



UNCUYO
UNIVERSIDAD
NACIONAL DE CUYO

TESIS DE DOCTORADO

TÍTULO DEL TRABAJO

**DESARROLLO DE CATALIZADORES PARA MITIGACIÓN DE LAS
EMISIONES DE CO₂ MEDIANTE SU TRANSFORMACIÓN EN
PRODUCTOS DE VALOR AGREGADO**

Nombre del Tesista: **Gabriel De Piano**

Nombre del Director: **Fabiana Cristina Gennari**

Nombre del Codirector: **Julio José Andrade Gamboa**

Mendoza, Argentina 2024



UNCUYO
UNIVERSIDAD
NACIONAL DE CUYO

FACULTAD DE CIENCIAS EXACTAS Y
NATURALES

TESIS DE DOCTORADO EN CIENCIA Y
TECNOLOGÍA

**Desarrollo de catalizadores para mitigación de
las emisiones de CO₂ mediante su
transformación en productos de valor agregado**

Tesista: Lic. Gabriel De Piano

Directora: Dra. Fabiana Cristina Gennari

Codirector: Dr. Julio Andrade Gamboa

Mendoza, Argentina 2024

Agradecimientos

Quiero expresar mi agradecimiento a todas las personas que han hecho posible la realización de esta tesis doctoral.

Para comenzar, me gustaría agradecer a todas las personas del Departamento Físicoquímica de Materiales del Centro Atómico Bariloche. Especialmente a mis directores Fabiana Cristina Gennari y Julio José Andrade Gamboa. También quisiera agradecer a todas las personas del departamento que han colaborado para el desarrollo de esta tesis. En especial, me gustaría mencionar la ayuda recibida por Silvia Rivas, sin cuya colaboración, ninguno de los proyectos o investigaciones realizadas, hubieran sido posibles.

A todos mis compañeros de oficina a lo largo de estos años, especialmente a Andrea, Ignacio, Sara y Alberto con los cuales se ha compartido más que un espacio de trabajo.

A Andrés, Lu, Tato, Cami, Ernesto, Franco, Nair y Mica por todos los momentos compartidos en Bariloche, las salidas a la montaña y todas las experiencias durante estos años en el sur del país.

A Walter, Hugo, Flor, Mari, Seba, Gonza, Agus, Mauro y Meli, por la cantidad de actividades, sugerencias, generosidad y apoyo durante muchos momentos vividos en Bariloche.

A mis amigos de la carrera de grado, Facu, Juli, Eito, Lauti, Lucas y Chechen, que han seguido acompañando este proceso a la distancia, y sin cuya amistad nada sería posible.

A Nico, Maxi, Lean, Lucho, Pepe, Carlos, Martín, Manu, Ro, Dai, Jorge y Vane por todo el apoyo, las charlas, los consejos y su acompañamiento durante todo este tiempo.

A Silvia, Plomo y Armando por haberme recibido durante 4 meses constituyéndose en unos anfitriones increíbles. Realmente he aprendido mucho de ustedes.

A Andrés y Noe por los consejos, el acompañamiento, las charlas y la amistad.

A mi familia por todo el apoyo recibido durante todos los momentos vividos.

Finalmente me gustaría agradecer a todas las instituciones públicas de educación, que me han moldado como persona, me han instruido y formado a lo largo de toda mi vida. Especialmente a la Universidad de Buenos Aires, en cuyos claustros he estado desde los 13 años, he hecho la carrera de grado en una de sus facultades y me ha formado como persona y como profesional. Al instituto Balseiro y a la Universidad de Cuyo, por la oportunidad dada para poder continuar formándome con una beca doctoral. A la comisión Nacional de Energía Atómica, en cuyas dependencias he desarrollado mi primera experiencia profesional y que ha puesto a disposición sus capacidades de laboratorios para que pueda desarrollar la presente tesis doctoral. Por último, al Conicet que ha financiado la presente tesis.

Índice de contenidos

Resumen.....	1
Abstract.....	3
Introducción.....	5
Capítulo 1- Escenario energético y rol del hidrógeno.....	7
1. Escenarios para el uso del Hidrógeno como vector energético.....	10
1.1. Clasificación del Hidrógeno según la fuente de producción.....	11
1.2. Producción de hidrógeno por reformado de combustibles fósiles.....	12
1.2.1. Reformado por vapor de agua (SMR).....	12
1.2.2. Método por oxidación parcial (POx).....	13
1.2.3. Método de reformado autotérmico (ATR) o reformado oxidativo por vapor de agua.....	13
1.2.4. Producción de hidrógeno por pirólisis de hidrocarburos.....	14
1.3. Producción de hidrógeno a partir de fuentes renovables.....	14
1.3.1. Producción a partir de biomasa.....	15
1.3.1.1. Obtención de hidrógeno a partir de biomasa por vía termoquímica.....	15
1.3.1.2. Obtención de hidrógeno a partir de biomasa por vía biológica.....	16
1.3.2. Ruptura de la molécula de agua.....	16
1.3.2.1. Electrólisis.....	16
1.3.2.2. Termólisis.....	18
1.4. Costos de la producción de Hidrógeno.....	18
1.5. Escenario para el uso del proceso <i>Power to Gas</i>	20
1.6. Hipótesis del trabajo de tesis.....	23
1.7. Referencias.....	25
Capítulo 2- Técnicas de caracterización y de medición de los catalizadores.....	27
2.1. Adsorción física.....	27
2.2. Difracción de rayos X de polvos (XRPD).....	32
2.3. Microscopía electrónica.....	34

2.3.1. Microscopía electrónica de transmisión (TEM).....	35
2.3.2. Microscopía electrónica de barrido (SEM).....	37
2.4. Espectroscopía Raman.....	37
2.5. Espectroscopía fotoelectrónica de rayos X (XPS).....	38
2.6. Reactividad de los catalizadores.....	38
2.6.1. Reducción a temperatura programada (TPR).....	38
2.6.2. Desorción a temperatura programada (TPD).....	40
2.6.3. Caracterización por quimisorción de gases reactivos.....	41
2.7. Mediciones de actividad catalítica.....	43
2.8. Cálculos termodinámicos.....	45
2.9. Referencias.....	46
Primera parte.....	49
Capítulo 3- Síntesis y caracterización de catalizadores bimetálicos Ni-Fe depositados sobre distintos soportes.....	51
3.1. Revisión bibliográfica.....	51
3.2. Síntesis del soporte $Ce_{0,8}Zr_{0,2}O_2$ (CZ).....	54
3.3. Caracterización de los soportes CZ y SiO_2 comercial (S).....	57
3.3.1. Difracción de rayos X (XRPD).....	57
3.3.2. Reducción a temperatura programada (TPR).....	58
3.3.3. Adsorción física de N_2	59
3.4. Protocolos de síntesis de los catalizadores.....	61
3.4.1. Impregnación húmeda.....	61
3.4.2. Por adhesión de nanopartículas al soporte (SNP).....	61
3.5. Caracterización de los catalizadores.....	62
3.5.1. Difracción de rayos X de polvos.....	62
3.5.1.1. Análisis de las muestras sintetizadas por impregnación.....	62
3.5.1.2. Análisis de las muestras sintetizadas por adhesión de las nanopartículas.....	67
3.5.2. Caracterización textural por fisisorción de N_2	68
3.5.2.1. Catalizadores sintetizados mediante el método de impregnación.....	68
3.5.2.2. Catalizadores sintetizados por el método SNP.....	70
3.5.3. Caracterización morfológica y composicional de los catalizadores.....	72
3.5.4. Caracterización microestructural de los catalizadores.....	76
3.5.5. Caracterización por espectroscopia fotoelectrónica de rayos X.....	80

3.5.6. Caracterización por quimisorción de CO.....	81
3.5.7. Reducción a temperatura programada (TPR).....	82
3.5.7.1. Catalizadores sintetizados por impregnación.....	82
3.5.7.1.1. Resumen de resultados de las TPR realizadas sobre catalizadores sintetizados mediante impregnación.....	87
3.5.7.2. Catalizadores sintetizados mediante el método SNP.....	88
3.5.8. Desorción a Temperatura programada (TPD-CO ₂).....	90
3.6 Conclusiones del capítulo.....	91
3.7. Referencias.....	93
Capítulo 4- Estudio de la actividad catalítica de catalizadores mediante la reutilización de CO ₂ para la producción de metano.....	99
4.1. Análisis termodinámico de la reacción de metanación de CO ₂	99
4.2. Actividad catalítica de los catalizadores sintetizados mediante impregnación.....	101
4.2.1. Comportamiento de los catalizadores luego de la pre -reducción en flujo de H ₂ (5%) en Ar.....	101
4.2.1.1. Efecto de la carga metálica agregada al catalizador.....	104
4.2.2. Estabilidad de los catalizadores luego de horas de operación.....	105
4.2.3. Consideraciones generales de los catalizadores teniendo en cuenta las caracterizaciones realizadas en el capítulo 3.....	108
4.2.4. Comportamiento de los catalizadores luego de la pre-reducción en condiciones severas (H ₂ puro).....	111
4.3. Estudios de parámetros de actividad correspondiente a los catalizadores sintetizados mediante el método SNP.....	112
4.4. Conclusiones.....	115
4.5. Referencias.....	116
Segunda parte	119
Capítulo 5- Síntesis y caracterización de catalizadores Ni-CeO ₂ soportados sobre Alúmina.....	121
5.1. Introducción.....	121
5.2. Síntesis de los catalizadores Ni-Ce/Al ₂ O ₃	123
5.3. Caracterizaciones.....	124
5.3.1. Caracterización textural por adsorción de N ₂	124
5.3.2. Análisis estructural y térmico del soporte.....	126

5.3.3. Difracción de rayos X de las muestras impregnadas.....	127
5.3.4. Microscopía electrónica de barrido (SEM).....	131
5.3.5. Reducción a temperatura programada (TPR).....	133
5.3.6. Desorción a temperatura programada (TPD-CO ₂).....	135
5.4. Actividad catalítica.....	137
5.4.1. Caracterizaciones de los catalizadores medidos.....	138
5.4.1.1. Difracción de rayos X (XRPD).....	138
5.4.1.2. Microscopía electrónica de transmisión.....	139
5.5. Conclusiones.....	142
5.6. Referencias.....	143
Capítulo 6- Optimización de los parámetros de actividad catalítica de los catalizadores de Ni-CeO₂ soportados sobre Alúmina.....	147
6.1. Introducción.....	147
6.2. Caracterización.....	148
6.2.1. Difracción de rayos X (XRPD) de los catalizadores calcinados.....	148
6.2.2. Caracterización textural por fisisorción de N ₂	148
6.2.3. Reducción a temperatura programada (TPR).....	150
6.2.4. Desorción a temperatura programada.....	151
6.3. Actividad catalítica.....	152
6.4. Caracterización de los catalizadores medidos.....	154
6.4.1. Difracción de Rayos X (XRPD).....	154
6.4.2. Espectroscopía Raman.....	156
6.4.3. Microscopía electrónica de transmisión (TEM).....	157
6.4.4. Cálculo de la Energía de activación.....	159
6.5. Conclusiones.....	161
6.6. Referencias.....	162
Conclusiones.....	165
Capítulo 7- Conclusiones generales.....	167
7.1. Referencias.....	173
Participaciones en congresos y publicaciones.....	175

Introducción

Resumen

En esta tesis de doctorado, se desarrollaron catalizadores mejorados para la conversión de CO_2 en CH_4 mediante la modificación de catalizadores basados en níquel para favorecer el mecanismo de activación de hidrógeno y CO_2 . Esta modificación involucra el agregado de hierro para formar sistemas bimetalicos, la incorporación de compuestos promotores en contacto con la fase activa y el empleo de diferentes soportes que puedan promover la interacción del metal con el soporte. Además, mediante la combinación de diferentes técnicas de estudio fue posible avanzar en el entendimiento de los procesos/interacciones que ocurren y con ello disponer de información clave para el diseño de un catalizador avanzado.

Durante la primera parte de la tesis (capítulos 3 y 4) se sintetizaron catalizadores utilizando dos tipos de estrategias para mejorar la actividad. Por un lado, se buscó agregar Fe al Ni para modificar sus propiedades electrónicas y favorecer la ruptura del enlace C-O. Por el otro, se modificó el soporte utilizado para influenciar la interacción metal-soporte, la reducibilidad de las especies soportadas y la basicidad. En ese sentido, se utilizaron dos soportes: uno sintetizado por co-precipitación en el laboratorio, $\text{Ce}_{0,8}\text{Zr}_{0,2}\text{O}_2$ (CZ), y el otro, comercial de SiO_2 . Sobre estos soportes se dispersaron, mediante el método de impregnación, las partículas metálicas activas con composición variable de Fe y Ni, y carga metálica total de 10% p/p. Los estudios de actividad catalítica revelaron que la conversión de CO_2 y la selectividad a CH_4 decrecen a medida que el contenido de Fe aumenta. Esto último se debe a que la presencia de especies Fe-O sin reducir, restringe el contacto entre el hidrógeno suministrado por las nanopartículas Ni o Ni-Fe y el CO_2 adsorbido. El catalizador de Ni/CZ presentó la mayor conversión de CO_2 (~68%) y la mayor selectividad a CH_4 (>99%). Estudios microestructurales luego de períodos largos de operación mostraron la ausencia total de depósitos de carbono y la disponibilidad de Ni sobre la superficie del catalizador. Este aumento de la actividad del catalizador de Ni/CZ se pudo asociar a las diferentes interacciones presentes en los catalizadores de Ni respecto de los catalizadores bimetalicos NxFy/CZ . Los estudios de basicidad mostraron una mayor presencia de CO_2 adsorbido sobre los sitios de basicidad moderada que en los catalizadores NxFy/CZ . Este CO_2 adsorbido es esencial para la reacción de metanación de CO_2 . En particular, los carbonatos monodentados (interacción moderada) se forman en sitios de oxígeno adyacentes a Ce^{3+} y Ce^{4+} . Estos sitios tienen diferente reactividad, siendo los carbonatos monodentados, aquellos que presentan mayor capacidad para hidrogenarse y generar metano. En ese sentido, la mayor cantidad de Ni en el catalizador N10/CZ comparado con los NxFy/CZ , favorece su incorporación dentro de la estructura Ni-Ce-O, promoviendo la generación de vacancias de oxígeno y de Ce^{3+} . Es muy probable que

el aumento en la actividad del N10/CZ se deba a un aumento en la densidad de carbonatos monodentados asociados con la formación de Ce^{3+} . A la vez, es posible que la menor energía de unión de estos carbonatos, favorezcan el aumento en la hidrogenación del CO_2 .

En la segunda parte de la tesis (capítulos 5 y 6) se buscó disminuir la cantidad de CeO_2 presente en los catalizadores a la vez que se buscaba mejorar la interfaz Ni- CeO_2 . Se depositaron nanopartículas de Ni y de CeO_2 sobre un soporte comercial de $\gamma-Al_2O_3$ de alta área específica usando para ellos dos tipos de protocolos: uno de impregnación simultánea de los metales sobre el soporte y otro de impregnación sucesiva de los metales. El catalizador impregnado en forma simultánea presentó mayor área superficial específica, mayor reducibilidad, mayor interacción entre el Ni- CeO_2 y la superficie del soporte $\gamma-Al_2O_3$, facilitando tanto la introducción del Ni dentro de la estructura del soporte como la introducción parcial del Ni^{2+} en CeO_2 , y observando una mayor labilidad de las especies CO_2 adsorbidas sobre sitios moderados. Dicho catalizador impregnado en forma simultánea presentó mayor conversión de CO_2 y mayor selectividad a CH_4 que el catalizador impregnado en forma sucesiva.

Por último se buscó optimizar la actividad de estos catalizadores modificando la cantidad relativa de Ni y de CeO_2 utilizando para ello el método de impregnación simultánea. El catalizador con proporción de Ni 15% y CeO_2 15 % presentó valores de conversión de 68 % y de selectividad a CH_4 mayor a 99% a 375 °C y 85 h de operación. Este comportamiento catalítico se explicó en base a dos características fundamentales de este catalizador: la cantidad de sitios básicos moderados presentes y la promoción de la interacción entre Ni y el CeO_2 en la superficie del catalizador.

Abstract

In this PhD thesis, improved catalysts for the conversion of CO₂ to CH₄ were developed by modifying nickel-based catalysts. These modifications involve the addition of iron to form bimetallic systems, the incorporation of a promoter compound in contact with the active phase and the use of different supports that can promote the interaction of the metal with the support, favoring the hydrogen and CO₂ activation mechanism. Furthermore, by combining different experimental techniques it was possible to advance in the understanding of the processes and the interactions that occur. All these have a key role in the design of an advanced catalyst.

During the first part of the thesis (chapters 3 and 4), the catalysts were synthesized using two types of strategies with the aim to improve the catalyst's activity. On the one hand, we added Fe to Ni in order to modify its electronic properties and favor the C-O bond breaking. On the other hand, the support used was modified to change the metal-support interaction, the reducibility of the supported species and its basicity. In this order, two supports were used. The first one, synthesized by co-precipitation in the laboratory, Ce_{0.8}Zr_{0.2}O₂ (CZ), and the other one, a commercial SiO₂. On these supports, active metal particles with variable composition of Fe and Ni, and a total metal load of 10 wt.% were dispersed using the impregnation method. Catalytic activity studies revealed that CO₂ conversion and selectivity to CH₄ decrease as the Fe content increases. The latter is due to the fact that the presence of unreduced Fe-O species restricts the contact between the hydrogen supplied by the Ni or Ni-Fe nanoparticles and the adsorbed CO₂.

The Ni/CZ catalyst presented the highest CO₂ conversion (~68%) and selectivity to CH₄ (>99%). Microstructural studies after long periods of operation showed the total absence of carbon deposits and the availability of Ni on the catalyst surface. This increase in the activity of the Ni/CZ catalyst could be associated with the different interactions that present the Ni catalysts compared with the NxFy/CZ bimetallic catalysts. The basicity studies showed a greater presence of CO₂ adsorbed on the moderate basicity sites than on the NxFy/CZ catalysts. This adsorbed CO₂ was transformed in monodentate carbonates which is essential for the CO₂ methanation reaction. The monodentate carbonate species were formed at oxygen sites near Ce³⁺ and Ce⁴⁺. These sites have different reactivity, as monodentate carbonates have the greatest capacity to hydrogenate and generate methane. Moreover, the greater amount of Ni deposits on the N10/CZ catalyst compared to the NxFy/CZ favors its incorporation into the Ni-Ce-O structure, promoting the generation of oxygen vacancies and Ce³⁺. The increase in N10/CZ activity is most likely due to an increase in the density of monodentate

carbonates associated with the formation of Ce^{3+} . At the same time, it is possible that the lower binding energy of these carbonates favors the increase in the hydrogenation of CO_2 .

In the second part of the thesis (chapters 5 and 6) we want to reduce the amount of CeO_2 used in the catalysts while seeking to improve the Ni- CeO_2 interface's interaction. Ni and CeO_2 nanoparticles were deposited onto a commercial $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ support with a high specific surface area using two types of protocols: one of simultaneous impregnation of the metals on the support and another one, of successive impregnation of the metals. The simultaneously impregnated catalyst presented greater specific surface area, greater reducibility, greater interaction between the Ni- CeO_2 and the surface of the $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ support, which improve both the introduction of Ni within the support structure and the partial introduction of Ni^{2+} in CeO_2 lattice, and, at last, a greater lability of the CO_2 species adsorbed on moderate sites. The catalyst impregnated simultaneously presented higher CO_2 conversion and greater selectivity to CH_4 than the catalyst impregnated successively.

Finally, we ought to optimize the activity of these catalysts by modifying the relative amount of Ni and CeO_2 using the simultaneous impregnation method. The catalyst with a proportion of 15% Ni and 15% CeO_2 presented conversion values of 68%, selectivity to CH_4 higher than 99% and high stability after 85 h at 375 °C. The catalytic behavior was explained by high density of moderate basic sites and the fine tuning of the Ni- CeO_2 interactions.

Capítulo 1

Escenario energético y rol del hidrógeno

La Conferencia de las Naciones Unidas sobre el Cambio Climático reunida en Glasgow, COP21, reconoció la importancia de los procesos y principios internacionales de cooperación con el fin de poder combatir el cambio climático y su impacto. La reducción de las emisiones de CO₂ constituye uno de los elementos centrales con el cual el acuerdo de París [1], firmado en noviembre del 2015, estableció un valor límite de aumento de la temperatura global como el valor umbral tolerable, a partir del cual se cree que se podrían evitar los efectos producidos por el cambio climático y por el consiguiente aumento de la temperatura global. El aumento máximo tolerable establecido por esta convención fue de 1,5 °C. Para tratar de evitar llegar a este valor de aumento de la temperatura, el balance de emisiones de CO₂ al ambiente deber ser reducido a cero para el año 2050. El acuerdo de París fue suscripto por 190 países los cuales consumen energía equivalente al 99 % de las emisiones globales de CO₂.

Las emisiones relacionadas con la generación de energía son responsables de alrededor de $\frac{3}{4}$ partes de los gases emitidos (CO₂, CH₄, etc.) que contribuyen al efecto invernadero. Por esto mismo, disminuir estas emisiones constituye un tema central en cualquier esquema de transición energética. En ese sentido, la International Energy Agency (IEA) midió el crecimiento del consumo de energía global así como la fuente de energía de la cual procede, en el período 1971-2019 [2]. Los valores relevados por la IEA, se muestran en la figura 1.1. Se observa que alrededor del 75 % de la matriz energética mundial procede del consumo de combustibles fósiles altamente emisores de CO₂, tales como el carbón y el petróleo.

La situación no es diferente en la Argentina. La figura 1.2 muestra el porcentaje de oferta primaria de las diversas fuentes de energía correspondiente al año 2021 [3].

En la Argentina la matriz energética está compuesta principalmente por combustibles fósiles (55 % gas natural, 29 % petróleo). Las energías renovables (incluyendo biocombustibles) no llegan a cubrir el 5 %, aunque presentan potencialidad de aumentar su oferta al mercado energético. En ese sentido, el gobierno ha lanzado programas de instalación de capacidad generada de energía proveniente de fuentes renovables (Programa RenovAr) [4].

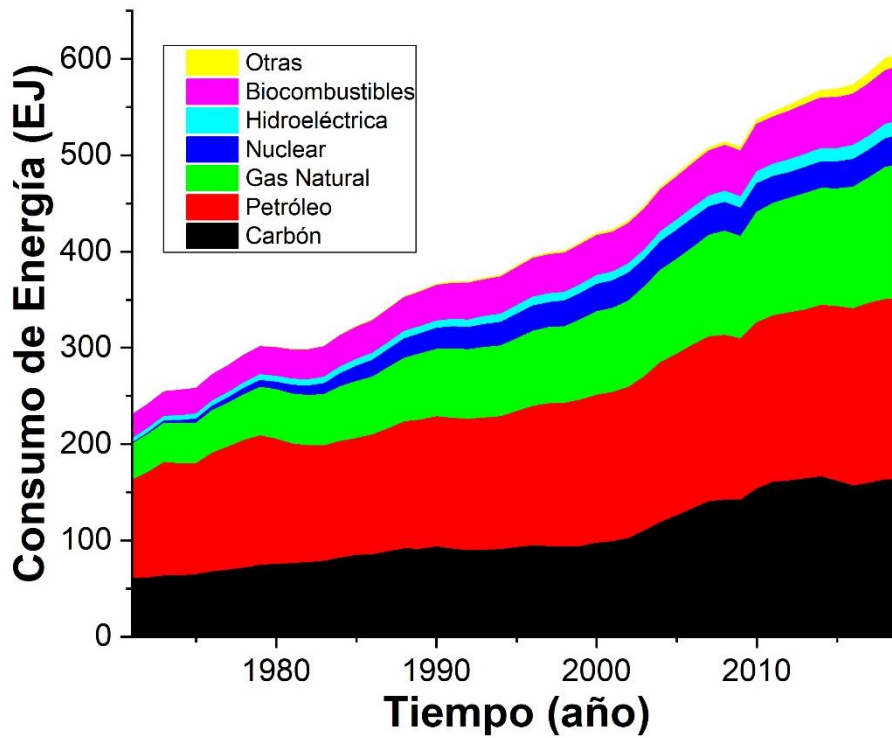


Figura 1.1: Consumo total de diversas fuentes de energía en EJ, por año [2]. 1 EJ (exajoule) es una unidad de energía equivalente a 277,8 TWh (terawatt por hora).

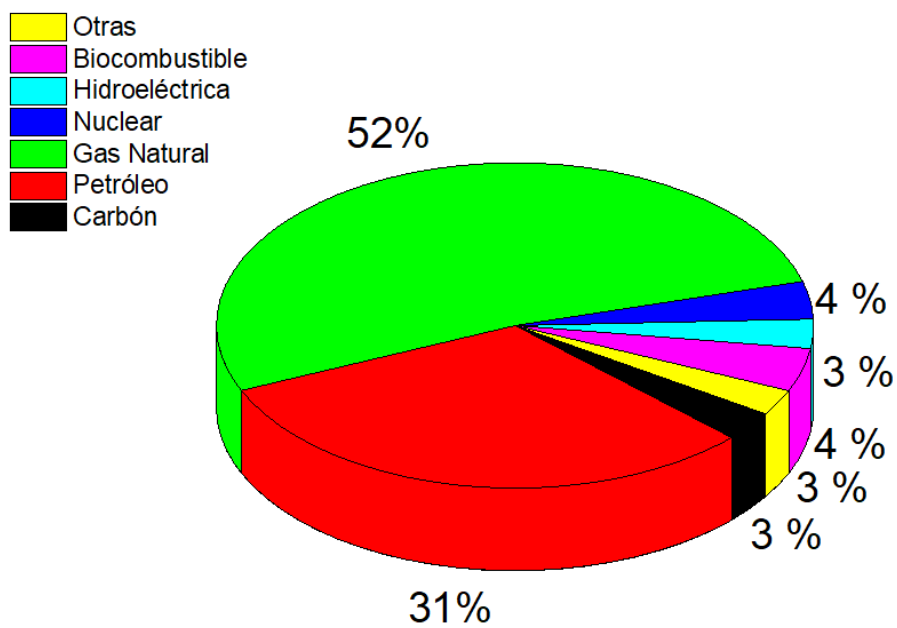


Figura 1.2: Porcentaje de oferta de diversas fuentes de energía, en Argentina, en el año 2021 [3].

