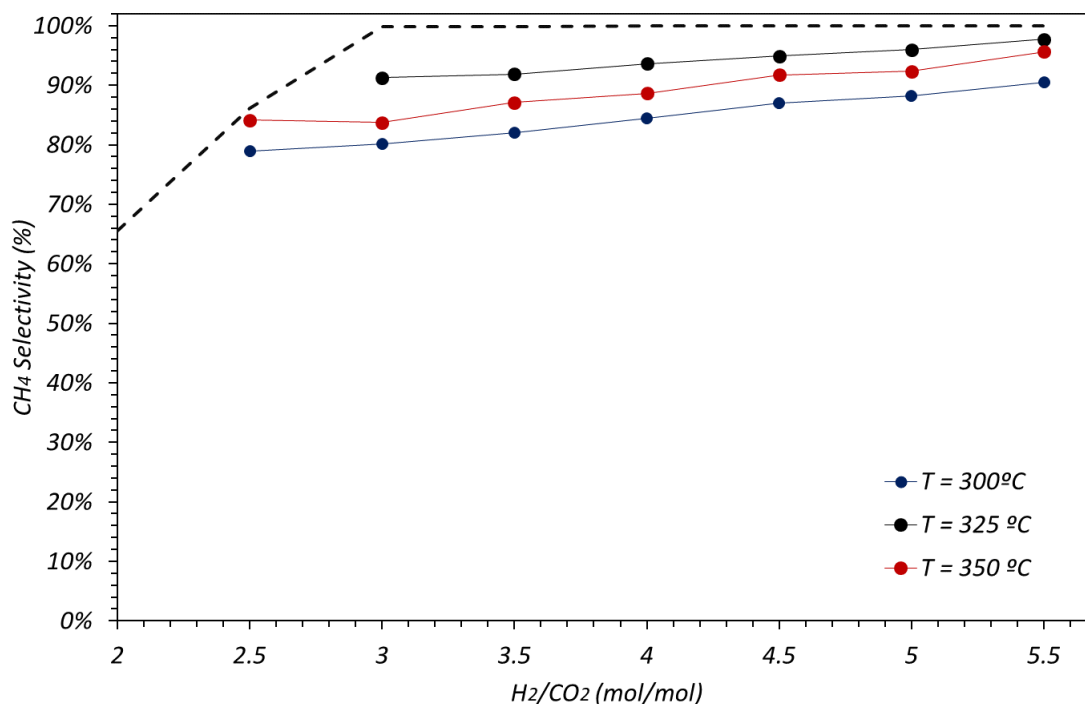


Figura 13. Rendimiento catalítico de diferentes temperaturas de la reacción en función de la relación molar H₂/CO₂ a 400 mL/min de H₂.

A la relación molar por debajo del valor estequiométrico, la conversión de CO₂ lograda a 300 °C, 325 °C y 350 °C fue aproximadamente la misma, sin embargo, por encima del valor estequiométrico, la mayor conversión de CO₂ obtenida fue de 325 °C. Para el caso de selectividad y rendimiento de CH₄, los valores experimentales más altos obtenidos también estaban a la temperatura de 325 °C. Por lo tanto, la mejor temperatura de reacción para la reacción de metanación fue de 325 °C seguido de 350 °C y 300 °C.

D.2.4.4 Comparación del rendimiento catalítico de las diversas temperaturas de la reacción a concentración constante de CO₂

La Figura 14 se muestra los resultados del rendimiento del catalizador llevado a cabo con la función de la relación molar de H₂/CO₂ a diferentes temperaturas de reacción. Las líneas discontinuas que representan los valores de equilibrio también informaron para comparación. La concentración del gas H₂ se varió con la relación molar correspondiente y la concentración de gas CO₂ en el gas de alimentación se mantuvo a 100 mL/min.