Un marco de acuerdos para combatir el cambio climático requiere el establecimiento de lineamientos claros. En este sentido, la Organización Internacional de Energía Atómica (IAEA) [5], estableció tres preceptos claves a la hora de delinear cualquier tipo de estrategia:

- 1) Acuerdos para la adopción de criterios de conservación de la energía para disminuir el consumo, particularmente de combustibles fósiles en cada sector de transformación y uso final de la energía.
- 2) La sustitución del uso de combustibles fósiles para la producción de energía eléctrica, por fuentes con baja emisión de carbono como, por ejemplo, las energías renovables (eólica, solar, etc.), la energía nuclear o incluso el uso de plantas de combustibles fósiles equipadas con tecnologías de captura de carbono y almacenamiento (CCS). Debido a los costos, estas tecnologías han mutado dando lugar a los procesos CCUS (captura de carbono, utilización y almacenamiento). Al propiciar la reconversión del CO₂, se da lugar a su reutilización transformándolo en productos químicos, en materiales y en combustibles con valor agregado, usando para ellos diversos procesos químicos y biológicos [6]. Por ejemplo, el CO₂ se puede utilizar para recuperación de petróleo, para generación de urea, de carbonatos inorgánicos y de metanol.
- 3) La electrificación de la energía utilizada en edificios, industria y sectores del transporte, siempre que fuera posible.

En este marco, varios países y entidades supranacionales lanzaron estrategias relacionadas con la generación, uso y almacenamiento de energía con el fin de descarbonizar la economía mundial. La generación de energía eléctrica por fuentes renovables presenta algunas limitaciones relacionadas mayormente con la intermitencia en el proceso de generación de electricidad. El factor de carga, es decir, la relación entre la energía real generada en un año, y la energía generada si el sistema hubiera trabajado a plena capacidad, es muy bajo (10-40 % en un parque eólico, 10-30 % usando paneles fotovoltaicos) en relación con otras fuentes de generación de energía eléctrica tales como la central hidroeléctrica (60 %), la central nuclear (60-98 %), la central termoeléctrica a carbón (70-90 %) y la central de ciclo combinado (60 %). Para poder hacer frente a estas deficiencias, se hace necesario desarrollar un sistema de almacenamiento de la energía generada como para poder ofertarla a la red en los momentos en que hay mayor demanda de la misma. Una red eléctrica sin un sistema de almacenamiento de energía presenta desventajas tales como una mayor imprevisibilidad en los costos, mala calidad de la energía, baja utilización de la generación de energía y una baja seguridad, es decir, un mayor riesgo de interrupción del suministro. En

cambio, el uso de sistemas de almacenamiento permite tener electricidad en períodos pico a precios razonables, reducir pérdidas en la transmisión y mejorar la calidad y la confiabilidad de la energía otorgada al sistema. En ese sentido, la forma de almacenamiento así como sus ciclos de carga y descarga constituyen uno de los principales desafíos a la hora de aumentar la eficiencia de los dispositivos de generación de electricidad, figura 1.3.

Como se aprecia en la figura 1.3, los volantes de inercia (*fly wheels*) y las baterías (*batteries*) almacenan energía por períodos cortos de tiempo. El uso de sistemas de almacenamiento de energía por aire comprimido (CAES, *compressed air energy storage* por sus siglas en inglés) y almacenamiento hidroeléctrico por bombeo (PHS, *pumped hydro storage* por sus siglas en inglés) permite guardar esa energía por períodos que llegan al mes.

En cambio, el uso del Hidrógeno y especialmente el gas natural sintético (SNG) permite almacenar la energía por períodos de tiempo que pueden llegar al año. De esta forma, se podrían almacenar grandes cantidades de energía renovable generada durante los ciclos estacionales de producción de los molinos de viento o de paneles fotovoltaicos, minimizando el “vertido” de energía renovable.

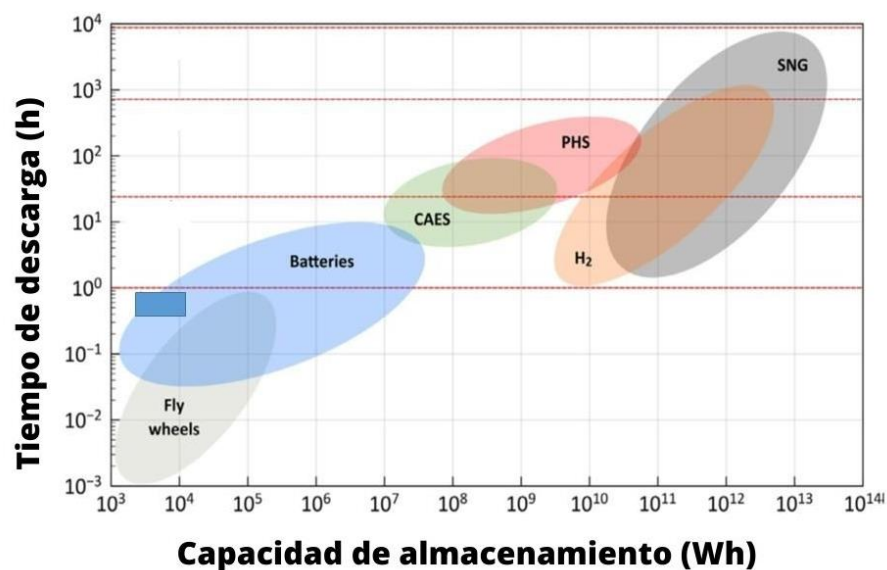


Figura 1.3: Capacidad y tiempos de almacenamiento de energía [7] .

1. Escenarios para el uso del Hidrógeno como vector energético

De acuerdo con el informe “The Future of Hydrogen” [8] realizado por la IEA, el hidrógeno puede ayudar a disminuir las emisiones en algunos sectores que presentan dificultades para el uso de energía eléctrica tales como el logístico, la industria química, la industria del hierro y del acero, entre otras. Presenta el potencial para jugar un rol importante en un futuro debido a capacidad de actuar como vector energético o portador de energía renovable en forma

segura, limpia y con costos abordables. En la naturaleza, el hidrógeno no se encuentra libre, sino combinado con otros elementos formando distintos compuestos orgánicos (hidrocarburos, etc.) e inorgánicos (agua, amoníaco, etc.). Para poder obtener hidrógeno libre (H_2) es necesario separarlo de esos compuestos orgánicos o inorgánicos entregándoles energía.

Las propiedades del H_2 , se describen a continuación:

- Tiene muy alta densidad energética por unidad de masa (~33 kWh/Kg H_2).
- Su combustión con oxígeno es limpia, ya que solo genera agua como subproducto.
- Presenta una variedad de usos industriales, siendo los más importantes la síntesis de metanol y de amoníaco.

Nikolaidis y Pouliskas [9] agruparon los métodos de producción de hidrógeno, en dos grandes grupos, de acuerdo a la fuente de la cual se genera. El primer grupo corresponde a la producción a partir de combustibles fósiles; y un segundo grupo a la generación empleando fuentes renovables. El diagrama, con alguno de los principales procesos, se muestra en la figura 1.4.

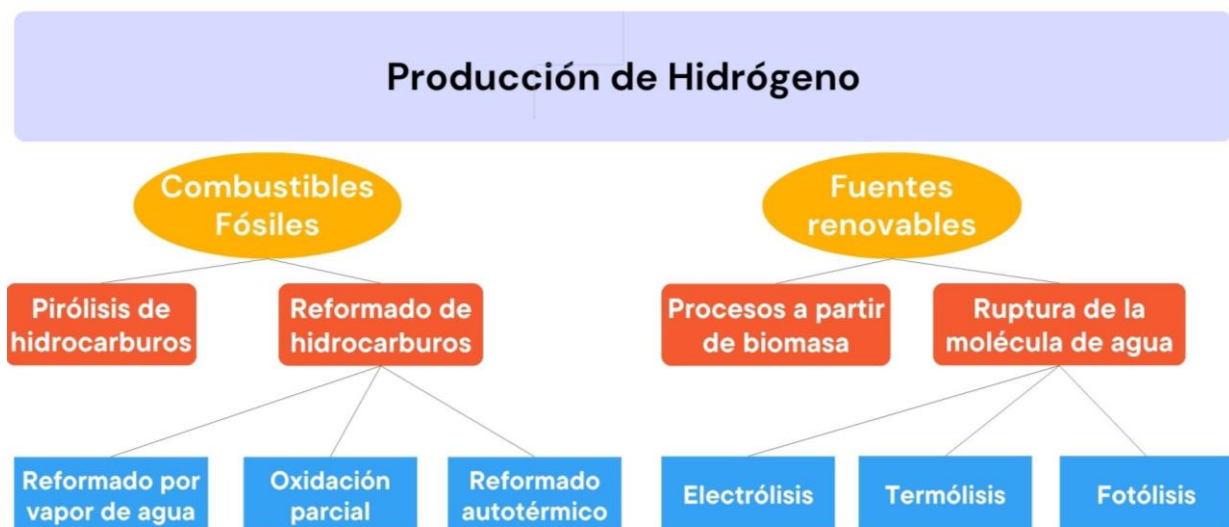


Figura 1.4: Métodos experimentales e industriales de producción de hidrógeno [9].

1.1. Clasificación del Hidrógeno según la fuente de producción

En los últimos años el hidrógeno se clasifica en "colores" de acuerdo con el origen de la fuente de energía. Hidrógeno "gris" o "negro" hacen referencia al hidrógeno producido a partir de combustibles fósiles; el "azul" hace mención al hidrógeno procedente de combustibles fósiles, en un proceso que involucra la captura del CO_2 emitido (CCS); el hidrógeno "rosa" hace referencia a la producción por vía nuclear; e hidrógeno "verde" es un término aplicado a

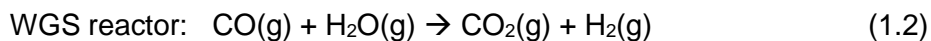
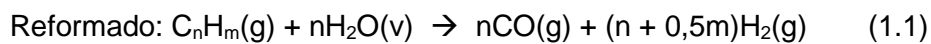
la producción procedente de fuentes renovables [8]. A continuación, se explicitarán algunas de estas fuentes.

1.2. Producción de hidrógeno por reformado de combustibles fósiles

Actualmente existen muchas tecnologías que permiten la obtención de hidrógeno usando como fuentes los combustibles fósiles. Estos métodos son los más divulgados y cubren prácticamente la demanda global de hidrógeno. Específicamente, al año 2016, el 48 % del H₂ fue producido a partir del gas natural, 30 % a partir de petróleo y 18 % a partir de carbón [9]. Algunas de estas tecnologías ya se encuentran desarrolladas a escala industrial, siendo el reformado con vapor de gas natural la tecnología más eficiente y madura; le sigue la gasificación de carbón, la oxidación parcial de gas natural y el reformado auto térmico.

1.2.1. Reformado por vapor de agua (SMR)

El reformado de gas natural es el método más desarrollado para la producción a escala de H₂, con una eficiencia de conversión del orden del 74-85 %. El vapor de agua y el gas natural reaccionan sobre un catalizador de níquel produciendo hidrógeno, a temperaturas del orden de 850-900 °C. Las reacciones involucradas en el reformado de un hidrocarburo con vapor de agua son las siguientes:



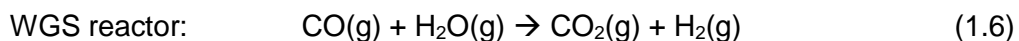
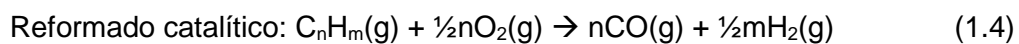
El reformado con vapor requiere de un catalizador sólido y de energía o calor para que ocurra (reacción endotérmica). Para el caso del gas natural, la ecuación 1.1 corresponde a valores de $n = 1$ y de $m = 4$ y permite producir gas de síntesis con una relación H₂/CO = 3. Luego de los pasos de reformado (ecuación 1.1), se recupera el gas y se lo pasa a través de un reactor donde el CO reacciona con vapor para producir hidrógeno (WGS, *water gas shift reaction*). Por medio del proceso de adsorción por cambio de presión (PSA) con membrana, se separa y obtiene H₂ de alta pureza. Alrededor del 30-35 % del requerimiento de energía del proceso, 63,3 kJ/mol H₂, puede ser proporcionado por el gas de síntesis, resultando en emisiones totales de hasta 0.3–0.4 m³ CO₂ por m³ de H₂ producido. Los costos para producción de H₂ por reformado con vapor de agua son los siguientes: 60,7% la materia prima, 29,1% la inversión de capital y 10,2 % los gastos de operación y mantenimiento. El costo estimado de producción de hidrógeno, correspondiente a plantas con capacidad de producción de 380000 kg/día, al 90% de su capacidad y con un costo base de gas natural de 0,35 USD/m³ de gas, es de 2,27 USD/kg y 2,08 USD/kg con y sin captura y secuestro de

carbono, respectivamente [9]. El reformado con vapor también se puede utilizar para producir hidrógeno a partir de otros combustibles, como etanol, propano o incluso gasolina.

1.2.2. Método por oxidación parcial (POx)

Básicamente involucra la conversión de hidrocarburos a la mezcla de H₂ y CO en presencia de oxígeno. El rendimiento de H₂ y CO depende de la proporción de O₂ inyectado en el reactor. Cuando el producto deseado es hidrógeno puro, se convierte el CO en CO₂ e H₂ mediante la reacción de desplazamiento del gas de agua y se agrega una etapa final de purificación. El proceso industrial aprovecha la gran cantidad de calor generado por la reacción exotérmica de oxidación y se emplea para producir vapor.

En el caso de la oxidación catalítica, el proceso ocurre a 950 °C con gases reactivos que pueden ir de metano a nafta, utiliza menores cantidades de O₂ y produce gas de síntesis en una relación H₂/CO = 0,5. La eficiencia para el proceso con metano es de 60-75 %. En el caso del proceso no catalítico, se puede operar con hidrocarburos pesados e incluso carbón, aunque necesita una temperatura de operación entre 1150 °C y 1315 °C.



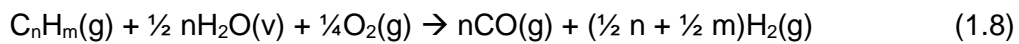
POx es la tecnología más apropiada para producir hidrógeno a partir de hidrocarburos pesados y de carbón. Sin embargo, la necesidad de remover sulfuros y de usar una planta de oxígeno para oxidar al carbón y a los hidrocarburos, convierten a este método el más caro en términos de costos de capital intensivo (aproximadamente el 48 % del costo total de producción).

A partir del reactor desarrollado por Texaco (citado en [9]), se desarrollaron estudios de producción de hidrógeno incluyendo en un caso el proceso de captura, conversión, almacenamiento y utilización de CO₂ (CCUS), y en el otro caso, sin ese proceso. En el primer caso se generaron 276900 kg/día de H₂ con un costo estimado de 1,63 USD/kg mientras que en el caso sin CCUS, se generaron 255400 kg/día de H₂ a un costo de 1,34 USD/kg [9].

1.2.3. Método de reformado autotérmico (ATR) o reformado oxidativo por vapor de agua

En este método se realiza un proceso de gasificación que básicamente combina reacciones exotérmicas de oxidación parcial (POx) con el agregado de vapor de agua para aumentar la producción de hidrógeno.

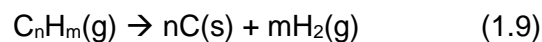
El vapor de agua y el oxígeno se inyectan en el reformador, causando que los procesos de reformado y de oxidación ocurran simultáneamente, según



Con la relación correcta de gas natural, oxígeno y vapor de agua, la energía para la reacción de reformado es provista por la oxidación parcial, resultando en un proceso térmicamente neutro. Para el caso del metano, la eficiencia de producción a 700 °C es del orden del 65-70 %. Los costos de capital para estas plantas son entre 15 y 25 % menores que en el caso de SMR y 50 % menores para el POx [9]. En el caso de las plantas industriales ATR, con una eficiencia total del 73 % en la producción de H₂ y del 90 % en la captura de CO₂, los costos de producción de hidrógeno son de 1,48 USD/kg.

1.2.4. Producción de hidrógeno por pirólisis de hidrocarburos

En este caso, el mismo hidrocarburo mediante un proceso de descomposición térmica (también conocido como craqueo), produce hidrógeno, sin emisiones directas de CO₂. En el caso de hidrocarburos livianos la reacción termocatalítica de descomposición ocurre a temperaturas de alrededor de 980 °C y produce como productos hidrógeno y carbono elemental, de acuerdo con



Esta reacción se realiza en un entorno libre de aire y agua. El requisito de energía por mol de hidrógeno producido (37.6 kJ/ mol) es menor que el del método SMR (63.3 kJ/mol) y podría cubrirse por combustión de 15-20% del hidrógeno producido en el proceso [10]. La pirólisis no requiere la etapa de la reacción WGS, y la eliminación de CO₂ se reemplaza por el manejo de carbono que podría usarse en las industrias metalúrgicas y químicas. Por estas razones, las inversiones de capital para plantas grandes son menores que para los procesos de conversión con vapor o de oxidación parcial, resultando en un costo de producción de H₂ 25-30% menor. Se requiere encontrar un mercado para las grandes cantidades de carbono que se producirían por la descomposición del gas natural.

1.3. Producción de hidrógeno a partir de fuentes renovables

La producción de hidrógeno a partir de fuentes renovables presenta una perspectiva muy promisoría dada la necesidad mundial de reducir las emisiones de carbono, producto del uso de los combustibles fósiles. Se espera que a largo plazo, se dé lugar al hidrógeno producido por fuentes renovables como reemplazo de otras fuentes convencionales.

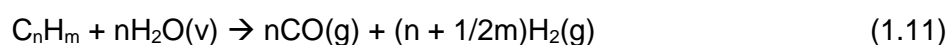
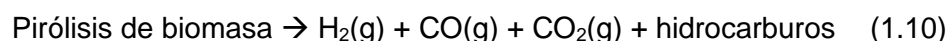
Hay muchos procesos para la producción de hidrógeno a partir de fuentes renovables. Estos procesos están asociados tanto a la generación a partir de biomasa como así también a la ruptura de la molécula de agua en oxígeno e hidrógeno. En este último caso, la producción de hidrógeno puede darse a partir de electrólisis, termólisis y fotoelectrólisis. En general, estos métodos de producción de H₂ están en diferentes estados de desarrollo y aún no han alcanzado la madurez de las tecnologías de reformado.

1.3.1. Producción a partir de biomasa

La producción de hidrógeno a partir de biomasa está catalogada como renovable, dado que deriva de material biológico tales como plantas y animales. La energía del sol se almacena en forma de energía química, por medio del proceso de fotosíntesis. Aunque se libera CO₂ durante el proceso de producción de hidrógeno, la cantidad de gases emitidos es equivalente a la cantidad adsorbida cuando los organismos estaban vivos. Los métodos para la producción, en este caso, son dos: la obtención por vía termoquímica y la obtención por vía biológica.

1.3.1.1. Obtención de hidrógeno a partir de biomasa por vía termoquímica

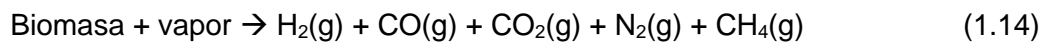
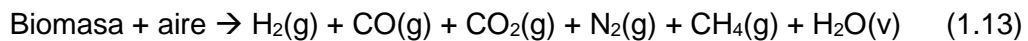
Por medio de esta técnica se transforma la biomasa en hidrógeno. Estos procesos termoquímicos involucran los procesos de pirólisis y de gasificación. El proceso de pirólisis da lugar a la generación de H₂, CH₄, CO y CO₂. El metano y el CO₂ se puede transformar en más hidrógeno mediante las reacciones de reformado por vapor y por *WGS reaction*. El H₂ se purifica mediante un proceso PSA. Es importante remarcar que esta tecnología no se encuentra madura. Las reacciones de interés se muestran en las siguientes ecuaciones:



El rendimiento de la producción de hidrógeno por el proceso de pirólisis de biomasa depende del tipo de biomasa utilizado, el tipo de catalizador, la temperatura y el tiempo de residencia. Los costos de producción para la pirólisis de biomasa se estiman en valores entre 1,25 y 2,20 USD/Kg dependiendo de la biomasa y del tipo de reactor utilizado.

Los procesos de gasificación de biomasa convierten la biomasa en combustibles gaseosos. Este proceso se lleva a cabo bajo flujo de aire o oxígeno o vapor, a temperaturas entre 500 °C y 1400 °C y a presiones que van desde la atmosférica hasta los 33 bar, dependiendo del tamaño de la planta, del tipo de reactor elegido y de los gases utilizados para la síntesis (aire,

vapor, oxígeno). A continuación se describen las reacciones de transformación de biomasa en los gases de interés



Los productos gaseosos de estos procesos se tratan de la misma forma que los gases de los productos obtenidos del proceso de pirólisis de biomasa. Sin embargo, existen varios factores que limitan el rendimiento, tales como el tipo de biomasa, el tamaño de partícula, la temperatura, la relación biomasa vapor y el tipo de catalizador utilizado. La gasificación por vapor permite obtener un rendimiento del 52 % proveyendo un método eficiente para la producción de H₂ renovable.

1.3.1.2. Obtención de hidrógeno a partir de biomasa por vía biológica

Los procesos biológicos utilizados para la producción de hidrógeno involucran biofotólisis, fermentación con fuente de luz (fotofermentación) y sin fuente de luz (*dark*), y secuencias de etapas de fermentación con fuente de luz y sin fuente de luz. Estos procesos biológicos de obtención de hidrógeno constituyen un tema de investigación incipiente en los últimos años. La mayor parte de estos procesos operan a temperatura y presión ambiente.

En el caso de la biofotólisis el hidrógeno es producido directamente por una bacteria o un alga usando las enzimas nitrogenasa o hidrogenasa. En el caso de las fermentaciones, los carbohidratos se convierten en ácidos orgánicos y luego en hidrógeno usando procesos biotecnológicos.

Es importante aclarar que todas estas tecnologías no se encuentran maduras al momento de la escritura de esta tesis.

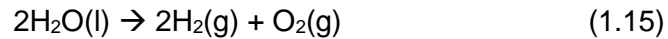
1.3.2. Ruptura de la molécula de agua

El agua (H₂O) es uno de los elementos más abundantes en la tierra. Este compuesto puede ser utilizado para la producción de hidrógeno a través del proceso de ruptura de la molécula de agua usando para ello los procesos de electrólisis, termólisis y fotólisis. Si la energía utilizada para la ruptura de la molécula de agua proviene de fuentes renovables, el hidrógeno generado constituye un vector de energía que proviene de una de las fuentes más libre de CO₂ disponibles.

1.3.2.1 Electrólisis.

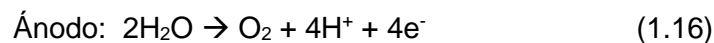
La electrólisis del agua es el proceso mediante el cual el agua se divide en hidrógeno y oxígeno mediante la aplicación de una corriente eléctrica. Para que este proceso ocurra, es

necesario el uso de un electrolizador. Este dispositivo consiste en un cátodo y un ánodo inmersos en agua. Cuando se le entrega energía al sistema, se produce hidrógeno en el cátodo y oxígeno en el ánodo.

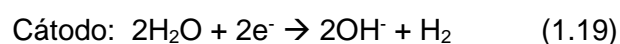
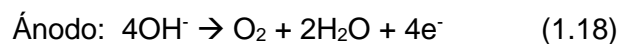


Los electrolizadores más comunes son los alcalinos, los de membrana de electrolito polimérico (PEM), los de celdas de óxido sólido (SOEC) y de membrana de intercambio de aniones (AEM). La electrólisis alcalina y la tipo PEM ya son comerciales mientras que la SOEC y la AEM son tecnologías menos maduras, con solo algunas empresas involucradas en su manufactura y comercialización.

En los electrolizadores PEM se introduce agua en el ánodo. El agua se separa en protones H^+ y oxhidrilos OH^- . Los protones circulan a través de la membrana hacia el cátodo para producir H_2 . Las reacciones que ocurren en un electrolizador PEM se muestran a continuación:



En los electrolizadores alcalinos y los SOEC el agua se introduce en el cátodo [11]. En este cátodo se da lugar a la formación de hidrógeno gaseoso y oxhidrilos. Estos oxhidrilos migran a través de la solución electrolítica hacia el ánodo para formar O_2 . Las reacciones que ocurren en el ánodo y en el cátodo son las siguientes:



Los electrolizadores SOEC difieren con los electrolizadores alcalinos en que parte de la energía eléctrica se reemplaza por energía térmica. Por lo tanto, es necesario que la temperatura de operación del sistema sea alta. Este tipo de tecnología no se encuentra madura para la producción industrial de hidrógeno.

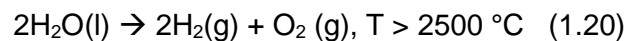
Los electrolizadores alcalinos se basan en la inmersión de dos electrodos en un electrolito líquido alcalino (generalmente KOH) que conduce iones OH^- . Los electrodos se encuentran separados por una membrana. Trabajan a densidades de corriente bajas (entre 200 y 600 mA/cm^2). Cuando se suministra electricidad a los electrodos y se da la separación de gases se genera hidrógeno.

Es importante remarcar que aunque la producción da lugar a la generación de hidrógeno extremadamente puro, los altos costos dados por el consumo de electricidad necesario para

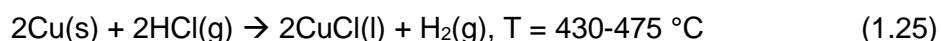
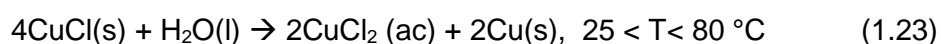
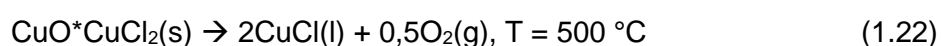
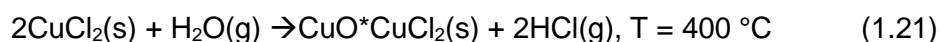
que ocurra la electrólisis impiden a estas tecnologías competir con otras tecnologías desarrolladas para la producción a gran escala. Por esto, la contribución actual de las tecnologías de electrólisis a la generación de hidrógeno es del orden del 1 % a nivel mundial. Los electrolizadores alcalinos son hasta la fecha los más desarrollados a nivel industrial. Por ejemplo, electrolizadores comerciales pueden llegar a producir 380000 kg H₂ por año, con un consumo de energía de 53,4 kWh/kg de H₂ y una eficiencia de proceso de hasta el 73 % [9].

1.3.2.2 Termólisis

Es un proceso en el cual el agua es calentada hasta su temperatura de descomposición en oxígeno e hidrógeno gaseosos. A temperaturas por arriba de los 2500 °C la energía libre de Gibbs correspondiente a la reacción de la ecuación 1.20 pasa a ser negativa, por lo que la separación de hidrógeno se vuelve posible.



Para que el proceso sea eficiente, se requiere que la temperatura de operación sea mayor a 4000 °C [12]. Como llegar a esta temperatura requiere un gasto de energía considerable y en muchos casos no es posible por fuera de la escala laboratorio, se han propuesto diversos ciclos termoquímicos [8–11] con el fin de disminuir la temperatura y aumentar la eficiencia del proceso. A continuación se describe un ciclo catalítico de termólisis cuya eficiencia probada en laboratorio, fue de 40 %:



Debido a las condiciones de temperatura de este ciclo, sólo se puede llevar a cabo en centrales nucleares o en instalaciones fotovoltaicas. Actualmente este proceso de producción de hidrógeno vía termólisis se encuentra en fase de estudio, postulándose la posibilidad de usar diversos materiales para llevar a cabo este ciclo.

1.4. Costos de la producción de Hidrógeno

Diversos organismos nacionales e internacionales han realizado estudios de costos de producción de hidrógeno a partir de distintas fuentes. En la figura 1.4, se reflejan los costos

de mercado para la producción de H₂ en plantas SMR en distintas partes del mundo, usando como fuente el gas natural [8]. Los términos CAPEX y OPEX hacen referencia al costo de capital y al costo operativo respectivamente. Se observa que el costo del combustible constituye el mayor valor en todas las regiones, que oscila entre el 45 y el 75 % del costo total de generación de H₂. El agregado de CCUS aumenta los costos del gas natural en un 10 %, duplica los costos de operación (OPEX) y aumenta en un 50 % el gasto de capital requerido para su funcionamiento. Los costos de producción por SMR con procesos de CCUS asociados son de 1,4 a 1,5 USD/kg H₂. Por lo tanto, SMR constituye una de las rutas de producción de hidrógeno con bajas emisiones de carbono de menor costo.

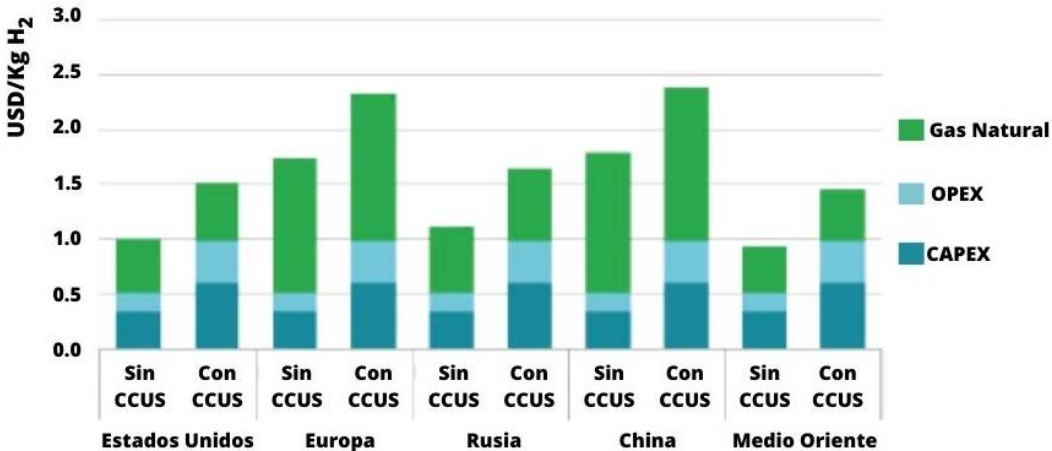


Figura 1.4: Costos de producción del H₂ en plantas de SMR en distintas regiones del mundo [8].

Los costos de producción en la Argentina (que no se muestran en la Figura 1.4), se asemejan a los de los países del Medio Oriente debido a la abundancia de reservas de gas natural.

El gráfico de la figura 1.5 compara el costo estimado de producción de H₂, usando electrólisis del agua, como también gas natural y carbón para Europa en el año 2030. El término WACC hace referencia a los costos de capital promedio ponderado.

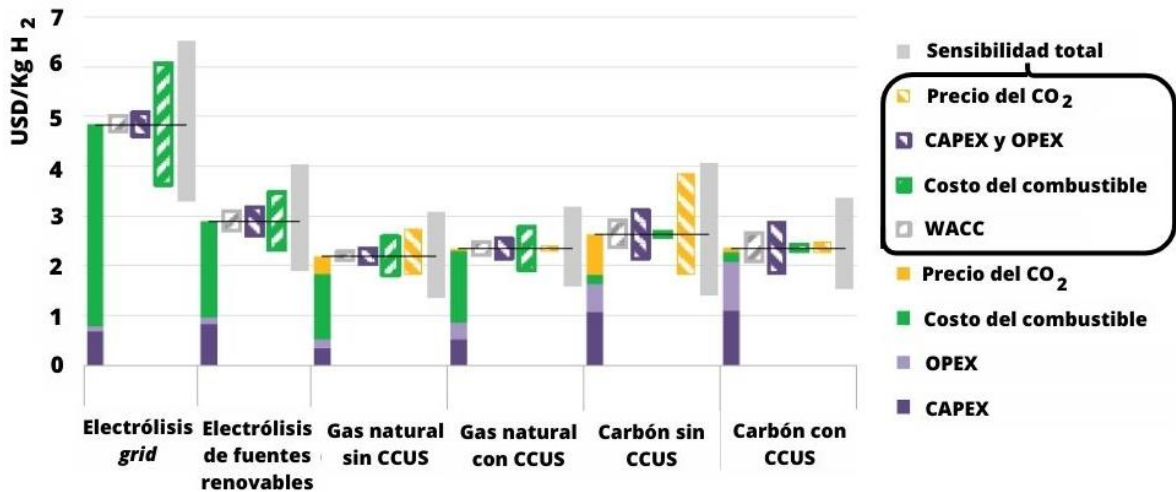


Figura 1.5: Costos de producción del H₂ en Europa para el año 2030 [8].

El gasto en combustible es el componente más importante de los costos de producción del H₂, siendo la producción por electrólisis de agua, la más cara. El hidrógeno producido a partir del gas natural con y sin procesos de CCUS presenta los menores costos de producción.

En la Argentina, el estudio hecho por la fundación alemana Franhoufer para la provincia de Río Negro [16] estimó un costo para la generación de H₂ “verde” menor a 4 U\$D por kg para su uso en el mercado local. Este costo se encontraría asociado a la instalación de electrolizadores con capacidad de producción de 100 MW en el Chocón y molinos en Cerro Policía, y abastecería a consumidores de Cipolletti o Plaza Huincul [16]. Si se buscara exportar H₂ para el mercado internacional, el estudio determinó que los costos totales de generación y transporte, son del orden de 5 a 5,2 U\$D/Kg de H₂, incluyendo en este caso, la logística hasta el destino elegido.

1.5. Escenario para el uso del proceso *Power to Gas*.

El proceso denominado (en inglés) *Power to gas* (PtG) constituye una serie de tecnologías que permiten la conversión, almacenamiento y reconversión a gas, de la energía eléctrica excedente generada en períodos en los cuales la energía renovable excede la demanda. Estas tecnologías permiten desacoplar la energía eléctrica generada, y almacenarla como gas combustible para su uso en otros sectores. En ese sentido las PtG pueden utilizarse para almacenar energía transformando la energía eléctrica principalmente en H₂ (*power to hydrogen*) y en metano (*power to methane*), mediante una reacción denominada metanación (ver sección 1.6). También es posible transformar el excedente de energía en combustibles líquidos, denominándose en este caso *Power to Liquid* (PtL).

El almacenamiento y el transporte del H₂, constituye uno de los principales desafíos para la implementación de esta tecnología a gran escala. Teniendo en cuenta la existencia actual

de redes de almacenamiento y transporte de gas natural (gasoductos, buques metaneros, etc.), así como el uso del gas como fuente de energía y de calor en industrias, una posible solución podría ser la transformación del hidrógeno generado en gas natural sintético (SNG). Dado que la capacidad de inyección del H₂ dentro de la red de gasoductos depende fundamentalmente del tipo de acero utilizado para su construcción [17], modernizar la red de distribución disponible requeriría una inversión significativa.

Para considerar la estructura de costos asociada a todo el proceso de generación de gas natural sintético a partir de energías renovables, se debe tener en cuenta los siguientes pasos esenciales:

- Electrólisis
- Almacenamiento y compresión del H₂ (si se encuentra lejos de la fuente de generación)
- Metanación

Los costos más altos provienen de la electrólisis. En la tabla 1.1 se muestran los costos del proceso de metanación, reportados por Götz y colaboradores [18].

Tabla 1.1: Costos relevados para el proceso de metanación.

Referencias*	Tamaño de planta (MW)	Costos de metanación (€/kW SNG)
Outotec GmbH	5	400
	110	130
Gassner and Marechal	14,8	175
Lehner et al	No indicado	300-500
Ausfelder et al	No indicado	600 (2050)
E&E Consultant	No indicado	1500 (actual), 500 (2030)

*citado en [18]

Los costos a los que los autores [18] le atribuyen mayor verosimilitud, son los realizados por la empresa alemana Outotec GmbH. Esto se debe a que los mismos proceden de una compañía industrial, y están basados en cálculos de tamaño de planta específicos. Por último, en dicho estudio se recopilieron datos asociados a los costos de todo el proceso, desde la generación de H₂ hasta su transformación en SNG (ver tabla 1.2). Estos costos dependen fuertemente de los tiempos de operación de la planta y de los precios de la electricidad. A la vez, para disminuir los costos de generación de SNG se asoció su producción a la generación de calor y de O₂ industrial.

Actualmente los costos para el proceso global de SNG no son competitivos frente al uso del gas natural (2-3 €/ct/kWh). Sin embargo, la posibilidad de lograr incentivos industriales y metas de disminución de la emisión de CO₂ podría volver competitivo su uso en el futuro.

Tabla 1.2: Costos relevados para el proceso de generación de SNG a partir de H₂ verde [18].

Autor*	Horas de carga completa (FLH)	Suposiciones#	Año	Costos SNG (€ct /kWh SNG)
Buchholz	1200	80 MW de entrada energía eléctrica Integrada a una planta de lignita	2012	60
Muller-Syring	1200	0-9 ct€/kWh electricidad	2013	19-50
Schaff	1200	5 ct€/kWh electricidad 110 mW salida producido por SNG	2014	27-30
Vandewalle	1200	0-5 ct€/kWh electricidad 10 € tonelada O ₂ generada	2015	10-16
Schaff	3000	5 ct€/kWh electricidad 110 mW salida producido por SNG	2014	13,5-17
Brunner	3000	0-3,3 ct€/kWh electricidad	2014	6,3-21
Vandewalle	3000	0-5 ct€/kWh electricidad 10 € tonelada O ₂ generada	2015	4-8
E&E consultant	3000	Calor y generación de O ₂	2014	16,5-39,2
E&E consultant	3000	Calor y generación de O ₂	2050	7,2-10,2
Aufelder	3000	6 ct€/kWh electricidad Planta electrolizadora 60 GW	2050	21,8

* citado en [18]; #ct: centavo.

Argentina cuenta con la segunda reserva comprobada de gas natural a nivel mundial (figura 1.6 A) y con una red de más de 16000 km de gasoductos instalados al año 2020 (figura 1.6 B) [19]. Sin embargo, un tercio de la población no tiene acceso a gas natural por conexión. En este contexto, la producción de SNG permitiría por un lado emplear el excedente de energía renovable producido en los períodos de pico de generación y obtener un gas compatible con la red de distribución actual que podría utilizarse en períodos de máxima demanda, empleando la infraestructura de almacenamiento y distribución disponibles para gas natural. En ese sentido, la generación de energía renovable en zonas alejadas por estar allí el recurso (por ejemplo buena calidad del viento en la Patagonia), podría permitir el suministro de gas natural a poblaciones pequeñas, generando sistemas de generación/almacenamiento/uso de la energía aislados de los sistemas interconectados. Estas posibilidades hacen atractivo el

uso de GNS como forma de almacenar la energía renovable, y como veremos más adelante, como un medio para reutilizar el CO₂ generado a partir de otras fuentes.

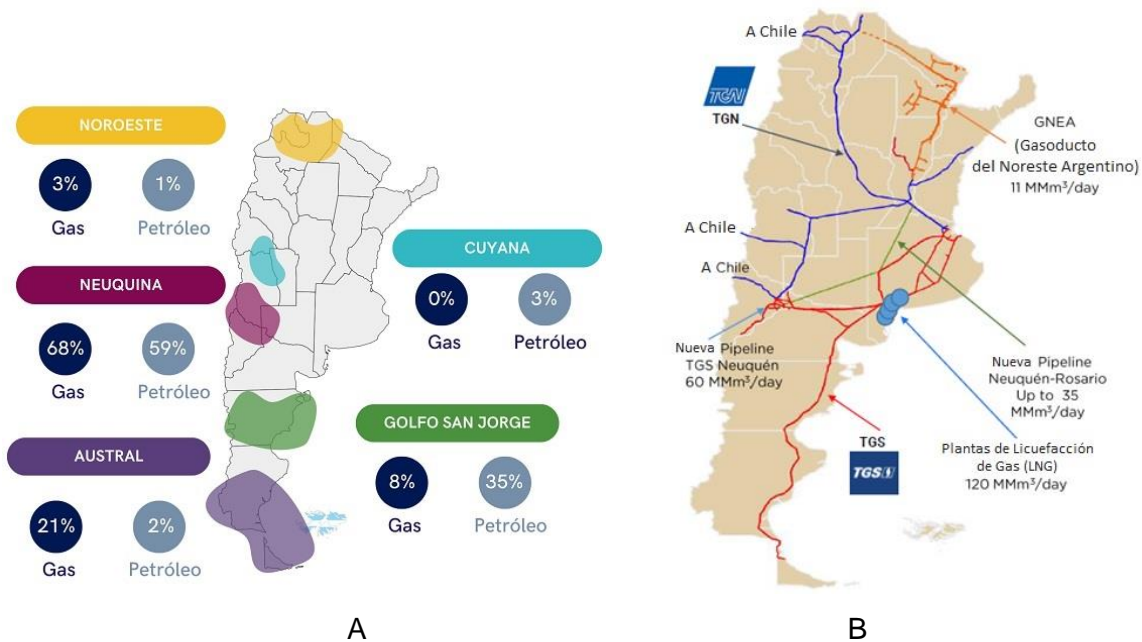


Figura 1.6: A) Reservas de gas y petróleo en la Argentina [20] . B) Red de gasoductos en Argentina [21].

1.6. Hipótesis del trabajo de tesis

Como se mencionó anteriormente, el CO₂ representa el 86% de las emisiones de gases de origen antrópico asociados al efecto invernadero. Estas emisiones aumentaron considerablemente durante los últimos años y se prevé que seguirán aumentando en el futuro. Por ello la reutilización del CO₂ es una opción atractiva, dado que no sólo disminuye la concentración de CO₂ en la atmósfera, sino que tiene el potencial de proveer productos químicos de interés. La metanación de CO₂ es una reacción de relevancia como proceso de almacenamiento de energía renovable, al utilizar hidrógeno procedente de las fuentes renovables para producir metano (gas natural sintético, SNG). A partir de este proceso, es posible transferir el exceso de electricidad generado durante los ciclos productivos de los paneles solares o de los molinos de viento, a la red de gas. A la vez, el SNG tal como vimos anteriormente, extiende los usos finales de la energía almacenada, es más segura y evita los costos de transporte asociados con el uso del hidrógeno como vector de energía.

La reacción de metanación de CO₂ (conocida como reacción de Sabatier) es la siguiente:



Esta reacción es altamente exotérmica, ocurre entre los 150 °C y 450 °C, a presiones entre 1 y 100 atm. A pesar de ser una reacción favorable termodinámicamente, presenta importantes limitaciones cinéticas. Por esta razón, la metanación debe ser promovida mediante catálisis heterogénea. El diseño y la preparación los catalizadores activos y selectivos, es de crucial importancia para la aplicación a gran escala. En el transcurso de la presente tesis se diseñaron diferentes catalizadores, los cuales fueron sintetizados y probados en el laboratorio como materiales potenciales para la metanación de CO₂.

Los catalizadores basados en níquel (nanopartículas de Ni depositadas superficialmente en un dado soporte) son los más atractivos debido a su alta actividad y selectividad a la producción de metano y su relativo bajo costo. Sin embargo, dado que el Ni sufre desactivación (por deposición de carbón, sinterizado, etc.), su aplicabilidad comercial directa resulta limitada. Para sortear estas dificultades, se pueden explorar diversas estrategias dirigidas a evitar/minimizar la desactivación tales como combinar el níquel con otro metal, modificar la naturaleza del soporte y desarrollar diferentes métodos de síntesis para estabilizar la nanoestructura del metal activo.

El trabajo propuesto en esta tesis se basa en la hipótesis de que es posible mejorar la actividad catalítica (conversión, selectividad y estabilidad) para la conversión de CO₂ en CH₄ mediante la modificación de catalizadores basados en níquel. Esta modificación involucra el agregado de hierro para formar sistemas bimetálicos, la mejora de la cinética de reacción por incorporación de compuestos promotores y el empleo de diferentes soportes que puedan promover la interacción del metal con el soporte, para favorecer el mecanismo de activación de hidrógeno y CO₂. Además, mediante la combinación de diferentes técnicas de estudio es posible avanzar en el entendimiento de los procesos/interacciones que ocurren y con ello disponer de información clave para el diseño de un catalizador mejorado.

Los objetivos de la tesis fueron los siguientes:

- Preparar a escala de laboratorio nuevos catalizadores basados en níquel (soportes y nanopartículas metálicas) por diferentes métodos.
- Caracterizar la estabilidad térmica, la textura, la morfología, la estructura y la microestructura de los catalizadores en función del método de síntesis, así como su composición química (superficial y en volumen). Analizar los eventuales cambios en dichas propiedades luego de la reacción de metanación.
- Determinar la actividad, selectividad y estabilidad de los catalizadores obtenidos para la reacción de metanación en un reactor de lecho fijo. Establecer la relación entre el soporte nanoestructurado y las nanopartículas depositadas, y su influencia sobre la

selectividad al producto deseado. Obtener información del mecanismo de metanación de CO₂ en función de la naturaleza soporte/metal.

- Analizar el efecto del método de síntesis, contenido y naturaleza del metal depositado, estructura y microestructura del soporte, etc., sobre el desempeño del catalizador para la reacción de metanación.
- Con la información obtenida, proponer cambios y/o estrategias para lograr un mejor desempeño del catalizador.

1.7. Referencias

- [1] «The Paris Agreement - Publication | UNFCCC». <https://unfccc.int/documents/184656>.
- [2] I. E. Agency, «Key World Energy Statistics 2021». 2021. [En línea]. Disponible en: <https://www.oecd-ilibrary.org/content/publication/2ef8cebc-en>.
- [3] Dirección de Información Energética, Subsecretaría de planeamiento energético, Secretaría de Energía, «Balance Energético Nacional, Serie Histórica», 2021. https://www.energia.gob.ar/contenidos/archivos/Reorganizacion/informacion_del_mercado/publicaciones/energia_en_gral/balances_2021/sintesisbalancesenergeticos2021v1.pdf.
- [4] Subsecretaría de Energías Renovables, Ministerio de Energía y Minería, República Argentina, «Programa RenovAR. Pliego de condiciones». https://www.argentina.gob.ar/sites/default/files/programa_renovar_ronda_1_-_pliego_de_bases_y_condiciones.pdf.
- [5] International Atomic Energy Agency, «Nuclear Power and the Paris Agreement», 14 de noviembre de 2017. <https://www.iaea.org/sites/default/files/16/11/np-parisagreement.pdf>
- [6] A. D. N. Kamkeng, M. Wang, J. Hu, W. Du, y F. Qian, «Transformation technologies for CO₂ utilisation: Current status, challenges and future prospects», *Chem. Eng. J.*, vol. 409, p. 128138, abr. 2021, doi: 10.1016/j.cej.2020.128138.
- [7] C. Mebrahtu, F. Krebs, S. Abate, S. Perathoner, G. Centi, y R. Palkovits, «Chapter 5 - CO₂ Methanation: Principles and Challenges», en *Studies in Surface Science and Catalysis*, S. Albonetti, S. Perathoner, y E. A. Quadrelli, Eds., en *Horizons in Sustainable Industrial Chemistry and Catalysis*, vol. 178. Elsevier, 2019, pp. 85-103. doi: 10.1016/B978-0-444-64127-4.00005-7.
- [8] IEA, «The Future of Hydrogen», París, 2019. [En línea]. Disponible en: <https://www.iea.org/reports/the-future-of-hydrogen>.
- [9] P. Nikolaidis y A. Poullikkas, «A comparative overview of hydrogen production processes», *Renew. Sustain. Energy Rev.*, vol. 67, pp. 597-611, ene. 2017, doi: 10.1016/j.rser.2016.09.044.
- [10] N. Muradov, «Hydrogen via methane decomposition: an application for decarbonization of fossil fuels», *Int. J. Hydrog. Energy*, vol. 26, n.º 11, pp. 1165-1175, 2001.
- [11] R. Folkson, «6 - Hydrogen as an energy vector for transportation vehicles** J.W. Sheffield and K.B. Martin, formerly of Missouri University of Science and Technology, United States,

contributed to first edition.», en *Alternative Fuels and Advanced Vehicle Technologies for Improved Environmental Performance (Second Edition)*, R. Folkson y S. Sapsford, Eds., en Woodhead Publishing Series in Energy. Woodhead Publishing, 2022, pp. 151-171. doi: 10.1016/B978-0-323-90979-2.00013-5.

- [12] «Third Information Exchange Meeting on the Nuclear Production of Hydrogen», *Nuclear Energy Agency (NEA)*. <https://www.oecd-nea.org/upload/docs/application/pdf/2019-12/6122-production-hydrogen.pdf>.
- [13] I. A. E. Agency, «Hydrogen Production Using Nuclear Energy», International Atomic Energy Agency, Text, 2012. Disponible en: <https://www.iaea.org/publications/8855/hydrogen-production-using-nuclear-energy>.
- [14] C. H. Aporta, P. E. Martínez, y D. M. Pasquevich, «Estudio de los ciclos termoquímicos para la producción de hidrógeno nuclear, Instituto de Energía y Desarrollo Sustentable», Instituto de Energía y Desarrollo Sustentable, Comisión Nacional de Energía Atómica, 2011. Disponible en: https://www.cab.cnea.gov.ar/ieds/images/extras/medios/2012/art_ciclos_term_rev_cnea.pdf.
- [15] T. Wajda y K. Gabriel, «Thermolysis reactor scale-up for pilot scale Cu Cl hybrid hydrogen production», *Int. J. Hydrog. Energy*, vol. 44, dic. 2018, doi: 10.1016/j.ijhydene.2018.11.187.
- [16] «Estudio sobre la producción de hidrógeno verde en la provincia de Río Negro», Instituto Fraunhofer de economía de la energía y tecnología de sistemas energéticos (IEE), Kessel, Alemania, 2021. Disponible en: [https://rionegro.gov.ar/contenido/hidrogeno/Estudio%20de%20Prefactibilidad%20de%20Fraunhofer%20\(Espa%C3%B1ol\).pdf](https://rionegro.gov.ar/contenido/hidrogeno/Estudio%20de%20Prefactibilidad%20de%20Fraunhofer%20(Espa%C3%B1ol).pdf).
- [17] A. Sigal, «Abriendo los cuellos de botella de la economía del hidrógeno: estudios de almacenamiento y factibilidad», doctoralThesis, 2015. [En línea]. Disponible en: <https://rdu.unc.edu.ar/handle/11086/3410>.
- [18] M. Götz *et al.*, «Renewable Power-to-Gas: A technological and economic review», *Renew. Energy*, vol. 85, pp. 1371-1390, ene. 2016, doi: 10.1016/j.renene.2015.07.066.
- [19] «ENARGAS». <https://www.enargas.gob.ar/secciones/informacion-geografica/atlas-historicos-del-gas.php>.
- [20] «La producción de petróleo y gas en Argentina sigue creciendo en 2022», *Bolsa de Comercio de Rosario*, 17 de noviembre de 2022. <http://www.bcr.com.ar/es/mercados/investigacion-y-desarrollo/informativo-semanal/noticias-informativo-semanal/la-56>.
- [21] «Vaca Muerta: un desafío logístico», *Bolsa de Comercio de Rosario*, 22 de mayo de 2019. <http://www.bcr.com.ar/es/mercados/investigacion-y-desarrollo/informativo-semanal/noticias-informativo-semanal/vaca-muerta-un>.