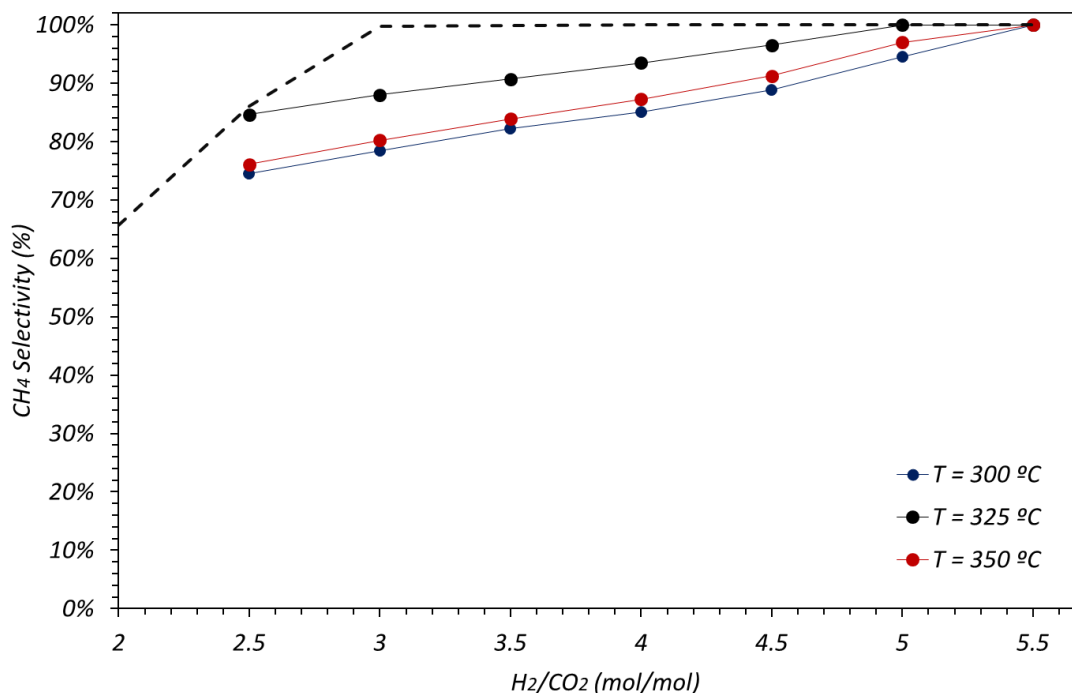


Figura 14. Rendimiento catalítico de diferentes temperaturas de la reacción en función de la relación molar H₂/CO₂ a 100 mL/min de CO₂.

Los resultados de la conversión experimental de CO₂ obtenida fueron similares con el experimento anterior, señalando que, a una relación molar más alta, el catalizador se realizó mejor a la temperatura de 325 °C. Los valores más altos de conversión de H₂, selectividad y rendimiento del CH₄ deseado también se lograron a la temperatura de 325 °C. Vale la pena mencionar que a la temperatura de 325 °C, la selectividad de CH₄ se acercó al equilibrio en la relación molar de 5 y más tarde en la temperatura de 300 °C y 350 °C también se acercó al equilibrio, pero en la relación molar más alta de 5,5.

En este experimento y en el anterior (sección D.2.4.3), el catalizador Ni-MgCe/BC funciona mejor a la temperatura de 325 °C. Vale la pena señalar que la prueba de estabilidad se ha llevado a cabo (sección D.2.3.1) en las mejores condiciones de operación durante 8h en la corriente (i.e. a temperatura de reacción 325 °C y con la relación molar estequiométrica de H₂/CO₂).

D.3 CONCLUSIONES

La técnica de mineralización biomórfica es un método fácil y apropiado para preparar catalizadores basados en carbón biomórfico. El procedimiento de síntesis de catalizadores incluye una etapa de descomposición térmica en una atmósfera reductora de celulosa previamente impregnada con los precursores de nitratos metálicos.

Los resultados de caracterización indican que la adición del promotor Ce ha aumentado el área de superficie BET y la microporosidad de los catalizadores. Además, también aumentó la dispersión de partículas de Ni sobre la superficie de los catalizadores al disminuir el tamaño de cristalito del Ni. El porcentaje en peso de Ni, MgO y CeO₂ se incrementó en los catalizadores finales en comparación con la cantidad inicial en la celulosa cruda debido a la pérdida de material carbonoso durante la etapa de descomposición.

Los resultados de la caracterización muestran que el catalizador Ni-MgCe/BC tiene un área de superficie BET más grande y un alto volumen de microporos. Está demostrado en la reacción de metanación de CO₂, que este catalizador fue el más activo y selectivo a una temperatura de 350 °C.

El catalizador Ni-MgCe/BC también muestra un gran rendimiento en la prueba de estabilidad. Después de 8h en la corriente a 325 °C, la conversión de CO₂ y H₂, así como la selectividad y el rendimiento de CH₄ permanecieron constantes. Los resultados de la caracterización del catalizador después de la reacción han demostrado que la sinterización del catalizador se produjo en Ni-Mg/BC y Ni-Ce/BC; sin embargo, en Ni-MgCe/BC no se ha encontrado una sinterización significativa de partículas.

Debido al gran rendimiento alcanzado por Ni-MgCe/BC en la prueba de actividad catalítica y estabilidad, se realizó el estudio adicional sobre el efecto de diferentes composiciones de alimentación y temperatura de reacción en función de la relación molar H₂/CO₂. Los resultados indican que la temperatura de reacción óptima para producir CH₄ fue 325 °C, donde la conversión y la selectividad fueron máximas. Por otro lado, la relación óptima H₂/CO₂ fue 4, confirmando los resultados encontrados en la bibliografía.

Finalmente, y como trabajo futuro, el amplio conjunto de datos cinéticos obtenidos en este trabajo, permitirá la propuesta y evaluación de modelos cinéticos rigurosos y el cálculo de los parámetros correspondientes.