Capítulo 2

Técnicas de caracterización y de medición de los catalizadores

Para interpretar el comportamiento de los catalizadores es necesario tener información relevante acerca de sus propiedades, a saber: la textura, la morfología, la estructura y la microestructura (superficie específica y distribución de tamaño de poro, volumen de poros, dispersión metálica, naturaleza de las fases presentes, estructuras cristalinas, tamaño de cristalita, tamaño de aglomerados, etc.). Para la medición de estas propiedades, se utilizó un conjunto de técnicas que ayudan a describir tanto al soporte como a los metales activos. Se describirán a continuación algunos aspectos de estas técnicas de caracterización que son centrales para el análisis de los catalizadores sintetizados. A la vez, se evaluará la reactividad de la muestra al H_2 , mediante la medición de la reducción a temperatura programada; y la capacidad del soporte para adsorber CO_2 mediante la técnica de desorción a temperatura programada.

Por último, se describirá el equipamiento utilizado para la medición de la actividad catalítica, centrándose especialmente en la descripción del equipo utilizado y de los protocolos de medición.

2.1. Adsorción física

La técnica de adsorción física (fisisorción) de gases sobre una superficie se utiliza para poder estudiar la textura de un sólido. Es decir, se puede estudiar la morfología de la superficie a partir de la interacción entre un fluido y las capas más externas del material.

La adsorción sobre una superficie sólida se define como el enriquecimiento de uno o más componentes de un fluido en las cercanías de una interface. En el caso de la interacción sólido-gas, este proceso ocurre en la superficie del sólido. La molécula adsorbida se la conoce como adsorbato, mientras que el sólido con el cual interactúa, se lo conoce como adsorbente [1].

Para realizar este tipo de caracterización textural se determina la cantidad de gas adsorbido o desorbido por un sólido a temperatura constante en función de la presión del gas relativa a la presión de saturación. A partir de este conjunto de valores, se construye la isoterma de adsorción o desorción, dependiendo de cada caso.

Dado que el proceso tiene una fuerte dependencia de las propiedades físicas del adsorbato, se utilizan gases inertes o de baja interacción como el nitrógeno a bajas temperaturas (~ 77 K para el N_2).

Adicionalmente la IUPAC (Unión Internacional de Química Pura y Aplicada) [1] estableció una clasificación de acuerdo a los tamaños predominantes de poros presentes en cada muestra. Los poros que tienen tamaños mayores a 50 nm se los denomina macroporos; si tienen tamaños entre 2 y 50 nm se los conoce como mesoporos, y a los menores a 2 nm se los llama microporos. A la vez, los microporos se clasifican en ultramicroporos, para tamaños menores a 0,7 nm y supermicroporos, si los tamaños son mayores a 0,7 nm.

La forma de las isothermas varía de acuerdo con la textura del sólido. La IUPAC clasifica a las isothermas en 6 tipos (figura 2.1)

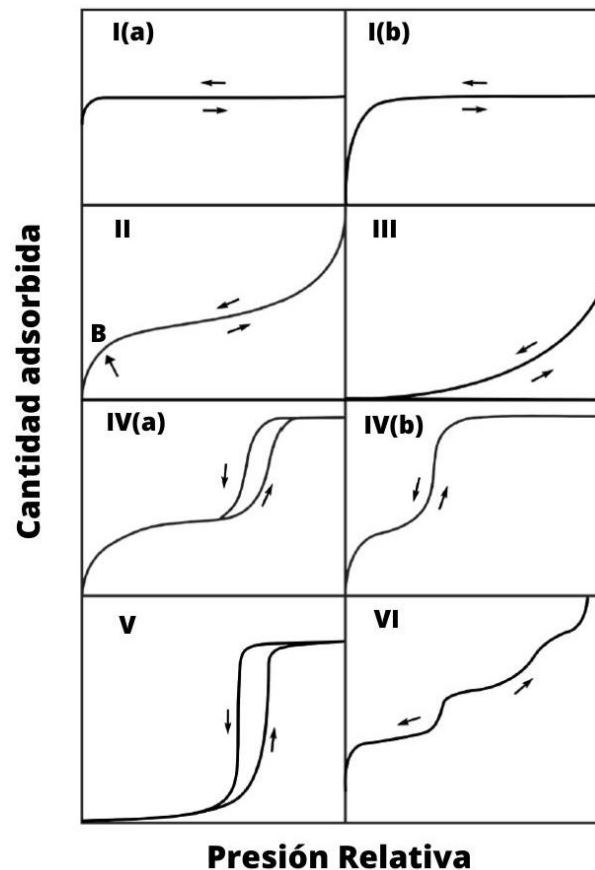


Figura 2.1: Clasificación de isothermas. Figura tomada de [1].

La isoterma de tipo I es reversible del tipo Langmuir. Es decir, es una isoterma cuyo límite superior de llenado se encuentra determinado por el volumen accesible de microporos, y no por el área superficial interna. Es característica de sólidos microporosos. La adsorción se da en multicapas, sobre una superficie muy pequeña.

En el caso de la isoterma de tipo II, la adsorción se da en un proceso que va del llenado de la monocapa hacia la multicapa. El punto B corresponde a la presión relativa a la cual la monocapa está llena y comienza la adsorción en multicapa. Es característica de sólidos poco porosos, con meso y macro porosidad.

La isoterma tipo III es una isoterma reversible, característica de sólidos no porosos o macroporosos. Presenta interacciones débiles adsorbato-adsorbente, lo que genera que las moléculas del adsorbato se agrupen sobre los sitios más favorables de la superficie. No forma monocapa.

La isoterma de tipo IV se da en sólidos mesoporosos. Presenta una isoterma similar a la tipo II a bajas presiones, e incluso un llenado de monocapa en forma análoga a la tipo II. A mayores presiones presenta condensación de poros e incluso una histéresis.

La isoterma de tipo V es similar a la isoterma de tipo III pero presenta adicionalmente, un ciclo de histéresis. Es característica de sólidos poco porosos con meso y/o macroporos.

La isoterma tipo VI es representativa de una adsorción en multicapa sobre una superficie uniforme no porosa. La altura de cada escalón representa la capacidad de la monocapa para cada capa adsorbida.

La generación de la histéresis se atribuye generalmente a la condensación capilar. La forma específica de cada una se asocia principalmente a la metaestabilidad de la adsorción, a los efectos de la red o ambos.

La clasificación dada por la IUPAC establece 5 tipos de histéresis, tal como se muestran en la figura 2.2. H1 y H2 corresponden a poros cilíndricos o aglomerados esféricos uniformes y no uniformes respectivamente. Los poros tipo rendija se asocian de acuerdo a si tienen distribución uniforme H4, o no uniforme, H3. La isoterma con histéresis tipo 5 (H5) es sumamente inusual, y se la asocia con mesoporos abiertos y parcialmente ocupados.

Los datos experimentales obtenidos de textura fueron ajustados por diferentes métodos, a fin de poder determinar el área superficial y la distribución de tamaño de poro.

El modelo de Brunauer, Emmett y Teller, BET, [1] es el método más utilizado para evaluar el área superficial específica. Este modelo se basa en que el potencial de adsorción es suave, y que no existen sitios de adsorción bien definidos. A la vez, la adsorción puede darse en multicapa antes de completar la monocapa.

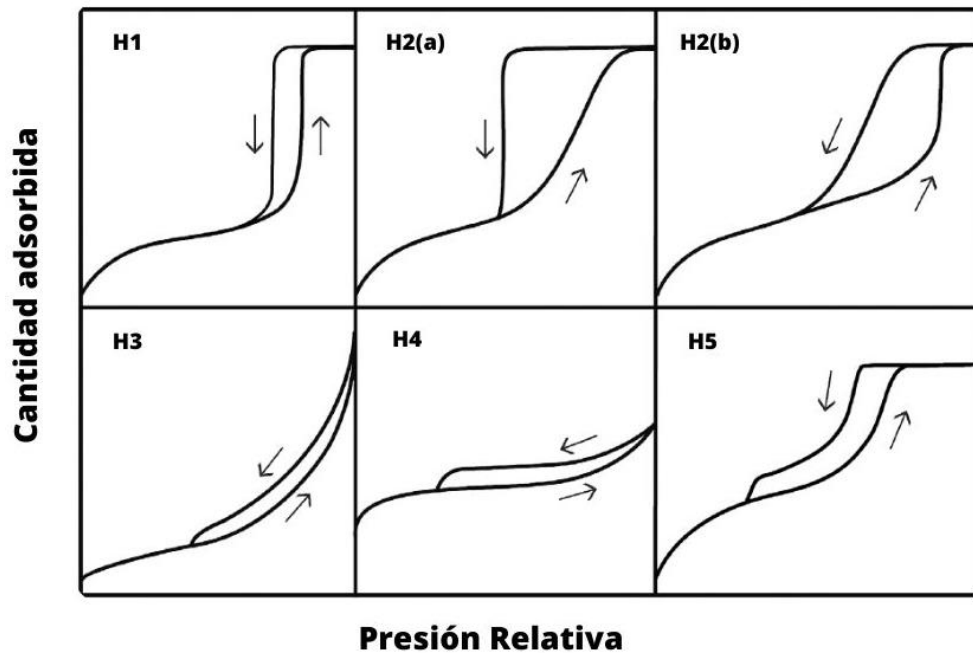


Figura 2.2: Clasificación de los ciclos de histéresis. Figura tomada de [1].

A continuación, se describen las suposiciones del modelo de BET:

- 1) En equilibrio termodinámico de adsorción-desorción, la superficie puede ser considerada como una colección de parches, cada uno de ellos cubierto de 0 a m monocapas de moléculas.
- 2) La energía de adsorción es E para la primera capa y E' para las siguientes.
- 3) No existen interacciones laterales adsorbato-adsorbato.
- 4) La variación de la función de cubrimiento (θ) a lo largo del tiempo es cero para cualquier capa y a presión constante.

La expresión de la isoterma de BET se describe en la ecuación 2.1 expresada a continuación:

$$\frac{P/P^0}{V_{\text{ads}}(1-P/P^0)} = \frac{1}{V_m C} + \frac{C-1}{V_m C} (P/P^0) \quad (2.1)$$

donde C es la constante termodinámica de adsorción y debe ser siempre positiva; V_{ads} es el volumen adsorbido y V_m es el volumen de la monocapa. A partir de la regresión lineal entre el primer miembro y P/P^0 se determina V_m y C . El rango de validez del método es de $0,05 < \frac{P}{P^0} < 0,35$.

El área superficial específica (S_m) se determina a partir de los valores de V_m de acuerdo con la ecuación 2:

$$S_m = \frac{V_m}{22414,1} N A_m 10^{-20} \quad (2.2)$$

donde N es el número de Avogadro y A_m es el área transversal del adsorbato.

El método utilizado para determinar la distribución y el tamaño medio de poro es el de BJH (Barret, Joyner y Halenda) [1] en el rango de los mesoporos.

Este modelo supone las siguientes condiciones:

- La ecuación de Kelvin es aplicable en todo rango de análisis.
- La curvatura de menisco es controlada por la forma y el tamaño de poro.
- El ángulo de contacto, ϕ , es cero.
- Los poros son rígidos con paredes bien definidas.
- La distribución de tamaño de poros está confinada al rango de los mesoporos.
- El llenado y vaciado de los poros no depende de la localización.
- La adsorción en las paredes de los poros tiene el mismo mecanismo que el correspondiente a una superficie abierta.

Este modelo se aplica a la rama de las isotermas, correspondiente a la desorción. Se grafica la derivada del volumen de poro en relación con el logaritmo del diámetro de poro, en función del diámetro de poro. El máximo de la curva resultante se lo llama diámetro medio de poro. Sumando los volúmenes de todos los poros se obtiene el volumen total de poros.

Las mediciones de fisisorción fueron realizadas en un equipo Micromeritics ASAP 2020 perteneciente al Departamento de Físicoquímica de Materiales del Centro Atómico Bariloche. Este equipo presenta dos terminales independientes: una correspondiente al desgasado, y otra, a la medición.

La zona de desgasado está conectada a una bomba mecánica que permite un vacío máximo de 5×10^{-3} torr. Esta zona presenta una línea de gases con trampa fría para retener a los contaminantes condensables, válvulas de accionamiento automático, medidores de presión y de temperatura.

La zona de medición posee un puerto de medición asociado a un termopar y a un barómetro. A la vez, la línea de gases se evacua mediante el uso de un trampa fría. Para realizar las isotermas a 77 K se utiliza un termo criogénico. Este dispositivo permite mantener constante la temperatura durante el período de medición de la muestra.

A continuación, se detallan los pasos realizados para llevar a cabo una medición:

1. Se carga el portamuestra con 0,2 gramos de la muestra a analizar
2. Se procede a realizar el desgasado de la muestra. Este proceso consiste en limpiar la superficie de cualquier especie fisisorbida. Para ello, se realiza un tratamiento consistente en vaciar la línea de gases, y a continuación calentar la muestra durante 24 horas a 350 °C.
3. Se mide la masa de la muestra desgasada y se procede a realizar la medición de la isoterma, poniendo la muestra en el puerto de medición.

Se tomaron del orden de 60 puntos para la rama de adsorción y 40 puntos para la rama de desorción. Los datos obtenidos fueron procesados mediante los modelos BET y BJH, para obtener información del área superficial específica y la distribución de tamaño de poros, respectivamente.

2.2. Difracción de rayos X de polvos (XRPD)

La difracción de rayos X de polvos es una técnica muy utilizada para la caracterización cristalográfica de materiales policristalinos. En la presente tesis, se utiliza esta técnica para:

- Identificar fases cristalinas.
- Calcular parámetros de celda.
- Distinguir entre fases cristalinas y fases amorfas.
- Estimar los tamaños promedio de cristalita.
- Determinar posibles agregaciones o cambios estructurales en la solución sólida.

La aplicación de la XRPD requiere que el sólido esté formado por un gran número de granos o cristalitas con una distribución de orientaciones al azar.

La técnica se basa en la dispersión elástica del haz de rayos X por la materia. Es decir, los fotones del haz incidente son desviados sin pérdida de energía por los átomos de la red cristalina. Para este tipo de dispersión, la radiación dispersada presenta la misma longitud de onda que la radiación incidente. Si la radiación dispersada en una dada dirección está en fase, hay interferencia constructiva y se obtiene un patrón de difracción.

El gráfico de un difractograma de un material policristalino consiste en la determinación de la intensidad difractada en función del ángulo de desviación respecto del haz incidente (2θ). Los máximos de difracción (picos) bajo una geometría experimental de reflexión se asocian a planos reticulares de índices de Miller h , k , l . Para dicha geometría se aplica la ecuación de Bragg (ecuación 2.3):

$$2d_{hkl} \sin\theta = \lambda \quad (2.3)$$

donde λ es la longitud de onda del haz de rayos X (generalmente la longitud de onda del espectro de emisión del cobre); d_{hkl} es la distancia interplanar hkl, y θ es el ángulo de Bragg.

Los difractogramas otorgan información de la estructura y la microestructura de la muestra analizada. Para ello, se utilizan una serie de parámetros:

- La ubicación de picos (2θ). Esto permite calcular el parámetro de celda.
- La intensidad de los picos. Dependen del tipo y la ubicación de los átomos.
- El ancho de picos. Otorga información sobre el tamaño de grano y las deformaciones.

A partir de la ubicación de los picos y de la intensidad se pudo identificar las fases cristalinas correspondientes a cada muestra analizada. Para ello se utilizaron bases de datos (tarjetas del *Powder Diffraction File*, PDF) provistas por el *International Centre for Diffraction Data* (ICDD) [2].

Los cálculos de los parámetros de celda se pueden utilizar para determinar eventuales cambios de composición en las fases cristalinas producidos por el agregado (dopado) de un metal en un red cristalina. Para ello, se compararon los parámetros de celda obtenidos, en relación con los datos bibliográficos de parámetros de celda en función del porcentaje atómico del elemento en cuestión. La variación ideal de los parámetros de celda en función de la composición atómica porcentual del dopante es lineal y se la conoce como ley de Vegard [3].

En ausencia de micro-deformaciones u otros defectos, el ancho de los picos da una idea del tamaño de la cristalita. Para ello se emplea la ecuación de Scherrer (Ecuación 2.4) [4]:

$$t = \frac{\lambda}{\beta \cos\theta_{hkl}} \quad (2.4)$$

donde t es el tamaño de grano en la dirección perpendicular a planos (hkl), λ corresponde a la longitud de onda de la radiación X; β es el ancho integral del pico y θ_{hkl} corresponde al ángulo de Bragg del pico hkl.

Las muestras se analizaron en un equipo Bruker D8 Advance perteneciente al Departamento de Fisicoquímica de Materiales del Centro Atómico Bariloche. Se utilizó una fuente de radiación con ánodo de Cobre ($\text{Cu } K_{\alpha}$) y un detector unidimensional. El difractómetro se muestra en la Figura 2.3 A. Se fijó una corriente de 40 mA y una tensión de 40 kV. Los difractogramas se midieron con un paso de $0,15^{\circ}$, tiempo de conteo de 5 segundos, *slit* de divergencia de 0,6 mm y un filtro de Ni de 0,02 mm de espesor. El rango angular empleado fue entre $2\theta = 10^{\circ}$ y $2\theta = 100^{\circ}$. La preparación de muestra se realizó al aire, sobre un portamuestra de vidrio esmerilado tal como se muestra en la figura 2.3 B. Los parámetros de celda fueron calculados usando el programa CELREF [5].



A



B

Figura 2.3: A) Difractómetro Bruker D8 Advance y B) Portamuestra de vidrio esmerilado con muestra de catalizador.

2.3. Microscopía electrónica

La microscopía electrónica está basada en interacciones que ocurren entre los electrones de un haz incidente y la muestra. Los microscopios electrónicos permiten alcanzar resoluciones mayores a los ópticos dado que la longitud de onda de los electrones es bastante menor a la de la radiación visible.

Cuando un haz de electrones incide sobre un material chocan en forma elástica o inelástica, dando una serie de interacciones, tal como se muestra en la figura 2.4.

A partir de los datos colectados por el análisis de la interacción de los electrones con la materia, se puede obtener información morfológica, química y cristalográfica de la muestra. En ese sentido, a continuación, se describirán brevemente las microscopías analizadas para este caso.

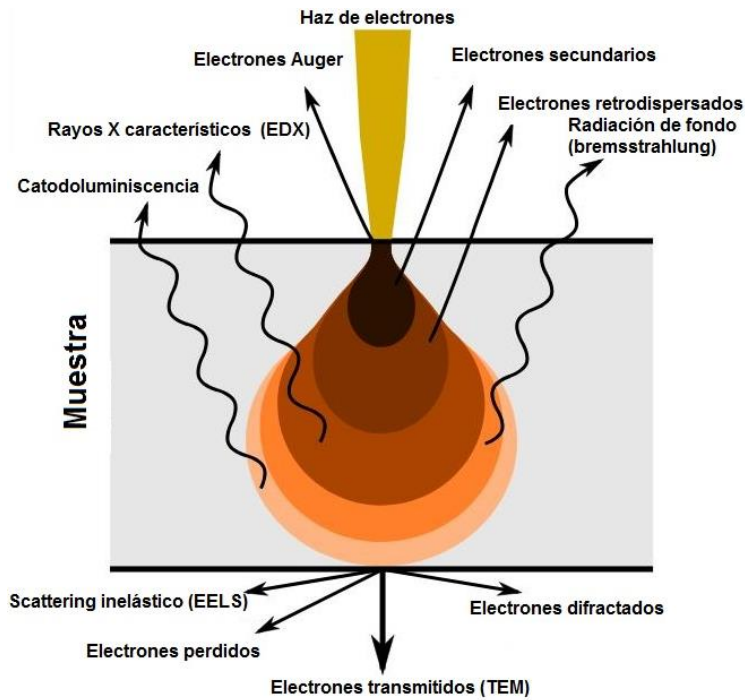


Figura 2.4: Interacción de los electrones con la materia [6].

2.3.1. Microscopía electrónica de transmisión (TEM)

Es una de las técnicas más utilizadas para la caracterización de materiales. Se utiliza para determinar características estructurales de la muestra, tales como la distribución de tamaño de partículas, la dispersión metálica y la estructura cristalina.

Por medio de esta técnica se obtiene una imagen bidimensional de la muestra a escala nanométrica. Es importante remarcar que TEM permite la obtención de imágenes de acuerdo con los diferentes modos de uso que presenta el microscopio.

La imagen de campo claro se forma a partir del haz transmitido que no ha sufrido dispersión. Por lo tanto, la imagen del objeto se ve oscura sobre un fondo brillante. En este tipo de imagen, los contrastes dependen del espesor y no se discriminan orientaciones cristalinas.

Las imágenes de campo oscuro se forman a partir de los haces difractados por la muestra. El dispositivo de formación de imagen se desplaza un ángulo de Bragg para medir el haz difractado por un conjunto de cristalitas. El detector se “desplaza” de acuerdo con los haces difractados que contribuyen a la formación de imagen.

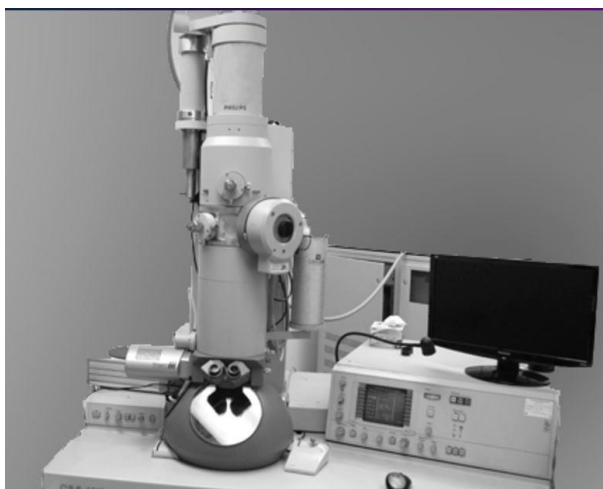
A partir de los haces difractados se puede realizar un diagrama de difracción de electrones. Es decir, se puede obtener información acerca de la estructura cristalina de la muestra.

Adicionalmente por medio de un análisis HRTEM (Microscopía electrónica de transmisión de alta resolución) se pueden obtener imágenes con una resolución de hasta 0,5 Å. Esto permite estudiar la estructura cristalina y los defectos a escala atómica. A la vez mediante la

Transformada de Fourier de imágenes HRTEM, se puede obtener información estructural de zonas donde no se puede obtener un patrón de difracción.

Por último, por medio de un EDXS (Espectrometría de rayos X dispersiva en energía) es posible captar los rayos X característicos. A partir de los mismos, se puede obtener información de la composición elemental.

Los estudios de TEM para esta tesis fueron realizados en dos microscópicos electrónicos, ambos pertenecientes a la División Física de Metales del Centro Atómico Bariloche. Se utilizaron, un microscopio Philips CM200 UT operado a 200 kV (figura 2.5 A) y otro microscopio FEI TECNAI G2, también operado a 200 kV (figura 2.5 B).



A



B

Figura 2.5: A) microscopio Philips CM200 UT. B) microscopio FEI TECNAI G2.

La preparación de la muestra se describe a continuación:

1. Se dispersó el polvo en hexano mediante agitación.
2. Usando una pipeta de vidrio, se colocó una gota que contiene la muestra en suspensión sobre una grilla de cobre con sustrato de carbono.
3. Se pasó un imán por la muestra con el fin de disminuir la cantidad de partículas magnéticas que pueden desprenderse dentro del equipo.
4. Se montó la muestra en el equipo.

La composición de las partículas se determinó por EDXS. La información estructural se obtuvo a partir de los patrones de difracción de las áreas seleccionadas (SAED). Para identificar las fases, se realizó una simulación de los anillos generados por el patrón de difracción de electrones. Para ello, se usó el Software “*Electron Microscopy Software Java Edition*” (JEMS) [7]. Para la adquisición y el procesamiento de imágenes, se usó el software “*Digital Micrograph*” [8, 9].

2.3.2. Microscopía electrónica de barrido (SEM)

En esta técnica, el haz de electrones realiza un barrido sobre la superficie de la muestra. El haz presenta una gran profundidad de campo, lo que permite que se enfoque a la vez una gran parte de la muestra. También, dada la alta magnificación lograda, las imágenes poseen una gran resolución espacial.

Se puede utilizar en dos modalidades, una correspondiente a los electrones secundarios, y otra correspondiente a los electrones retrodispersados. Los electrones secundarios dan una idea de las características morfológicas de la muestra. Permiten distinguir la distribución espacial y las características morfológicas del material a escala micrométrica.

A partir del estudio de los electrones retrodispersados se pueden procesar imágenes que permiten obtener el mapeo químico de una muestra. Es decir, se puede visualizar la distribución espacial que presenta un elemento químico en la muestra.

Si se acopla un detector EDXS se puede realizar un análisis semicuantitativo del material estudiado.

La morfología y la distribución de partículas se estudiaron usando un microscopio electrónico de barrido SEM-FIB Zeiss Crossbeam 340, perteneciente al Departamento Fisicoquímica de Materiales del Centro Atómico Bariloche. La muestra se preparó dispersando el polvo sobre una película de carbono y luego realizando un recubrimiento delgado de oro (*sputtering*) para mejorar la conductividad del material (figura 2.6). El mapeo y el análisis composicional se obtuvo usando el EDXS acoplado al SEM. La composición química se determinó en forma semicuantitativa promediando mediciones de EDXS de áreas de $100\ \mu\text{m} \times 100\ \mu\text{m}$.



Figura 2.6: Preparación de la muestra para medir en SEM.

2.4. Espectroscopía Raman

La espectroscopía Raman consiste en el análisis de la interacción de la luz con los enlaces químicos de una sustancia. Específicamente esta espectroscopía se basa en la dispersión

inelástica de la luz que se produce cuando la materia es irradiada por una fuente de luz monocromática. Después de que esta luz monocromática haya interactuado con la muestra, una parte muy pequeña de ella presenta dispersión inelástica, es decir, cambió su longitud de onda. Mediante un espectrógrafo se puede analizar la luz dispersada y se obtiene un espectro que nos muestra señales características o bandas. Esta interacción proporciona información detallada sobre la estructura química, el polimorfismo, la cristalinidad y la dinámica molecular.

Para los estudios mediante espectroscopía Raman se utilizó un equipo LabRAM HR Evolution Raman microscope, equipado con un microscopio confocal, perteneciente al Laboratorio de Óptica y Foelectrónica del Centro Atómico Bariloche. Los espectros obtenidos fueron medidos a temperatura ambiente, utilizando un láser con longitud de onda de 514 nm focalizado en la muestra y con un objetivo de 10x.

2.5. Espectroscopía fotoelectrónica de rayos X (XPS)

La espectroscopía de fotoemisión de rayos X suele ser utilizada en un amplio rango de materiales dado que provee información acerca de los entornos químicos en la superficie del material estudiado.

Para realizar una espectroscopía XPS, se excita la muestra con una fuente de rayos X monoenergéticos (Al $K\alpha$). Esto causa que los fotoelectrones sean emitidos desde la superficie de la muestra. El espectro es un registro de intensidad en función de la energía, llamada energía de unión. Este espectro se visualiza como una serie de picos que salen a determinado valor de esa energía. A partir de la intensidad y ubicación de los picos, se puede determinar la identidad del átomo analizado, el estado químico y cuantificar la cantidad de elementos. A la vez, se obtiene la estructura cristalina alrededor de los átomos que emiten.

Las mediciones se llevaron a cabo en ultra alto vacío 10^{-10} atm, usando un ánodo de rayos X estándar de Al o Mg y un analizador de energía electrostático. El equipo utilizado, VG, pertenece a la División Física de Superficies del Centro Atómico Bariloche. Este equipo consta de un analizador electrostático CLAM100, óptica de LEED, cañones de iones y electrones, que permiten realizar AES, XPS, SIMS y LEED. El acceso de las muestras a la cámara principal se hace a través de una cámara de introducción. Para las mediciones la escala de energía se calibró en función de los picos Si2p y O1s del SiO₂.

2.6. Reactividad de los catalizadores

2.6.1. Reducción a temperatura programada (TPR)

La reducción a temperatura programada es una de las técnicas más utilizadas en la caracterización de materiales para uso catalítico. Se trata de un método que evalúa la reactividad de una muestra sólida frente a un gas reductor. Es decir, mide la reducibilidad de

un sólido frente al gas, generalmente Hidrógeno, puro o diluido. Para ello, se hace circular el gas a través de las partículas de la fase sólida, mientras se cambia la temperatura. Se registran los picos y se cuantifica la cantidad de gas reductor consumido por medio de un Detector de Conductividad Térmica (TCD). Este detector consta de dos filamentos de Fe-Ni-Au. Cada filamento está asociado respectivamente a un canal de corriente gaseosa por el cual pasa el gas de referencia y el gas de análisis. La diferencia de lectura entre los dos es indicativa del consumo de hidrógeno en la muestra. Por lo tanto, el análisis de TPR permite medir el consumo de hidrógeno en función de la temperatura. El gráfico obtenido luego de la reacción consiste de un conjunto de picos, cada uno de los cuales corresponden a la reducción de uno o más de los componentes de la muestra. La posición de un pico correspondiente a la reducción de un componente también depende de su entorno químico en la muestra.

Para realizar un análisis cuantitativo de la cantidad de hidrógeno consumido por la muestra, es necesario realizar una curva de calibración. Esta curva de calibración correlaciona el área medida en base al detector TCD, con la concentración patrón de hidrógeno que pasa por el mismo.

Para la selección de variables de operación apropiadas para el proceso de reducción, se tuvo en cuenta el criterio establecido por los autores Monti y Baiker [10]. Estos autores definieron un parámetro característico K (ecuación 2.5) que permite independizarse de las limitaciones dadas por la transferencia de masa:

$$K = \frac{S_0}{F C_0} \quad (2.5)$$

donde S_0 es la cantidad inicial de especies reducibles (μmol), F es el flujo total de gas que ingresa al sistema (cm^3/s CNPT) y C_0 es la concentración inicial de hidrógeno.

Las mediciones se llevaron a cabo en un equipo Micromeritics Autochem 2920 (figura 2.7 A) perteneciente al Departamento Físicoquímica de Materiales, del Centro Atómico Bariloche. Para ello, en un reactor tubular de cuarzo (figura 2.7 B), con forma de U, se pesó y agregó aproximadamente 140 mg de muestra. Luego se sometió a la muestra a un proceso de limpieza consistente en pulsos de Oxígeno en un flujo de Ar a 450 °C. De esta forma, se remueven impurezas adsorbidas sobre la superficie.

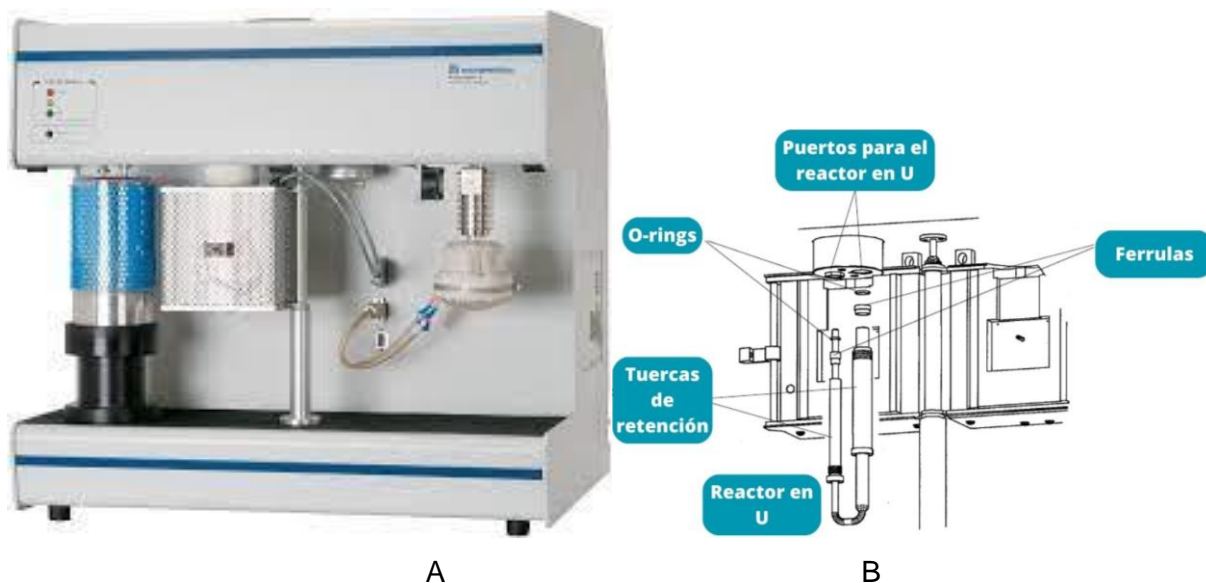


Figura 2.7: A) Equipo Micromeritics Autochem 2920. B) Esquema del reactor del Autochem.

A continuación, se enfrió la muestra y se procedió a realizar la reducción. El procedimiento siguió alguno de los siguientes protocolos:

- Reducción desde temperatura ambiente hasta los 600 °C, usando una rampa de calentamiento de 5 °C/min, con un flujo de gas mezcla H₂ 5% en Ar, de 40 cm³/min.
- Reducción desde temperatura ambiente hasta los 900 °C, usando una rampa de calentamiento de 5 °C/min, con un flujo de gas mezcla H₂ 5% en Ar, de 40 cm³/min.
- Reducción desde temperatura ambiente hasta los 600 °C, usando una rampa de calentamiento de 5 °C/min con un flujo de 40 cm³/min de H₂.

A fin de mejorar la sensibilidad del detector TCD, el agua producida durante el proceso de reducción fue condensada en una trampa fría.

2.6.2. Desorción a temperatura programada (TPD)

Este análisis permite determinar el tipo, la cantidad y la basicidad de los sitios activos disponibles sobre la superficie de un catalizador. Estas mediciones se realizan a partir de la desorción de un gas de prueba, para una dada rampa de calentamiento.

A una determinada temperatura, el calor entregado a la muestra va a sobrepasar la energía de activación entre el adsorbato y el adsorbente. Es decir, se “rompe” la unión entre adsorbato y adsorbente. Las especies que se encontraban adsorbidas se desorben y son arrastradas por el gas *carrier* (generalmente un gas inerte). Este gas con las moléculas desorbidas pasa luego por el detector. De esta forma, se produce una respuesta que es proporcional a la concentración del gas desorbido. La cantidad de especies desorbidas, el factor estequiométrico y la temperatura a la cual se desorben determinan, respectivamente, la

cantidad y la fuerza de un sitio activo para la adsorción. Estos sitios de adsorción se clasifican en sitios débiles, intermedios y fuertes.

Para las TPD realizadas a lo largo de esta tesis, se utilizó CO₂ como adsorbato y Helio como gas *carrier*.

Las mediciones de CO₂ –TPD se llevaron a cabo en un equipo Autochem Micromeritics 2020 (figura 2.6 A). El protocolo de medición para este caso fue análogo al de la TPR. Las muestras que fueron reducidas hasta 600 °C se enfriaron hasta los 250 °C, bajo flujo de gas inerte He. A partir de esta temperatura se siguió enfriando la muestra usando un gas *carrier* CO₂ de 40 mL/min, hasta llegar a los 40 °C. A continuación, la muestra se purgó con helio y se esperó hasta que la línea de base fuera constante. Finalmente, las curvas de desorción se obtuvieron midiendo la muestra en un rango de temperatura entre 40 °C y 800 °C, con una rampa de 10 °C/min. Se utilizó un flujo de He de 25 mL/min como gas inerte para la desorción.

2.6.3. Caracterización por quimisorción de gases reactivos

Sobre la superficie de los catalizadores se pueden formar enlaces químicos con ciertos gases reactivos, dando lugar a un proceso denominado quimisorción.

Esta técnica se usa generalmente para determinar el área superficial activa del catalizador, el porcentaje de la dispersión metálica y el tamaño de partícula activa. A diferencia de la fisisorción, en este caso, se forman enlaces químicos entre la molécula y el adsorbente. Estos enlaces se dan en los sitios activos presentes en la superficie de la muestra. La especie adsorbida se puede disociar en átomos, radicales o iones que forman enlaces químicos con los sitios activos. Teniendo en cuenta esto último, es necesario conocer correctamente la estequiometría del proceso de adsorción superficial. Esta cantidad, denominada factor estequiométrico, refleja el número de átomos o moléculas de la especie adsorbida, en relación con el número de átomos del metal. Por ejemplo, para el Ni, este factor presenta valor 2 para el caso del gas H₂ y valor 1 para el CO. Si el soporte del catalizador es un óxido reducible como el CeO₂, el valor del factor estequiométrico para el Hidrógeno puede variar. Para evitar este problema, en nuestro caso se utilizará CO como gas de análisis para la quimisorción.

Para calcular el número de átomos de superficiales del metal ($N_{(s)M}$) y el área superficial metálica (S_M) se tienen las siguientes ecuaciones [11]:

$$N_{(s)M} = \frac{V_m N_A F_s}{V_{mol}} \quad (2.6)$$

$$S_M = N_{(s)M} S_A \quad (2.7)$$

donde V_m es el volumen de la monocapa en cm^3 , V_{mol} es el volumen molar del adsorbente en cm^3/mol , F_s es el factor estequiométrico, N_A es el número de Avogadro y S_A es el área atómica superficial en m^2 .

A partir de la fracción de gas adsorbido se puede determinar la dispersión metálica (D_M). Este criterio hace referencia a la fracción metálica superficial que es accesible por el gas. La ecuación que la define es la siguiente:

$$D_M = \frac{N_{(S)M}}{N_{(T)M}} \quad (2.8)$$

donde $N_{(T)M}$ es el número de átomos totales del metal.

El volumen de un átomo de metal (V_M) puede ser calculado de acuerdo con la siguiente ecuación:

$$V_M = \frac{W_a}{\rho N_a} \quad (2.9)$$

donde W_a es el peso atómico del metal activo en g, y ρ es la densidad del mismo en g/cm^3 .

A partir de estos datos, puede estimarse el tamaño medio (d_M) de la partícula del metal. Si se considera la geometría de una esfera y partiendo de que la relación área/volumen de una esfera es $6/\text{diámetro}$, la ecuación de tamaño medio queda:

$$d_M = \frac{6 V_M N_{(T)M}}{S_M N_{(S)M}} = 6 \frac{W_a}{\rho N_a S_M D_M} \quad (2.10)$$

Las mediciones de quimisorción se realizaron en un equipo Micromeritics Autochem 2020 perteneciente al Departamento Físicoquímica de Materiales. La masa de catalizador utilizada fue del orden de 0,14 g. Se realizó un protocolo de pretratamiento de la muestra análogo al de la TPR hasta $600\text{ }^\circ\text{C}$. De esta forma se llevó el material a su estado metálico activo. Luego se enfrió hasta los $40\text{ }^\circ\text{C}$ y se realizó una primera medición consistente en un flujo de He como gas *carrier* al cual se le inyectó pulsos de CO. El consumo de CO se monitoreó de acuerdo a la señal TCD que emitió cada pulso. Los resultados obtenidos corresponderían al CO quimisorbido y fisisorbido. Luego de esta primera medición se realizó una purga con He durante 1 hora, con el fin de poder remover el CO fisisorbido. A continuación, se repitió la medición anterior inyectando pulsos de CO. De esta forma se determinó la cantidad de CO fisisorbida. La diferencia entre estas dos mediciones corresponde al volumen de CO quimisorbido.

2.7 Mediciones de actividad catalítica

Las mediciones de actividad catalítica se llevaron a cabo en un reactor acoplado a un equipo de cromatografía gaseosa para analizar los gases de salida. Este reactor, presenta forma de U, tiene una altura de 15 cm, un diámetro interno de 10 mm y un espesor de 0,2 mm.

Para preparar la muestra, se pesó aproximadamente 0,14 g de catalizador. Se dispersó el catalizador en una capa de lana de vidrio para favorecer igualdad de temperatura en toda la muestra. Se localizó la termocupla dentro del tubo en U, cerca de la superficie del catalizador para poder medir y controlar la temperatura interna del mismo.

La reacción de interés, que involucra la interacción de la mezcla gaseosa H_2 y CO_2 con el catalizador, se estudió en diversas condiciones de temperatura, a presión atmosférica.

Con el fin de activar la muestra, los catalizadores fueron inicialmente limpiados y reducidos, *in situ*, desde temperatura ambiente hasta los 600 °C, bajo flujo de gas H_2 5% en Ar, con un caudal de 40 mL/min. En algunos casos específicos, se usaron otros protocolos de reducción consistentes en reducciones más severas (H_2 puro) por 2 horas a 600 °C.

Una vez activada la muestra, se hizo pasar una mezcla de gas H_2 - CO_2 en proporción 4:1, diluido en gas inerte. Para ello, se usaron controladores de flujo másico. Los ensayos catalíticos fueron realizados bajo condiciones que aseguraban que las limitaciones de transporte de masa y de temperatura, no contribuían a la medición.

La reacción se estudió mediante mediciones que permitían cubrir un rango de temperaturas entre 150 °C y 450 °C cada 25 °C o 50 °C dependiendo de cada caso. En cada intervalo de temperatura, las muestras fueron limpiadas con He.

Aquellos catalizadores que presentaron una mayor actividad catalítica a una temperatura dada, fueron evaluados durante períodos largos de operación (30 o 96 h) a esa temperatura. Para activar a las muestras, se usaron los mismos protocolos descriptos anteriormente.

Para cuantificar las especies gaseosas, se empleó un cromatógrafo de gases CG Agilent 7820a. El mismo, se encuentra equipado con un *loop* de inyección automático de muestra, de tamaño 0,5 mL, una columna cromatográfica HP Plot-Q y dos detectores FID (*Flame Ionization Detector*, detector por ionización de llama) y TCD (*Thermal Conductivity Detector*, Detector de conductividad térmica). La cromatografía gaseosa (CG, *gas chromatography*) es una técnica que permite la separación y cuantificación de los analitos que componen una muestra (figura 2.8). Para realizar estos análisis, la muestra se volatiliza y se la inyecta en la cabeza de una columna cromatográfica. En todas las separaciones cromatográficas, las muestras se desplazan con una fase móvil a través de una fase estacionaria en la que es inmisible (en este caso, una columna cromatográfica). La fase móvil no interactúa con la fase estacionaria. Por lo tanto, su única función consiste en el transporte de la muestra de interés a través de la columna (*carrier*). Aquellos componentes que presentan mayores interacciones más con la

fase estacionaria se mueven más lentamente, mientras que aquellos que interactúan débilmente son eluidos con mayor rapidez. Una vez separados los componentes de la muestra, se los hace pasar por uno o varios detectores. Estos detectores amplifican la señal. Por medio de una computadora se integra la señal dando lugar a los resultados analíticos.

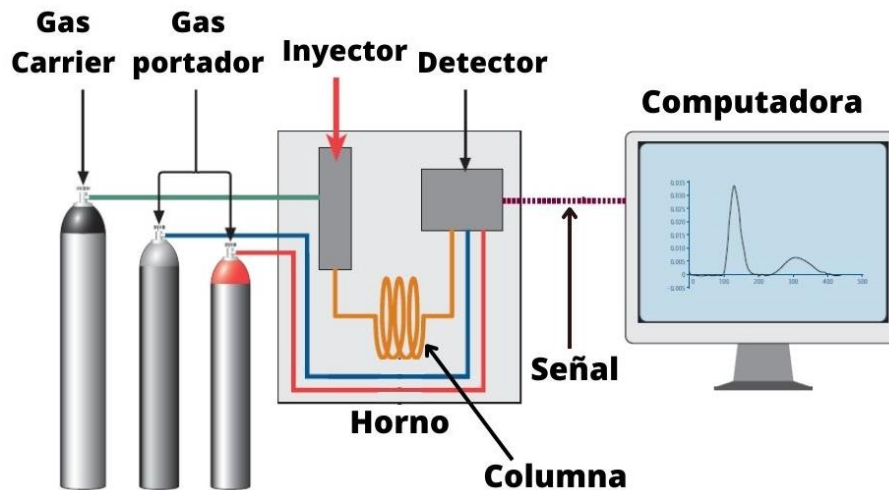


Figura 2.7: Esquema del funcionamiento de un cromatógrafo de gases.

Es importante remarcar que antes de medir la actividad catalítica de cada muestra, fue necesario llevar a cabo una calibración de los gases de interés, mediante un protocolo establecido basado en la norma EPA 3C [12]. Los principales gases cuantificados fueron CO_2 , CO y CH_4 .

La conversión de CO_2 (ecuación 2.11) y la selectividad a CH_4 (ecuación 2.12) o CO (ecuación 2.13) fueron calculadas como se muestra a continuación:

$$X_{\text{CO}_2} = \frac{F_{\text{CO}_2, \text{in}} - F_{\text{CO}_2, \text{out}}}{F_{\text{CO}_2, \text{in}}} \times 100 \quad (2.11)$$

$$S_{\text{CH}_4} = \frac{F_{\text{CH}_4}}{F_{\text{CO}_2, \text{in}} - F_{\text{CO}_2, \text{out}}} \times 100 \quad (2.12)$$

$$S_{\text{CH}_4} = \frac{F_{\text{CO}}}{F_{\text{CO}_2, \text{in}} - F_{\text{CO}_2, \text{out}}} \times 100 \quad (2.13)$$

donde $F_{\text{CO}_2, \text{in}}$ es el flujo de CO_2 que ingresa al reactor, $F_{\text{CO}_2, \text{out}}$ es el flujo de CO_2 que salen del reactor, y F_{CH_4} y F_{CO} , corresponden al flujo de gas CH_4 y CO que salen del reactor.

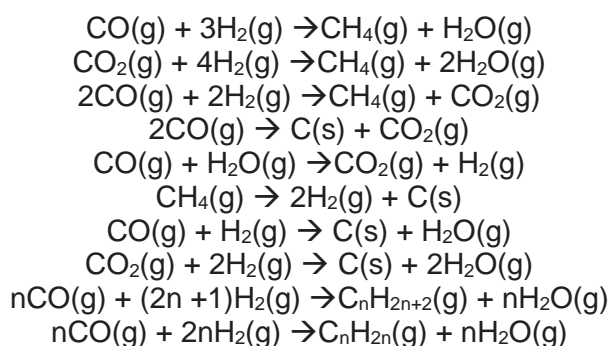
La ecuación 2.14 permitió calcular la frecuencia de “recambio” por sitio (*Turnover frequency*, TOF).

$$TOF (s^{-1}) = \frac{F_{CO_2,in} X_{CO_2}}{D m} \quad (2.14)$$

donde $F_{CO_2,in}$ es el flujo de gas CO_2 que ingresa al reactor, X_{CO_2} es la conversión de CO_2 , D es la dispersión metálica y m es el número de partículas metálicas presentes en la muestra.

2.8. Cálculos termodinámicos

Algunas de las posibles reacciones involucradas durante la metanación de CO y CO_2 son las siguientes:



Para determinar la composición de equilibrio del sistema de reacción $CO_2 + H_2$ se aplicará el método de minimización de la energía libre de Gibbs. Este método se basa en el principio de que la energía total de Gibbs del sistema tiene su valor mínimo en el equilibrio químico. Dadas todas las especies del sistema de reacción, que incluyen los reactivos y productos, la distribución de los productos bajo una energía libre mínima se establece utilizando una técnica matemática general sin conocer la química de las reacciones [13].

Para realizar los cálculos de equilibrio del sistema de reacción, se utilizó el software HSC (versión 6.1) [14], que contiene una base de datos con las propiedades termodinámicas de numerosas especies.

Para los cálculos realizados en la presente tesis, se tuvieron en cuenta las especies siguientes especies en la fase gaseosa CO , CO_2 , CH_4 , H_2 , O_2 , H_2O , CH_3OH , C_2H_6 y He en fase gaseosa, y C en fase sólida. No se tuvieron en cuenta otras especies, como el ácido acético y los hidrocarburos superiores.

Se empleó el bloque Gibbs para calcular la cantidad de productos obtenidos en equilibrio en condiciones isobáricas a 1 atm, 10 atm y 100 atm, y evaluando el sistema a distintas temperaturas (0 a 450 °C). Se pudo determinar la fracción molar de cada uno de los gases

presentes a cada presión y temperatura. A partir de los valores obtenidos para los moles de CH₄, CO₂ obtenidos, se calcularon los valores de conversión de CO₂ y de selectividad a CH₄ para el sistema en cada rango de temperatura y presión dado, siguiendo las ecuaciones dadas en la sección 2.7.

2.9. Referencias

- [1] M. Thommes *et al.*, «Physisorption of gases, with special reference to the evaluation of surface area and pore size distribution (IUPAC Technical Report)», *Pure Appl. Chem.*, vol. 87, n.º 9-10, pp. 1051-1069, oct. 2015, doi: 10.1515/pac-2014-1117.
- [2] «The International Centre for Diffraction Data - ICDD». <https://www.icdd.com/> (accedido 14 de agosto de 2023).
- [3] L. Vegard, «Die Konstitution der Mischkristalle und die Raumbfüllung der Atome», *Z. Für Phys.*, vol. 5, n.º 1, pp. 17-26, ene. 1921, doi: 10.1007/BF01349680.
- [4] «Nachrichten von der Gesellschaft der Wissenschaften zu Göttingen, Mathematisch-Physikalische Klasse», 1928, 1930-1933 1895. Disponible en: <https://eudml.org/journal/10154>
- [5] «CCP14 Homepage - Tutorials and Examples - LMGP suite for Windows by Jean Laugier and Bernard Bochu». <http://ccp14.cryst.bbk.ac.uk/tutorial/lmgp/index.html#celref>.
- [6] «Microscopio electrónico de barrido microscopio electrónico de barrido microscopio óptico de transmisión, efecto de apertura, texto, técnica, electrón png | PNGWing». <https://www.pngwing.com/es/free-png-pdhs>.
- [7] «jems website». <https://www.jems-swiss.ch/Home/jemsWebSite/jems.html>
- [8] Á. Mayoral, P. Del Angel, y M. Ramos, «Electron Microscopy Techniques to Study Structure/Function Relationships in Catalytic Materials», en *Advanced Catalytic Materials: Current Status and Future Progress*, J. M. Domínguez-Esquivel y M. Ramos, Eds., Cham: Springer International Publishing, 2019, pp. 97-128. doi: 10.1007/978-3-030-25993-8_5.
- [9] «Software | Gatan, Inc.» <https://www.gatan.com/resources/software>
- [10] D. A. M. Monti y A. Baiker, «Temperature-programmed reduction. Parametric sensitivity and estimation of kinetic parameters», *J. Catal.*, vol. 83, n.º 2, pp. 323-335, oct. 1983, doi: 10.1016/0021-9517(83)90058-1.
- [11] P. A. Webb y C. Orr, *Analytical Methods in Fine Particle Technology*. Micromeritics Instrument Corporation, 1997.
- [12] O. US EPA, «Method 3C - Carbon Dioxide, Methane, Nitrogen and Oxygen Concentrations - Thermal Conductivity Detector», 20 de junio de 2016. <https://www.epa.gov/emc/method-3c-carbon-dioxide-methane-nitrogen-and-oxygen-concentrations-thermal-conductivity>.
- [13] J. Gao *et al.*, «A thermodynamic analysis of methanation reactions of carbon oxides for the production of synthetic natural gas», *RSC Adv.*, vol. 2, n.º 6, pp. 2358-2368, feb. 2012, doi: 10.1039/C2RA00632D.

[14] «H. S. C. Outokumpu, Chemistry for Windows»,. Outokumpu Research Oy, Finland, 2009.
Disponibile en: <https://www.hsc-chemistry.com/>

Primera parte

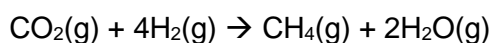
Capítulo 3

Síntesis y caracterización de catalizadores bimetalicos Ni-Fe depositados sobre distintos soportes

En este capítulo se presentará una introducción sobre el estudio de los catalizadores sintetizados para llevar a cabo la reacción de metanación a CO₂. Al final de la Sección 3.1 se detallarán los tipos de catalizadores seleccionados para ser sintetizados y los métodos de preparación empleados para el soporte y para la dispersión de la fase metálica activa. Luego, se caracterizarán a los catalizadores tanto en los aspectos generales estructurales, microestructurales y texturales mediante difracción de rayos X (XRPD, sección 3.5.1.), adsorción de N₂ (caracterización textural, sección 3.5.2.), microscopía electrónica de barrido (SEM, sección 3.5.3.), microscopía electrónica de transmisión (TEM, sección 3.5.4.) y espectroscopia fotoelectrónica de rayos X (XPS, sección 3.5.5.). Por último, se estudiarán propiedades específicas de los catalizadores, como la dispersión metálica empleando quimisorción de CO (sección 3.5.6.), la reactividad con hidrógeno mediante reducción a temperatura programada (TPR, sección 3.5.7.), y la basicidad del catalizador por desorción de CO₂ a temperatura programada (TPD-CO₂, sección 3.5.8.).

3.1. Revisión bibliográfica

La reacción de metanación de CO₂, denominada comúnmente como reacción de Sabatier, se puede expresar como:



Esta reacción es altamente exotérmica ($\Delta H^\circ_{298 \text{ K}} = -164,7 \text{ kJ/mol}$) y termodinámicamente favorable a temperatura ambiente ($\Delta G^\circ_{298 \text{ K}} = -113,3 \text{ kJ/mol}$) [1]. Sin embargo, dado que la misma presenta importantes limitaciones cinéticas, para que sea posible su empleo en aplicaciones prácticas es necesario el uso de un catalizador.

Usualmente, un catalizador presenta dos partes constitutivas. Una, llamada *fase activa*, es la encargada de realizar la actividad catalítica propiamente dicha. Sobre su superficie, ocurre el proceso de catálisis. La segunda parte, llamada soporte, constituye la estructura mecánica o esqueleto del catalizador con alta área específica; se la utiliza para dispersar la fase activa.

Su función está relacionada tanto con la optimización de las propiedades catalíticas mediante la promoción de la dispersión metálica como con la mejora de las propiedades mecánicas.

Varios autores han comprobado que el uso de catalizadores basados en níquel (Ni) promueve la reacción de Sabatier debido a su alta actividad y selectividad al metano [2]. Sin embargo, como el Ni presenta desactivación (por deposición de carbón sinterizado), su aplicabilidad comercial directa resulta limitada [2, 3]. Para sortear estas dificultades, se emplea el agregado de un segundo metal, en especial hierro (Fe) [2–11]. El agregado de Fe mejora la actividad de los catalizadores basados en Ni, al permitir la formación de nanopartículas de la aleación Ni-Fe. A partir del uso de métodos teóricos [12] como el modelo de Teoría Funcional de la Densidad (DFT), se pudo predecir que la formación de la aleación Ni-Fe, disminuye la energía necesaria para disociar el C-O, generando un aumento de la actividad en comparación con lo que ocurre con Ni y Fe por separado.

Estudios experimentales de catalizadores Ni-Fe depositados sobre un xerogel de Al_2O_3 dieron como resultado una alta conversión de CO_2 y una alta selectividad a CH_4 [9]. Este comportamiento se asoció a una energía de disociación óptima entre el metal y el CO, así como a una interacción débil entre el metal y el soporte. Mehbratu *et al.* [10] observaron que la formación de la aleación Ni-Fe sobre un soporte de $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ aumenta la dispersión y el área superficial metálica. Para que se forme esta aleación se requiere, a la vez, que las nanopartículas de Fe y de Ni se encuentren cercanas entre sí. Este comportamiento se asoció a que el Fe aumenta la superficie asociada a los sitios básicos para la activación del CO_2 .

Ray *et al.* [13] estudiaron catalizadores con mezclas de metales de composición Ni-Fe-Cu 15 % p/p¹ depositados sobre Al_2O_3 . Encontraron que los catalizadores Ni-Fe en proporción atómica 3:1 fueron los que presentaron la mejor actividad catalítica. Los autores atribuyeron este aumento de la actividad a la formación de una aleación de composición igual a Ni_3Fe . Adicionalmente, otros autores constataron beneficios adicionales del agregado de Fe, tales como el aumento de la reducibilidad del NiO, el aumento en la dispersión del Ni y la mayor estabilidad térmica [12–14].

Como se mencionó, la modificación la naturaleza del soporte también influye sobre el desempeño de los catalizadores. En ese sentido, fue evaluada la actividad catalítica del Ni y de M-Ni, con M = Fe, Co, Cu (30% p/p¹), sobre un soporte de ZrO_2 [17]. Se comprobó que el agregado del Fe aumentó la actividad catalítica. Esto último se asoció no sólo a que el Fe aumenta la dispersión metálica y la reducibilidad del NiO, sino que, además, produce una reducción parcial de la zirconia. Pandey *et al.* [6, 7] estudiaron la metanación de CO_2 usando catalizadores Ni-Fe en proporción 3:1, sobre diversos soportes (Al_2O_3 , SiO_2 , ZrO_2 , TiO_2 , Nb_2O_5). Encontraron que la eficiencia de los catalizadores depende del tipo de soporte. La

¹ %p/p hace referencia a masa metálica total en 100 gramos de catalizador

mejor actividad catalítica la obtuvieron con el catalizador soportado sobre Al_2O_3 . Esto lo atribuyeron tanto a la habilidad del soporte para adsorber CO_2 como a la formación de una aleación Ni-Fe. Tada *et al* [17] prepararon nanopartículas de Ni sobre diferentes soportes (CeO_2 , TiO_2 , Al_2O_3 , MgO). El catalizador de Ni depositado sobre CeO_2 presentó la mayor conversión de CO_2 a bajas temperaturas. Los autores atribuyeron los resultados a la gran adsorción de especies de CO_2 promovida por la reducción del Ce superficial.

Soportes reducibles tales como el CeO_2 y el $\text{CeO}_2\text{-ZrO}_2$ presentan ventajas considerables debido a sus propiedades redox. De hecho, dopar CeO_2 con Zr^{4+} constituye una vía efectiva para aumentar el grado de reducibilidad de la muestra. La incorporación de Zr^{4+} en la estructura del CeO_2 para formar la solución sólida $\text{Ce}_{1-x}\text{Zr}_x\text{O}_2$ promueve la formación de vacancias de oxígeno y facilita la activación del CO_2 [17, 18]. Ocampo *et al.* [3] realizaron estudios de la actividad catalítica y de la estabilidad de catalizadores de Ni (5 a 15 % p/p) depositados sobre $\text{Ce}_{0,8}\text{Zr}_{0,2}\text{O}_2$. Postularon que la dispersión del Ni y la alta capacidad de almacenamiento del soporte son las causas del buen desempeño del catalizador. Aldana *et al.* [20] compararon la actividad catalítica de los catalizadores sintetizados por sol-gel e impregnación. Las interacciones entre el Ni y el soporte fueron un parámetro crucial a la hora de evaluar la alta actividad y la estabilidad del catalizador. Otros estudios recientes [19, 20] mostraron que la incorporación de Zr dentro de la estructura del CeO_2 para dar $\text{Ce}_{0,85}\text{Zr}_{0,15}\text{O}_2$ favorece la reducibilidad, la presencia de mayor cantidad de sitios activos de Ni y un aumento en la capacidad de almacenamiento de oxígeno. Todas estas características llevan a un aumento en la actividad catalítica de los catalizadores que contienen Zr [23]. La ruta de la reacción de metanación de CO_2 sobre el catalizador $\text{Ni/Ce}_{0,5}\text{Zr}_{0,5}\text{O}_2$ fue estudiada mediante espectroscopía FTIR [22]. Se propuso que la adsorción de CO_2 en sitios de basicidad intermedia resultó en un aumento de la actividad en la reacción de metanación de CO_2 . Se determinó la importancia de los sitios de basicidad débiles y su efecto en la actividad de los catalizadores de $\text{CeO}_2\text{-ZrO}_2$ con Ni como fase activa, mediante el uso de espectroscopia IR [20].

Se han encontrado pocas investigaciones en las que se haya estudiado el uso de catalizadores bimetálicos sobre soportes basados en CeO_2 . Frontera *et al.* [25] estudiaron el efecto de la actividad del Ni y de la aleación Ni-Fe impregnados sobre un soporte de ceria (CeO_2) dopada con gadolinia (Gd_2O_3) (denominado GDC, del inglés, *Gadolinia Doped Ceria*), usando carga metálica total de 30 % p/p. El catalizador Ni/GDC presentó mayor actividad que los catalizadores bimetálicos evaluados en el estudio. Este comportamiento se asoció a tres factores: la presencia de vacancias de oxígeno inducidas por el soporte GDC, la mayor basicidad de los catalizadores con mayor contenido de Ni, y a la interacción entre el Ni y el soporte GDC. En el caso del catalizador Ni-Fe/GDC, se formaron aleaciones de diferente

concentración de Ni-Fe, lo que llevó a una disminución de los sitios no saturados de oxígeno y a una consecuente caída de la actividad.

En otra investigación, Pastor Pérez [26] estudió la adición de Fe y Co (3% p/p) como promotores del Ni (15% p/p) soportados sobre $\text{CeO}_2\text{-ZrO}_2$ (1,5:1). Estos catalizadores presentaron un grado distinto de promoción de la actividad, en función del tipo de dopante. El agregado de Fe beneficia la actividad a temperaturas bajas (~ 200 °C) mientras que el agregado de Co beneficia la conversión de CO_2 a temperaturas intermedias y altas (275-350 °C). En ambos casos no hay evidencia de la formación de una aleación entre los metales. El catalizador con fase activa Ni-Co resultó ser el más eficiente, presentando una excelente actividad, una alta selectividad a metano y una estabilidad en ciclos largos de operación.

Es importante destacar que no hay trabajos acerca del uso de catalizadores bimetálicos Ni-Fe depositados sobre el soporte $\text{Ce}_{1-x}\text{Zr}_x\text{O}_2$. Motivados por este hecho, en la presente tesis, se propuso sintetizar por co-precipitación el soporte $\text{Ce}_{1-x}\text{Zr}_x\text{O}_2$. Se decidió dispersar sobre el soporte, las nanopartículas de Ni y Fe con 10% p/p de carga metálica total en distintas proporciones de Ni respecto del Fe, usando para ello el método de impregnación. De esta forma se sintetizaron catalizadores monometálicos Ni/ $\text{Ce}_{1-x}\text{Zr}_x\text{O}_2$ y bimetálicos Ni-Fe/ $\text{Ce}_{1-x}\text{Zr}_x\text{O}_2$. Síntesis análogas se realizaron sobre un soporte comercial de sílice (SiO_2). Por último, dado que durante el proceso de impregnación es imposible controlar tanto el tamaño de las partículas como su composición química, se buscó emplear otro método para generar nanopartículas cuya composición química se aproximen individualmente a la composición nominal. De esta forma, se intentó estudiar el papel que juega la aleación Ni-Fe en el proceso de metanación. Para ello, se sintetizaron nanopartículas metálicas de composición definida Ni o Ni-Fe y luego se las dispersó mediante un “pegado”, sobre el soporte reducible (ceria-zirconia) o no-reducible (SiO_2).

3.2. Síntesis del soporte $\text{Ce}_{0,8}\text{Zr}_{0,2}\text{O}_2$ (CZ)

El diagrama de fases para el sistema $\text{CeO}_2\text{-ZrO}_2$ se muestra en la figura 3.1. Este diagrama presenta compuestos de composición definida y soluciones sólidas, con diferentes estructuras cristalinas. En la zona rica en CeO_2 , la fase estable tiene estructura cúbica (tipo fluorita, grupo espacial $Fm\bar{3}m$). En este diagrama se visualizan las posibles fases cristalográficas formadas en función de la temperatura y de la composición de la solución sólida. En ese sentido, la predominancia de la fase cúbica se da a medida que aumenta la concentración de CeO_2 presente. Al utilizar concentraciones atómicas de Ce mayores a 0,8 la fase presente es cúbica [18]. A menores concentraciones atómicas de Ce comienza a haber mezclas de fases de diferentes estructuras, tales como la monoclinica y la cúbica, que en su mayoría pueden ser metaestables.

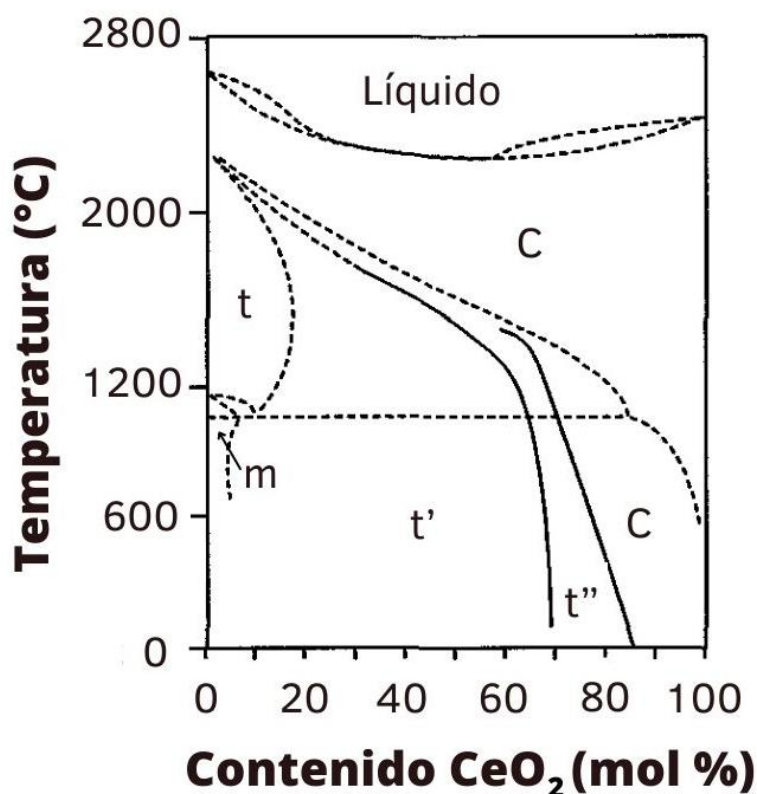


Figura 3.1: Diagrama de fases del sistema $\text{CeO}_2\text{-ZrO}_2$. m corresponde a la fase monoclínica, t, t' y t'' a las fases tetragonales y C a la fase cúbica [27].

Las soluciones sólidas de $\text{Ce}_{1-x}\text{Zr}_x\text{O}_2$, como se ha mencionado, han atraído fuertemente la atención debido a sus excelentes propiedades redox, junto con su alta estabilidad térmica. La introducción de Zr^{4+} en CeO_2 promueve la capacidad de almacenar y liberar oxígeno reticular mediante la reducción de Ce^{4+} a Ce^{3+} , lo cual mejora significativamente las propiedades catalíticas, la estabilidad térmica y el área superficial del material resultante [28, 29]. Esto se debe a que la incorporación de ZrO_2 modifica la movilidad de los iones dentro de la red mediante la formación de vacancias de oxígeno, dando como resultado la formación de una estructura sólida con defectos. En particular, se ha mostrado que los metales soportados en soluciones sólidas de $\text{Ce}_{0,8}\text{Zr}_{0,2}\text{O}_2$ son promotores redox efectivos a bajas temperaturas, siendo investigados como componentes/soportes activos para procesos catalíticos involucrados en la producción de H_2 [30] mediante purificación por *Water Gas Shift* (WGS) [31] y oxidación de CO [32].

Dada las atractivas propiedades redox de $\text{Ce}_{0,8}\text{Zr}_{0,2}\text{O}_2$ y la experiencia alcanzada por nuestro grupo (Departamento de Fisicoquímica de Materiales, CAB-CNEA), tanto en la síntesis por diferentes métodos y la caracterización de propiedades redox, como en el empleo

para diferentes aplicaciones catalíticas [33–36], en este trabajo de tesis se decidió sintetizar un soporte con la composición $Ce_{0,8}Zr_{0,2}O_2$.

Para sintetizar la solución sólida, se evaluaron métodos empleados previamente en nuestro laboratorio. Los mismos consistieron en el método de microemulsión, el método de co-precipitación, el método de CO_2 supercrítico, el método de mezclado mecanoquímico y el método de sol-gel [20]. Se consideró como adecuado el método de co-precipitación por ser un procedimiento relativamente simple, factible de ser usado a mayor escala, que permite producir un material con alta área superficial y composición química homogénea mediante el control de los parámetros de síntesis [35]. El método de co-precipitación consta de tres pasos: 1) preparación de una solución con las sales de los metales; 2) alcalinización de la solución para precipitar compuestos oxidados de los metales; y 3) un tratamiento de oxidación total y envejecimiento. El producto final es una solución sólida nanoestructurada de CeO_2 - ZrO_2 homogénea.

Para este trabajo, se seleccionaron los siguientes reactivos: $Ce(NO_3)_3 \cdot 6H_2O$ y $Zr(NO_3)_2 \cdot xH_2O$. Se utilizó hidróxido de amonio (NH_4OH) como agente precipitante.

En la figura 3.2 se muestra un esquema detallado del proceso de síntesis del soporte CZ. El protocolo para la síntesis del soporte se describe a continuación:

- 1) Se realizó una mezcla de soluciones acuosas de $Ce(NO_3)_3 \cdot 6H_2O$ (Acros 99,5 %) y $Zr(NO_3)_2 \cdot xH_2O$ (Acros 99,5 %) en proporción adecuada para obtener la composición deseada de Ce y Zr.
- 2) Esta mezcla de soluciones se agregó gota a gota, sobre una solución acuosa diluida 1:2 de NH_4OH . Es importante remarcar que esta solución contiene exceso de amoníaco, con el fin de obtener un medio alcalino. De esta forma se busca obtener un sólido homogéneo dado que el agente precipitante está siempre en exceso.
- 3) Se aseguró la oxidación completa del Ce mediante el agregado de una solución de agua oxigenada (H_2O_2 , 30 % v/v). La solución se mantuvo en agitación vigorosa por 30 minutos.
- 4) Se filtró el producto, se le agregó isopropanol y se llevó al sistema hasta la temperatura de ebullición del alcohol, manteniendo la solución en constante agitación en un sistema de reflujo. A este proceso, se lo denomina envejecimiento. Es importante remarcar, que durante su transcurso, la solución cambió desde un color rojo al amarillo, tal como se observa en la figura 3.3.
- 5) Se filtró el contenido del balón y se obtuvo un precipitado final de color amarillo.
- 6) La mezcla se secó por 15 horas a $120\text{ }^\circ\text{C}$. De esta forma, se eliminó cualquier rastro de humedad presente en la misma.
- 7) Se sometió a la muestra a un proceso de calcinación con el fin de eliminar los nitratos remanentes.

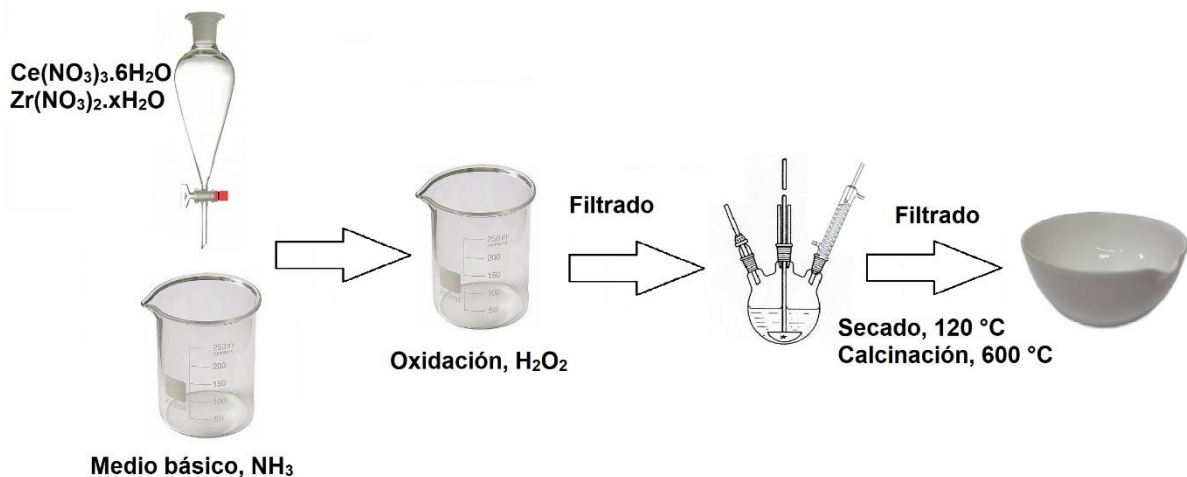


Figura 3.2: Esquema del proceso de síntesis del soporte CZ.

A continuación se presentan las fotografías correspondientes a este proceso (figura 3.3).



Figura 3.3: a) Síntesis de la muestra durante el proceso de envejecimiento. b) Síntesis después del proceso de envejecimiento. c) Sólido obtenido luego del filtrado.

3.3. Caracterización de los soportes CZ y SiO₂ comercial (S)

En este capítulo estudiaremos dos soportes diferentes: uno de ellos sintetizado, de acuerdo al método descrito previamente (§3.2, soporte CZ) y el otro es un soporte comercial (SiO₂, Sigma Aldrich, pureza 99%) que indicaremos como S. Para caracterizar los soportes, se hicieron estudios estructurales y microestructurales mediante técnicas de XRPD, fisorción de nitrógeno y reducción a temperatura programada (TPR).

3.3.1. Difracción de rayos X (XRPD)

El difractograma de rayos X del soporte CZ se presenta en la figura 3.4. Se pueden observar los picos correspondientes con la fase cúbica isomorfa a la del CeO₂ tipo fluorita. No

se detecta la presencia de las fases de ZrO_2 tetragonal o monoclinica. Se observa un corrimiento de picos hacia ángulos mayores de 2θ , lo que confirma la sustitución de Ce^{4+} por Zr^{4+} en la estructura de CeO_2 para formar la solución sólida $Ce_{1-x}Zr_xO_2$. El parámetro de celda calculado para la muestra a partir del difractograma de la figura 3.4 A ($a = 5,366 \text{ \AA}$) es menor que el bibliográfico para el CeO_2 ($a = 5,410 \text{ \AA}$, PDF 34-0394²), lo cual es acorde a la contracción de la celda unidad debido a la sustitución de cationes Ce^{4+} por los cationes Zr^{4+} que poseen menor radio. La variación lineal del parámetro de celda con la composición de la solución sólida (ley de Vegard) permite realizar un ajuste (calibración) de los datos experimentales [26] para determinar en este caso un valor $x = 0,16$. La ausencia de fases correspondientes al ZrO_2 sugiere la incorporación completa del Zr dentro de la estructura del CeO_2 .

En el caso del soporte comercial SiO_2 , el difractograma de rayos X (figura 3.4 B) muestra que prevalece una estructura de grano pequeño o amorfo.

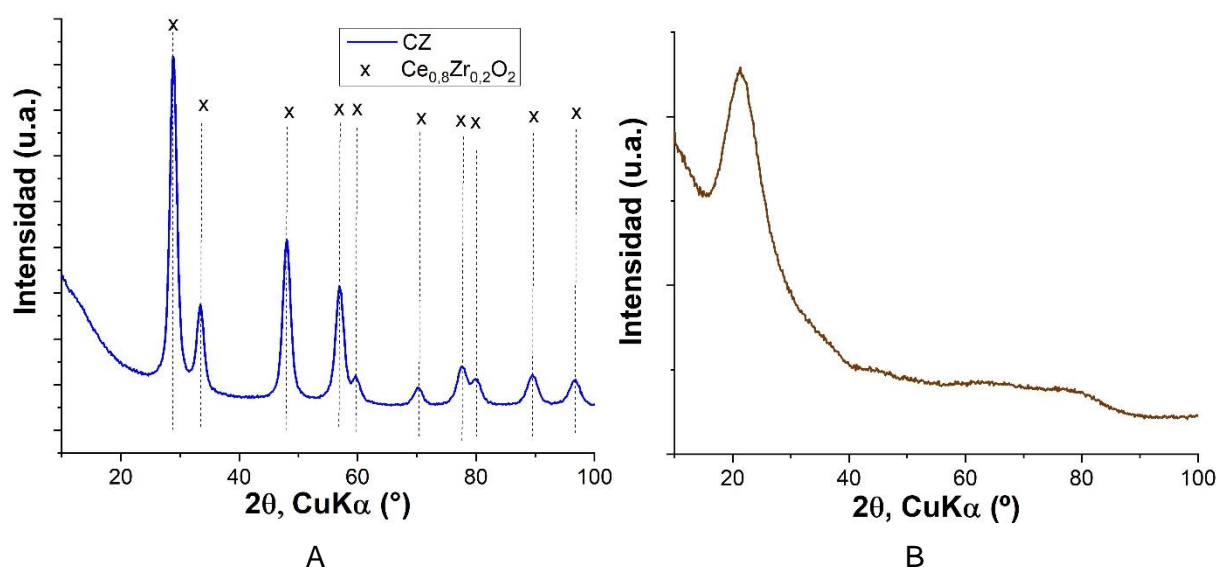


Figura 3.4: A) XRPD del soporte CZ y B) XRPD del soporte S.

3.3.2. Reducción a temperatura programada (TPR)

Como se ha mencionado, las soluciones sólidas tipo $Ce_{1-x}Zr_xO_2$ son atractivas debido a sus propiedades redox, ya que presentan la posibilidad de modificar el estado de oxidación del Ce y generar vacancias de oxígeno dependiendo de si la atmósfera gaseosa es reductora u oxidante. Por esta razón, es de interés conocer el comportamiento del soporte en una atmósfera gaseosa reductora. La figura 3.5 muestra la curva de reducción a temperatura programada del soporte CZ hasta $900 \text{ }^\circ\text{C}$.

² Powder Diffraction File, International Centre for Diffraction Data (ICDD).

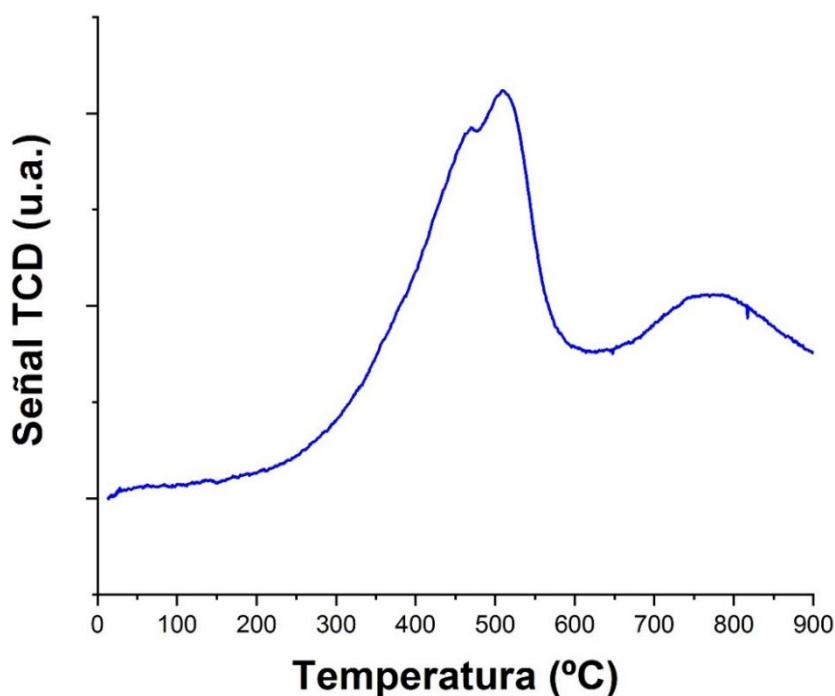


Figura 3.5: TPR del soporte CZ.

El consumo de hidrógeno comienza a 250 °C. Se observan dos picos, uno a 450 °C y otro a 750 °C. La primera zona de reducción se asoció a la reducción tanto de la superficie como del *bulk* de CZ, mientras que el segundo pico se relacionó a la deriva de la línea de base dada por el sinterizado y la compactación de la muestra [36, 37]. No se descarta la reducción parcial del volumen de CZ. Los valores experimentales y teóricos de consumo de hidrógeno, se detallarán al analizar los catalizadores metálicos impregnados sobre este soporte (sección 3.4.7). No se realizó un análisis de reducción a temperatura programada para el soporte S ya que el mismo es inerte en atmósferas oxidantes o reductoras.

3.2.3. Adsorción física de N₂

Las propiedades texturales de los soportes son importantes ya que influyen la posterior dispersión metálica y la interacción de las especies gaseosas con la superficie del catalizador durante la reacción catalítica. Por esta razón, primero estudiamos las características texturales de los soportes. La isoterma de fisisorción y la distribución de tamaño de poro para el soporte CZ se muestra en la figura 3.6 A. De acuerdo con la IUPAC (sección 2.1), se determinó que la isoterma es de tipo IV, con un *loop* de histéresis del tipo H3 [39]. Presenta un área superficial de 121 m²/g y la distribución de tamaño de poro para la rama de desorción, calculada por el método BJH, da como resultado un tamaño medio de poro de 14 nm. Esto pone en evidencia que el material es mesoporoso (figura 3.6 B).

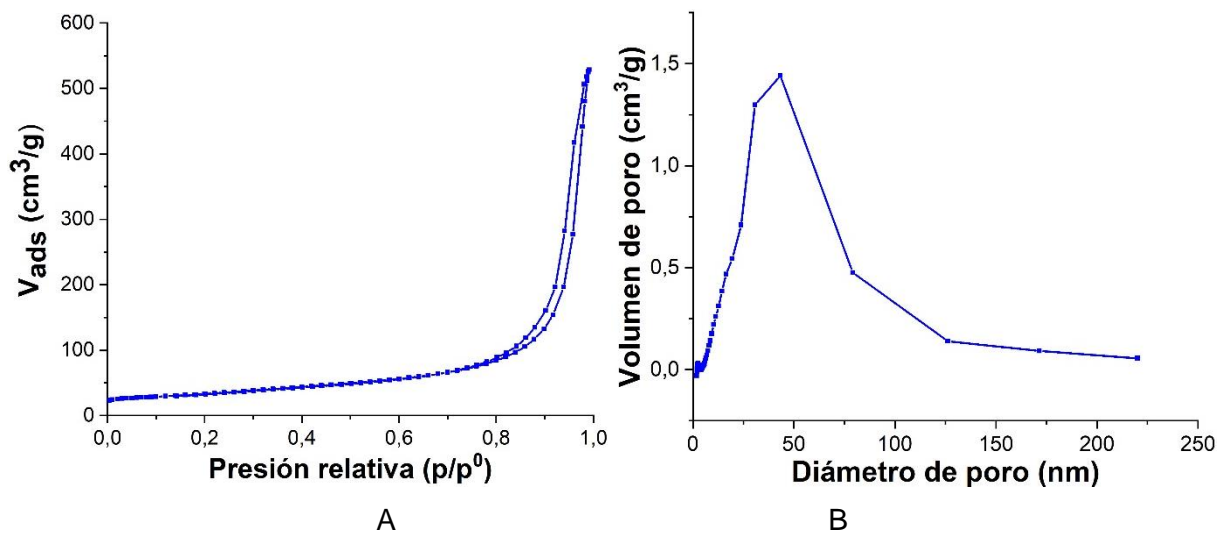


Figura 3.6: A) Isotherma correspondiente al soporte CZ y B) Distribución de tamaño de poro.

La isoterma de fisisorción y la distribución de tamaño de poro para el soporte S se presenta en la figura 3.7. El área específica es de 793 m²/g. Presenta una red rígida con una estructura asociada a materiales micro-mesoporosos. Mediante el método BJH se concluye que los poros presentan distribuciones de tamaño con valores medios de alrededor de los 3 nm y 16 nm (figura 3.7 B).

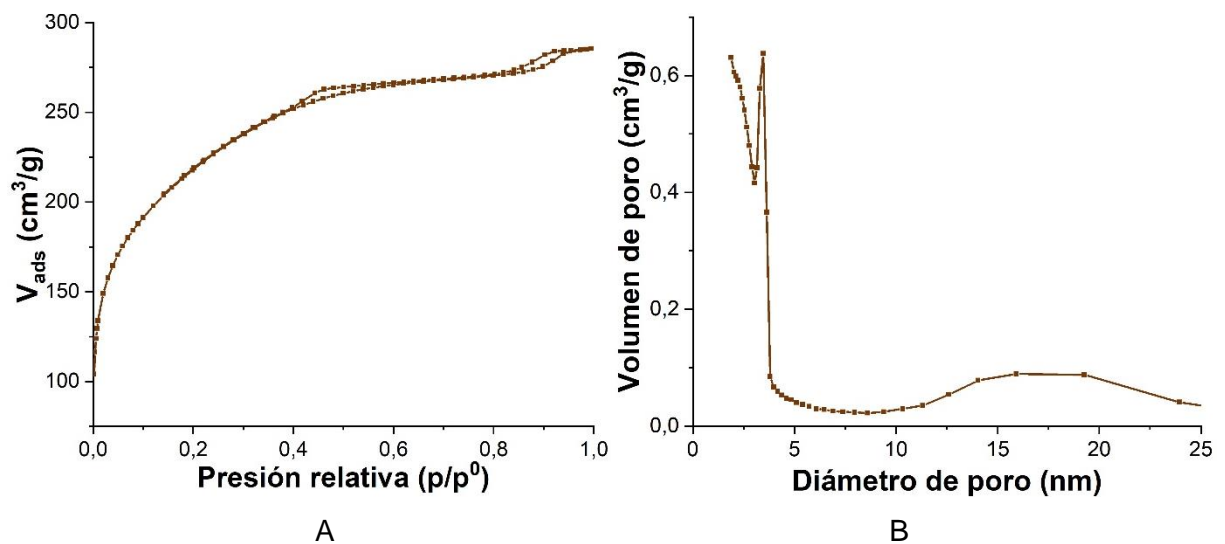


Figura 3.7: A) Isotherma correspondiente al soporte S. B) Distribución de tamaño de mesoporos.

3.4. Protocolos de síntesis de los catalizadores

3.4.1. Impregnación húmeda

La impregnación húmeda es uno de los métodos de adhesión de partículas que se utiliza para depositar en el soporte la/s fase/s activa/s para la catálisis. Este método consiste en poner en contacto el soporte con una solución de las sales metálicas. Luego se remueve el solvente por secado y se calcina la muestra para eliminar cualquier residuo de nitratos procedente de las soluciones precursoras. Es importante remarcar que las impregnaciones húmedas se realizaron para los dos soportes CZ y S.

Para dispersar las nanopartículas oxídicas en el soporte, se utilizaron soluciones acuosas de $\text{Ni}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ (Sigma Aldrich 99,99%) y $\text{Fe}(\text{NO}_3)_3 \cdot 9\text{H}_2\text{O}$ (Sigma Aldrich 99,99%) en diferentes proporciones de Ni y Fe. Finalmente los catalizadores fueron secados a 120 °C por 15 horas y calcinados a 600 °C por 5 horas. El porcentaje total peso en peso de las partículas metálicas depositadas sobre los catalizadores, fue de 10 %. Se sintetizaron catalizadores de diferentes composiciones, de acuerdo con la proporción de Ni y Fe agregados. Las muestras se denominaron indicando primero la proporción porcentual x e y de los metales Ni y Fe, respectivamente (N_xF_y) seguido de la indicación del soporte (CZ o S). Los catalizadores sintetizados fueron: N10/CZ (S), N9F1/CZ (S), N7.5F2.5/CZ (S)³ y N5F5/CZ (S). Es importante recalcar que las nanopartículas oxídicas depositadas, se transformarán en metálicas luego de un proceso de reducción.

3.4.2. Por adhesión de nanopartículas al soporte (SNP).

Con el fin de poder obtener nanopartículas bimetálicas de tamaño y composición uniformes, se empleó un método alternativo de síntesis, tal como se describe a continuación.

Las nanopartículas de Ni-Fe en la composición deseada fueron preparadas siguiendo un protocolo análogo al descrito por Singh *et al.* [40]. Para ello, se disolvieron $\text{NiCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ hidratado (Merck 97 %) y $\text{FeCl}_3 \cdot 9\text{H}_2\text{O}$ (Sigma Aldrich 97%) en la proporción buscada, en agua destilada. A continuación, se agregó como surfactante cetrimida en exceso. Se volcó esta solución en un vaso de precipitado de 500 mL y se agregó a la solución borohidruro de sodio (Merck 96 %) como agente reductor manteniendo la solución en agitación continua. Se forma un sólido negrozco. Este sólido corresponde a las nanopartículas metálicas de composición N10 o N7.5F2.5 dependiendo de la cantidad de reactivo Ni y Fe agregado a la solución. Dado que se agrega NaBH_4 durante el proceso de síntesis las nanopartículas que se obtienen ya se encuentran reducidas. Finalmente, se le agregó la masa del soporte requerida (CZ o S)

³ Catalizadores de proporción 7,5 % Ni y 2,5 % de Fe serán referidos como N7.5F2.5

para lograr una dada carga metálica, y se continuó agitando la solución durante 1 hora. Finalmente se lavó la muestra por separado con etanol y agua, y se la filtró. Se obtuvo un precipitado que contenía las nanopartículas adheridas al soporte CZ o S; este método de síntesis de nanopartículas metálicas adheridas al soporte se indica como SNP. Luego, cada catalizador se denominó de acuerdo con la proporción de Ni-Fe adherida al soporte, en forma análoga a la empleada para nombrar las muestras correspondientes al método de impregnación descrito anteriormente. En todos los casos, se agregó cantidad de partículas activas en proporción 10 % p/p. Se sintetizaron catalizadores de tipo N10/CZ-SNP, N7.5F2.5/CZ-SNP y N7.5F2.5/S-SNP.

3.5. Caracterización de los catalizadores

Para caracterizar a los catalizadores sintetizados, se utilizaron los siguientes métodos: difracción de rayos X de polvos (XRPD), caracterización textural por fisisorción de nitrógeno, microscopía electrónica de transmisión (TEM), microscopía electrónica de barrido (SEM), caracterización por quimisorción de CO, reducción a temperatura programada (TPR) y desorción a temperatura programada de CO₂. A continuación, se describen dichos análisis.

3.5.1. Difracción de rayos X de polvos

3.5.1.1. Análisis de las muestras sintetizadas por impregnación

En esta sección se analizarán los difractogramas correspondientes a los catalizadores, tanto luego del proceso de calcinación (estado oxidado) como después de la activación de los metales dispersados (estado reducido). En primer lugar, se analizaron las muestras impregnadas sobre el soporte CZ (figura 3.8) en el estado oxidado. Se pueden identificar todas las reflexiones asociadas al soporte CZ (figura 3.3), así como las que indican la presencia de óxido de níquel y de un óxido mixto de hierro y níquel (NiFe₂O₄).

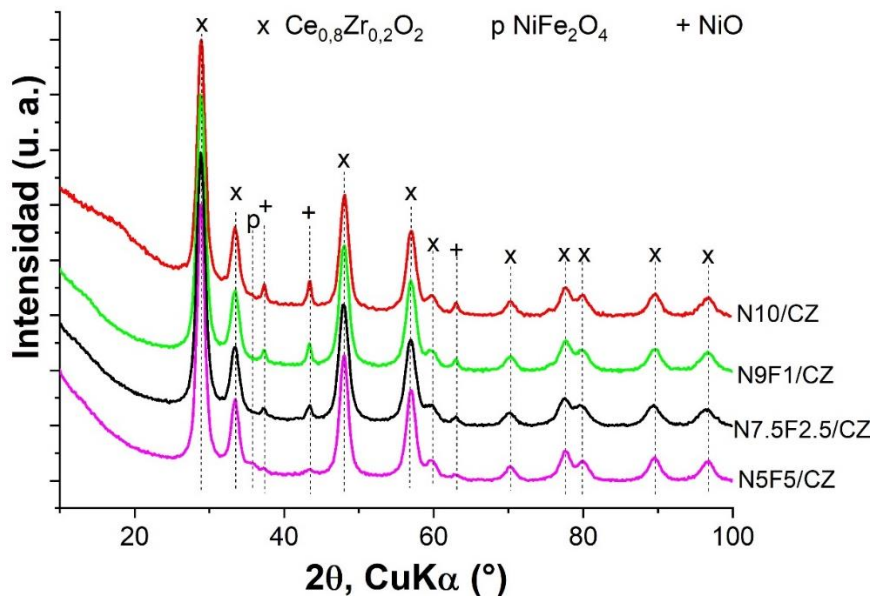


Figura 3.8: XRPD de los catalizadores CZ oxidados.

La intensidad del pico principal del NiO ($2\theta \sim 43,2^\circ$, PDF 01-083-7390) decrece de acuerdo con la secuencia $N9F1 > N7.5F2.5 > N5F5$, es decir, se encuentra en correlación con la cantidad de Ni presente en cada catalizador. Este comportamiento se aprecia con mayor claridad en la figura 3.9, que es un detalle del difractograma de la figura 3.8 en el rango de 2θ entre 30° y 50° . El análisis dentro de este rango permite identificar la presencia de un pico asignado al $NiFe_2O_4$ en $2\theta = 35,8^\circ$ (PDF 10-325).

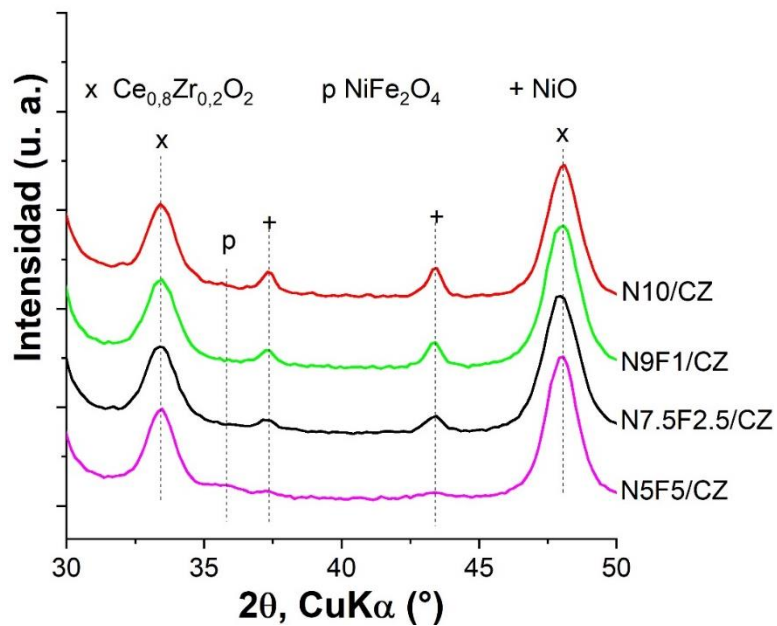


Figura 3.9: Imagen magnificada de los XRPD de los catalizadores CZ.

Los difractogramas correspondientes a los catalizadores soportados sobre S se muestran en la figura 3.10.

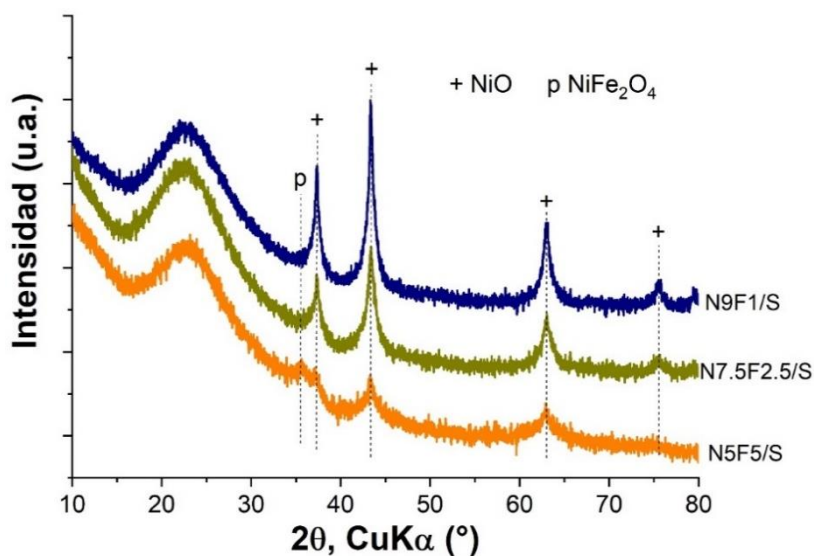


Figura 3.10: Difractogramas de los catalizadores sintetizados sobre el soporte S en el estado oxidado.

El soporte presenta una estructura amorfa, tal cual se describió en la sección 3.2.1. Se distinguieron los picos correspondientes al NiO y al NiFe₂O₄, PDF 01-083-7390 y PDF 10-325 respectivamente.

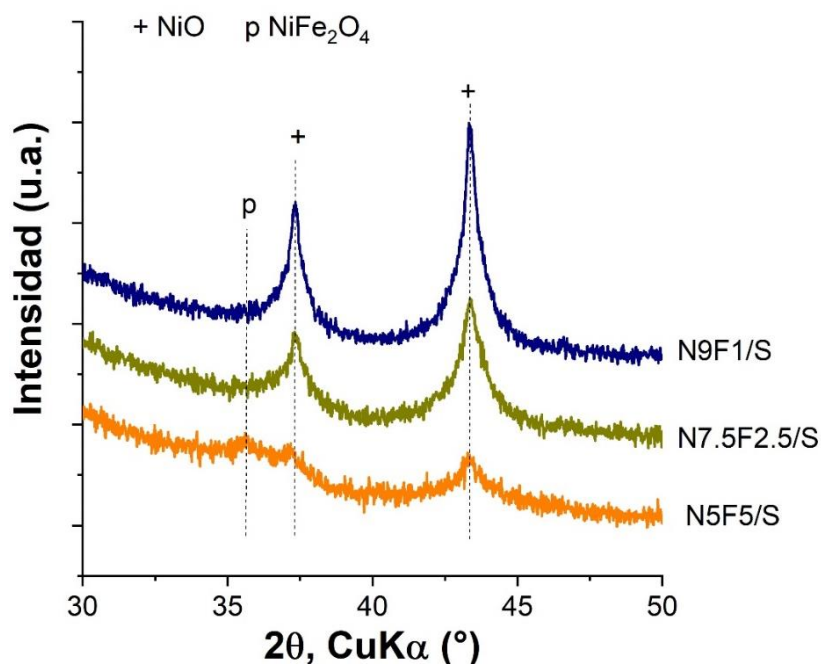


Figura 3.11: Zona ampliada del difractograma correspondiente a los catalizadores Nx_iF_y/S.

Al igual que en el caso de los catalizadores soportados sobre CZ, la intensidad del pico de NiO aumenta con la concentración de Ni. El pico a $2\theta = 35,8^\circ$ corresponde a la fase NiFe_2O_4 . Se distingue más claramente en el caso del catalizador N5F5/S, tal como se ve en la figura 3.11. Se lo puede caracterizar como un pico ancho y de baja intensidad. Esto indica un tamaño de grano pequeño y una baja proporción de la fase NiFe_2O_4 [41].

Para transformar las fases oxídicas dispersadas sobre los diferentes soportes en partículas metálicas, se realiza una reducción no isotérmica de los catalizadores hasta 600°C con una corriente gaseosa de $\text{H}_2(5\%)/\text{Ar}$. Los difractogramas obtenidos de los catalizadores impregnados en el estado reducido se muestran en las figuras 3.12 (soporte CZ) y 3.13 (soporte S). En la figura 3.12 se visualizan los picos correspondientes al soporte CZ, y al níquel (PDF 03-065-2865) o a una aleación de Ni-Fe, dependiendo esto último, de la composición de la muestra. En la figura 3.13 se observa el patrón amorfo del soporte S y solo se identifican picos correspondientes al Ni y a una aleación Ni-Fe.

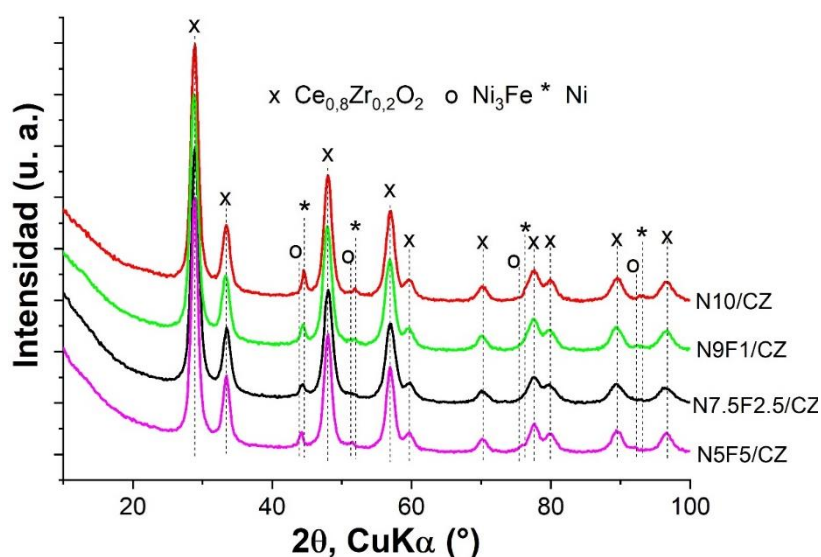


Figura 3.12: Difractograma de los catalizadores NxFy/CZ reducidos a 600°C .

Para ambos tipos de catalizadores, se observa un progresivo corrimiento de la posición del pico del níquel a medida que aumenta el contenido de Fe. Este resultado puede estar asociado a la incorporación del Fe dentro de la estructura FCC del Ni, dando lugar a la formación de la aleación $\text{Ni}_{1-x}\text{Fe}_x$ [42].

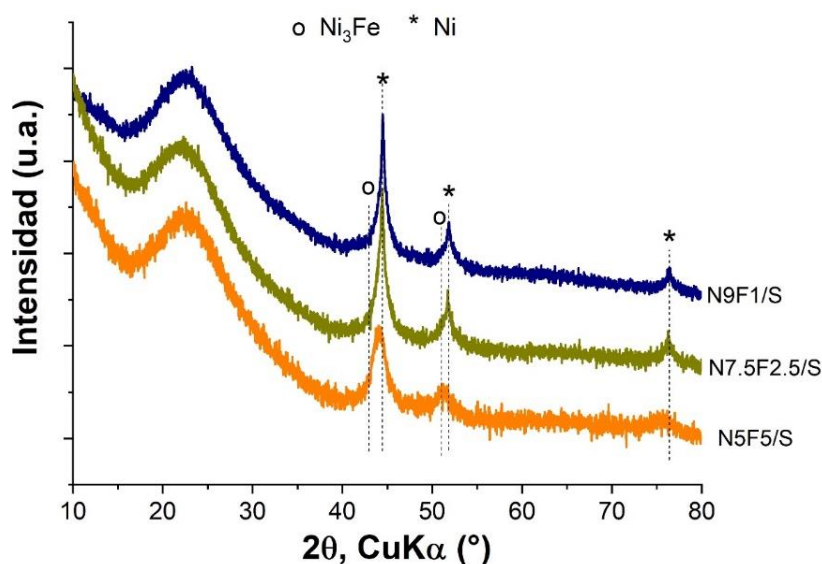


Figura 3.13: Difractogramas de los catalizadores N_xF_y/S reducidos a 600 °C.

Para clarificar cuándo hay formación de una aleación entre el Ni y el Fe en los catalizadores sintetizados, se analiza a continuación información del sistema Ni-Fe [42]. Para contenidos de Ni mayores o iguales a 40 % atómico, la aleación mantiene la estructura FCC, con un parámetro de celda que es función de la composición de la aleación de acuerdo con $a_x = a_{Ni} + 0,12 x$. El valor de la pendiente se calculó a partir de los valores de parámetros de celda y de porcentaje atómico de Ni informados por Owen [42]. Partiendo de la ecuación y teniendo en cuenta el parámetro de celda calculado a partir de la posición angular del pico 111 de la aleación $Ni_{1-x}Fe_x$, se pudo obtener su composición para cada uno de los catalizadores tal como se ve en la tabla 3.1. Además, en esa tabla se consigna el tamaño de la cristalita correspondiente a cada aleación, de acuerdo con la ecuación de Scherrer (ver ecuación 2.4 del capítulo 2).

Tabla 3.1: Determinación de la composición de la aleación $Ni_{1-x}Fe_x$ para cada catalizador.

Muestra	$2\theta_{111}$ (°)	a (Å)	x en $Ni_{1-x}Fe_x$	Relación Ni-Fe	Tamaño de cristalita (nm)
N5F5/CZ	44,07	3,556	0,26	2,9:1	16
N7.5F2.5/CZ	44,10	3,554	0,24	3,2:1	13
N9F1/CZ	44,39	3,532	0,06	9,4:0,6	14
N10/CZ	44,49	3,525	0	-	17
N5F5/S	44,08	3,555	0,25	3:1	7
N7.5F2.5/S	44,16	3,549	0,2	4:1	10
N9F1/S	44,32	3,537	0,1	9:1	12

Tanto los catalizadores N5F5 como los N7.5F2.5 muestran evidencia de la formación de una aleación $Ni_{1-x}Fe_x$ con x aproximadamente igual a 3 (indicada en la figura como Ni_3Fe , PDF

03-065-3244), independientemente de la naturaleza del soporte. Los catalizadores N9F1 presentaron una aleación con un contenido aproximado de 90% de Ni y 10 % de Fe. Más aún, se pudo determinar que el ancho de los picos correspondientes a la aleación $Ni_{1-x}Fe_x$ aumenta a medida que aumenta el contenido de Fe, lo cual corresponde a una disminución de los tamaños de cristalita (ver tabla 3.1). Como comportamiento general, el tamaño de cristalita es nanométrico y menor a 17 nm.

3.5.1.2. Análisis de las muestras sintetizadas por adhesión de las nanopartículas

Los difractogramas de los catalizadores sintetizados por el método SNP se muestran en la figura 3.14. En los mismos es importante remarcar que no se observan picos correspondientes a las nanopartículas metálicas. Esto probablemente se debe a que el tamaño de las cristalitas en estas partículas es muy pequeño, por lo que sus difractogramas serán propios de materiales amorfos.

En los catalizadores N7.5F2.5/CZ-SNP y N10/CZ-SNP sólo se distinguen los picos correspondientes al soporte CZ. En el caso del catalizador N7.5F2.5/S, se podría inferir la presencia de $NiFe_2O_4$, dados los picos de difracción ubicados a $2\theta \sim 37^\circ$ y $2\theta \sim 61^\circ$.

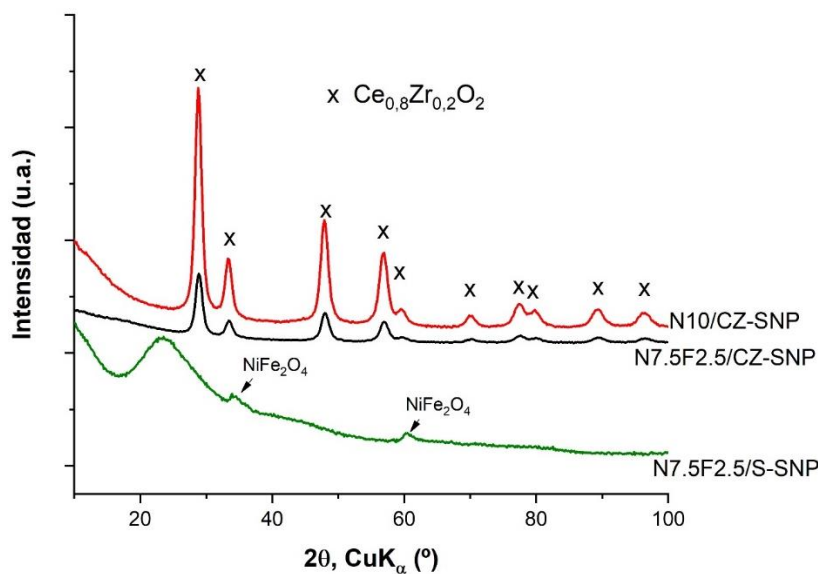


Figura 3.14: Difractogramas de los catalizadores sintetizados con el método SNP.

Para activar a los catalizadores, se les realizó un protocolo de pre-tratamiento, en forma análoga al realizado para los catalizadores impregnados. La única variación consistió en la modificación del procedimiento de limpieza, usando pulsos de Ar en lugar de O_2 . Los catalizadores reducidos, ya activados para la medición, se pueden ver en la figura 3.15.

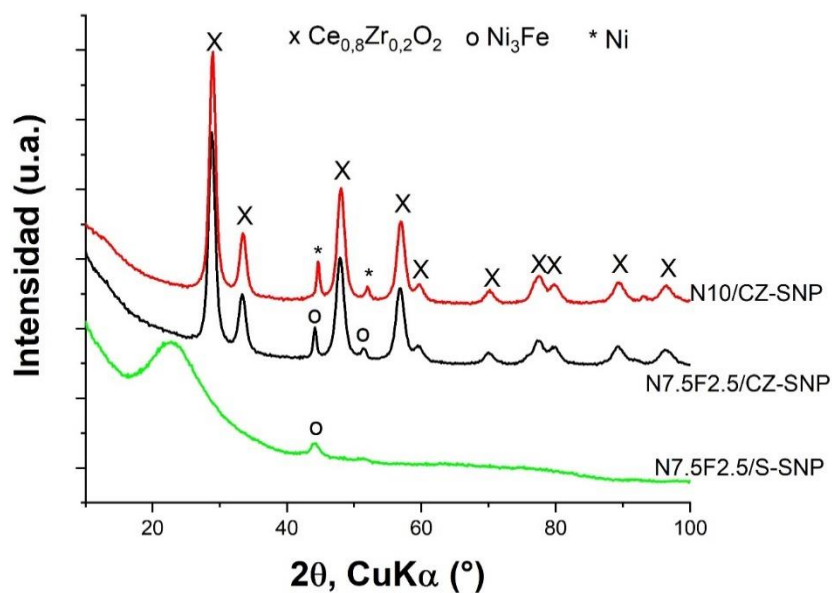


Figura 3.15: XRPD correspondiente a los catalizadores reducidos sintetizados mediante el método SNP.

En dicha figura se observan los picos correspondientes al Ni (N10/CZ-SNP) o a la aleación Ni_3Fe (N7.5F2.5/CZ-SNP y N7.5F2.5/S-SNP). En el proceso de reducción se observa un aumento del tamaño de la cristalita, lo que permite detectar por XRPD los picos correspondientes a los metales activos para la catálisis. En la tabla 3.2 se muestran los tamaños de cristalita correspondientes al Ni o a la aleación Ni_3Fe .

Tabla 3.2: Determinación del tamaño de cristalita de los metales activos en cada catalizador

Muestra	$2\theta_{111}$ (°)	Tamaño de cristalita (nm)
N7.5F2.5/CZ-SNP	44,11	15
N10/CZ-SNP	44,59	17
N7.5F2.5/S-SNP	44,14	4

3.5.2. Caracterización textural por fisisorción de N_2

3.5.2.1. Catalizadores sintetizados mediante el método de impregnación

Los gráficos de la isoterma de adsorción y del tamaño medio de poro para el catalizador N5F5CZ se muestran en la figura 3.16 A y B, respectivamente, comparados con los correspondientes al soporte CZ.

Al igual que para el soporte CZ, los catalizadores presentaron una isoterma de adsorción de tipo IV con *loop* de histéresis H3. No presentan límites de adsorción a altos valores de p/p°

[43]. Se distingue la presencia de un material mesoporoso con tamaño medio de poro entre 13 y 17 nm.

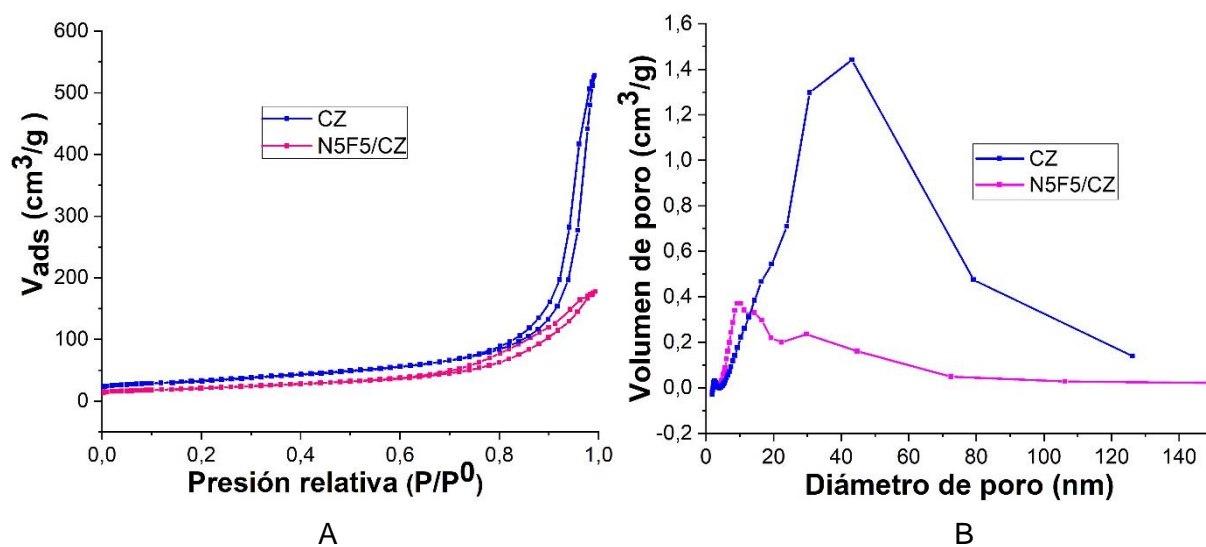


Figura 3.16: A) Isotherma de adsorción y B) gráfico del tamaño medio de poro para el catalizador N5F5/CZ y el soporte CZ.

En la figura 3.17 A, se muestra una imagen de las isothermas de adsorción para los casos característicos S y N5F5/S. El análisis textural para los catalizadores sintetizados sobre el soporte S, es análogo al ya descrito para el soporte (sección 3.2.3). Es decir, las muestras presentan una red rígida con una estructura asociada a materiales micro-mesoporosos. De esta forma, se pueden comparar los valores de área superficial para estos casos.

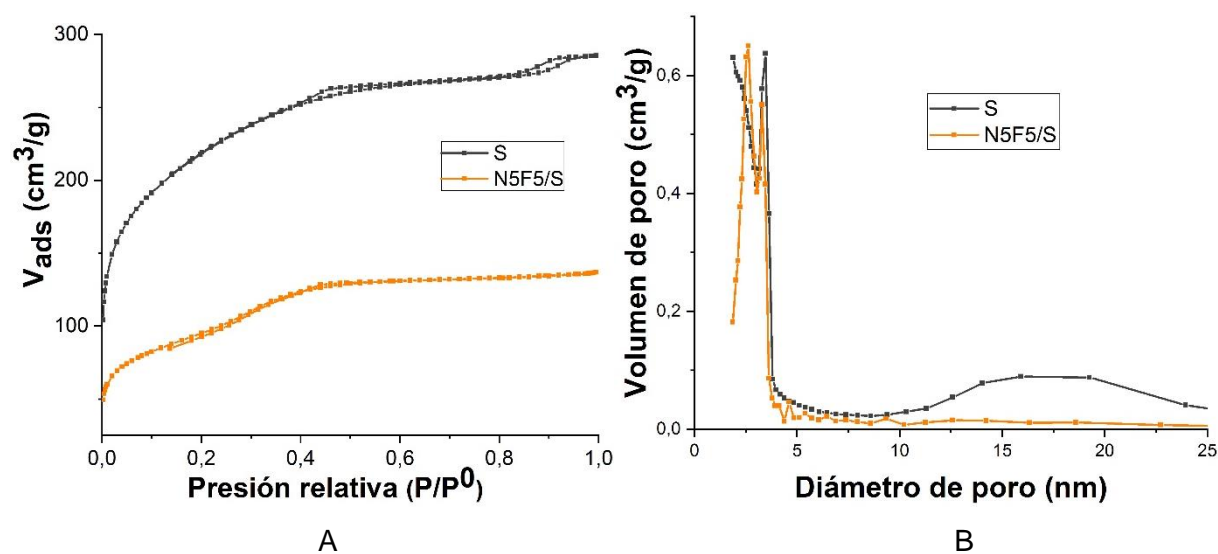


Figura 3.17: A) Isotherma de adsorción y B) gráfico del tamaño medio de poro para el catalizador N5F5/S y el soporte S.

La distribución de tamaño de poro estimada por BJH dio como resultado que los poros presentan distribuciones con valores medios de alrededor de los 3 nm y 11-16 nm (ver figura 3.17 B).

Como se dijo anteriormente tanto los catalizadores impregnados como los soportes presentaron una estructura de red con mesoporos. Los valores de área superficial específica y de los tamaños promedio de poro estimados a partir del método de BJH para los catalizadores NxFy se muestran en la tabla 3.3.

Tabla 3.3: Valores de área superficial y de tamaño promedio de poro.

Muestra	Área Superficial Específica (m ² /g)	Tamaño promedio de poro (nm)
CZ	121	14
N10/CZ	72	14
N9F1/CZ	88	17
N7.5F2.5/CZ	81	13
N5F5/CZ	72	7
S	793	3/16
N9F1/S	335	2/11
N7.5F2.5/S	420	3/14
N5F5/S	340	2/11

Es importante remarcar, tal como se puede apreciar de la tabla 3.3, que la impregnación de los metales condujo a la disminución apreciable del área superficial en las muestras soportadas sobre ambos catalizadores en comparación con los soportes. Esto último se debe, en el caso de CZ, a la penetración de las nanopartículas de los metales dentro de la red de CZ. De esa forma, se bloqueó parcialmente la porosidad. En cambio, en el caso de los catalizadores soportados sobre S, las nanopartículas bloquean, principalmente, la red microporosa y parte de la red mesoporosa. No obstante, todos los catalizadores mantienen, luego de la impregnación, alta área superficial, el mismo tipo de isoterma y similar distribución de tamaño de poro.

3.5.2.2. Catalizadores sintetizados por el método SNP

Los catalizadores sintetizados sobre el soporte CZ (figura 3.18 A), presentaron isotermas de tipo IV con *loop* de histéresis tipo H3 [39]. En cambio, el catalizador N7.5F2.5/S-SNP, presenta una red rígida con una estructura típica de materiales micro-mesoposos. A diferencia de los otros catalizadores impregnados sobre S, posee un *loop* de histéresis marcado del tipo H2(a) (figura 3.18 B).

El soporte S presenta una gran cantidad de microporos. En este caso, el agregado de nanopartículas de Ni-Fe no provocó una disminución marcada del área superficial específica. Comparando los gráficos correspondientes a las áreas superficiales de los catalizadores N7.5F2.5/S-SNP (figura 3.18 B) y N10/CZ (figura 3.17 A) se constata que el catalizador sintetizado mediante el método SNP presenta un mayor cantidad de microporos respecto del catalizador sintetizado por impregnación. Esto se debe a que, en el catalizador impregnado, la adhesión de las nanopartículas induce un mayor llenado de los microporos, provocando una consecuente disminución del área superficial.

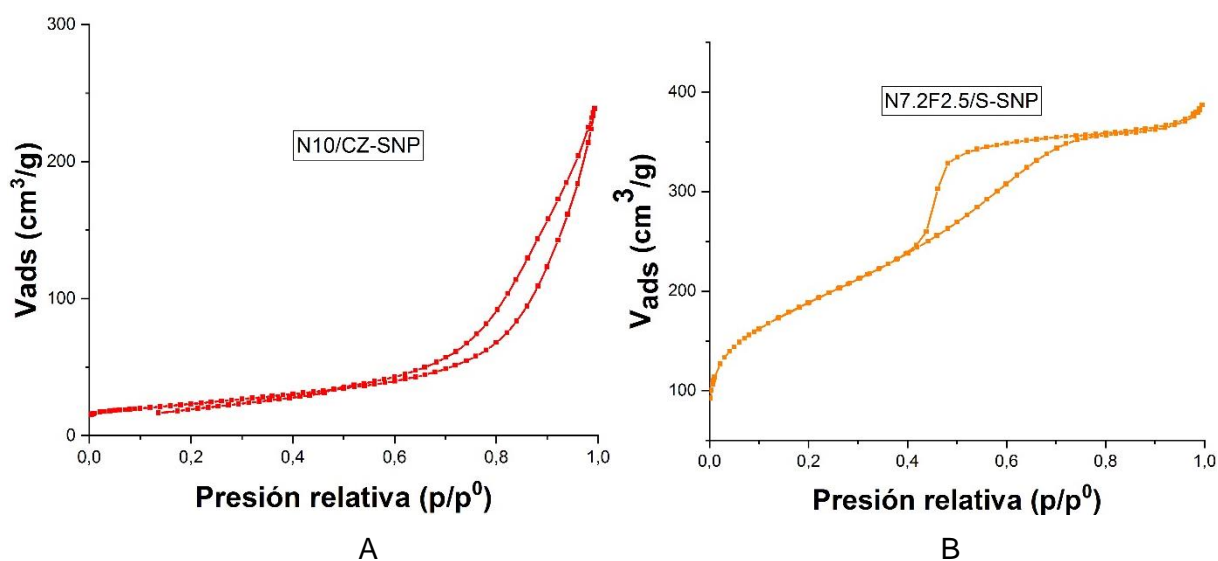


Figura 3.18: A) Medición de la isoterma correspondiente al catalizador N10/CZ-SNP. B) Medición de la isoterma correspondiente al catalizador N7.5F2.5/S-SNP.

En la tabla 3.4 se muestran los valores correspondientes al área superficial y al tamaño medio de poro para estos catalizadores. A partir de dicha tabla se observa que los catalizadores sintetizados sobre CZ presentaron valores de áreas superficiales de la misma magnitud.

Tabla 3.4: Resultados de los estudios mediante fisorción de N₂ para los catalizadores

Muestra	Área Superficial Específica (m ² /g)	Tamaño promedio de poro (nm)
N10/CZ-SNP	82	13
N7.5F2.5/CZ-SNP	81	3,6/11,3
N7.5F2.5/S-SNP	678	6

3.5.3. Caracterización morfológica y composicional de los catalizadores

La composición nominal de los catalizadores sintetizados por impregnación fue determinada empleando la técnica de EDXS. Para ello, en el SEM, se tomó el promedio de varias mediciones de EDXS sobre áreas de 100 μm x 100 μm . Los valores obtenidos se muestran en la Tabla 3.5. Se constató que todos los catalizadores sintetizados presentan una composición química similar a la composición nominal.

Tabla 3.5: Composición determinada por EDXS.

Muestras	Composición Nominal			Composición determinada por EDXS		
	Ni (%p/p)	Fe (%p/p)	Ce (%p/p) o Si (%p/p)	Ni (%p/p)	Fe (%p/p)	Ce(%p/p) o Si(%p/p)
N5F5/CZ	6,8	6,8	86,5	8,0	7,0	85,0
N7.5F2.5/CZ	10,,1	3,4	86,5	9,0	3,0	88,0
N9F1/CZ	12,2	1,4	86,5	11,0	1,2	87,8
N5/CZ	7,3	-	92,7	7,0	-	93,0
N10/CZ	13,5	-	83,6	13,1	-	86,9
N12.5/CZ	16,4	-	83,6	16,3	-	83,7
N5F5/S	9,6	9,6	80,8	10,0	9,0	81,0
N7.5F2.5/S	14,4	4,8	80,8	14,5	4,7	80,8
N9F1/S	17,3	1,9	80,8	17,5	1,9	80,6

Además, se realizaron estudios de SEM sobre todos los catalizadores sintetizados para obtener información de la morfología y la composición química en regiones del orden de 1 micrón. Para ello se colectaron imágenes de electrones retrodispersados y de electrones secundarios, al igual que espectros de EDXS.

La imagen de electrones retrodispersados correspondiente a una zona del catalizador N7.5F2.5/S se muestra en la figura 3.19. Se distinguen claramente regiones brillantes que corresponden a las nanopartículas Ni-Fe y las regiones oscuras, que corresponden al soporte S. Se aprecia una distribución de tamaños de partículas Ni-Fe desde valores de algunos nanómetros hasta más de 100 nm.

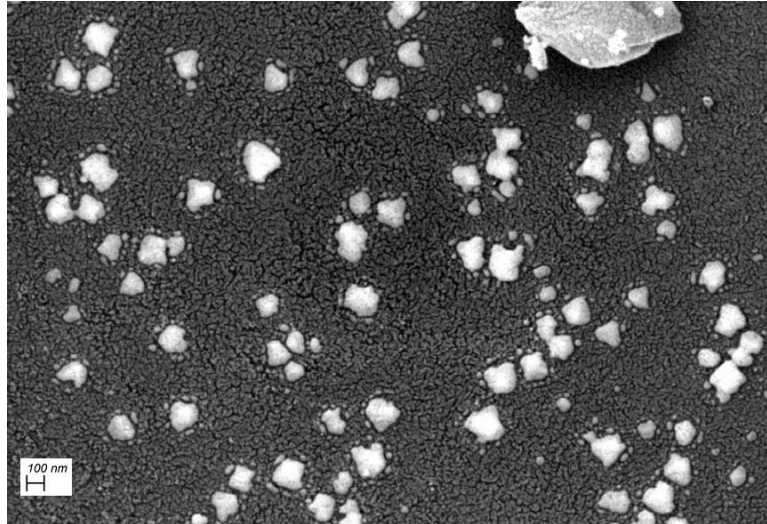
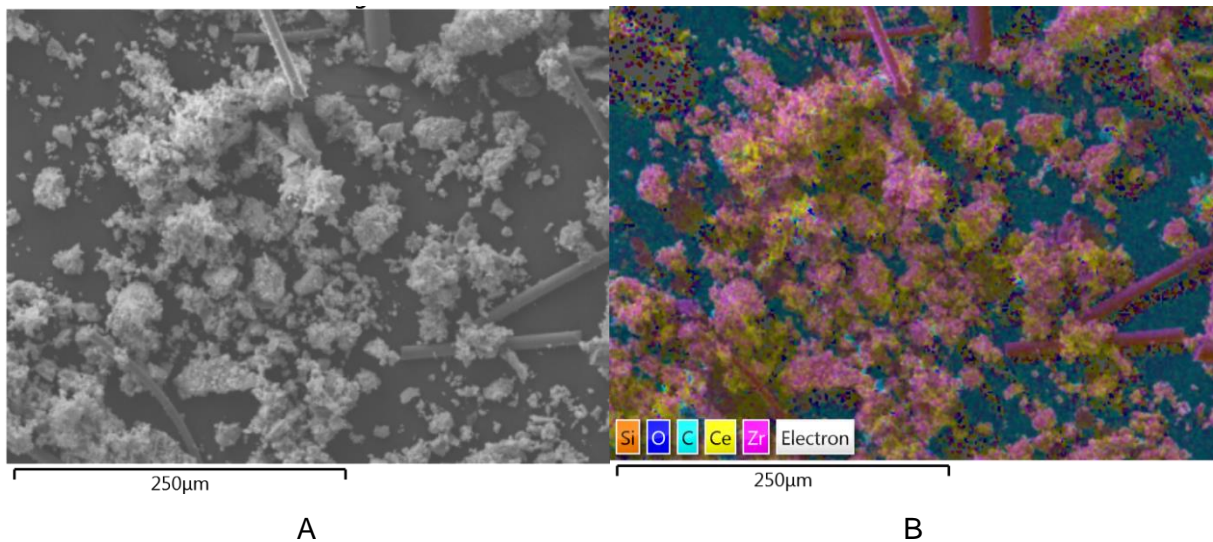


Figura 3.19: Imagen de electrones retrodispersados del catalizador N7.5F2.5/S obtenida mediante microscopía SEM.

A su vez en las figuras 3.20 y 3.21 se comparó la distribución composicional de los catalizadores N7.5F2.5/CZ y N7.5F2.5/CZ-SNP, respectivamente. De esta forma se buscó analizar la distribución de las nanopartículas metálicas sobre el soporte y la homogeneidad composicional de las mismas.



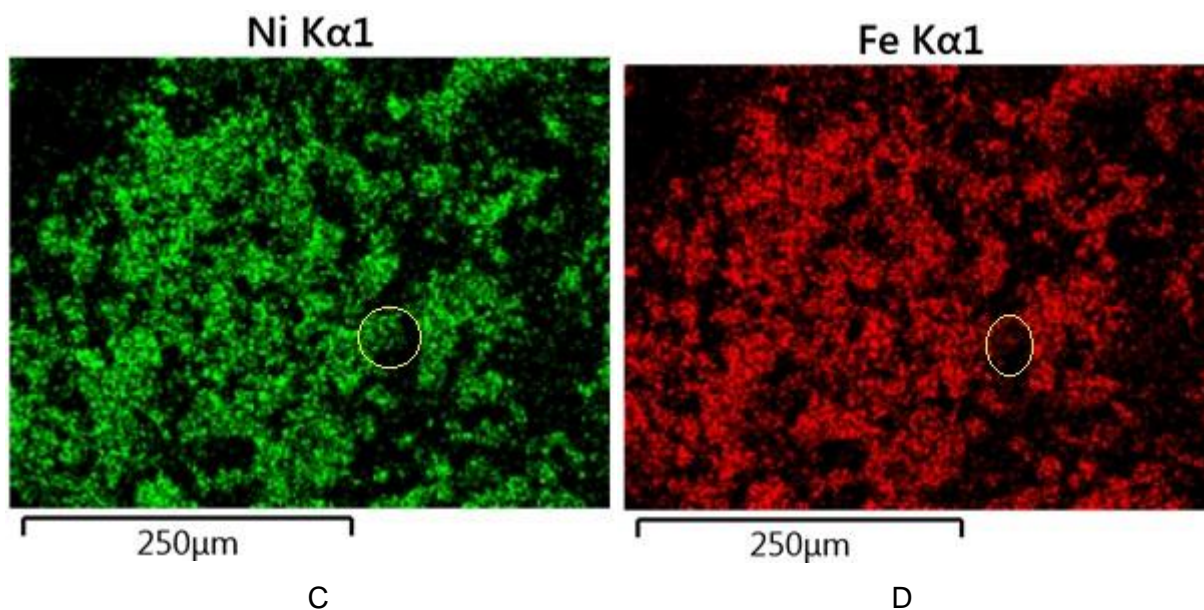
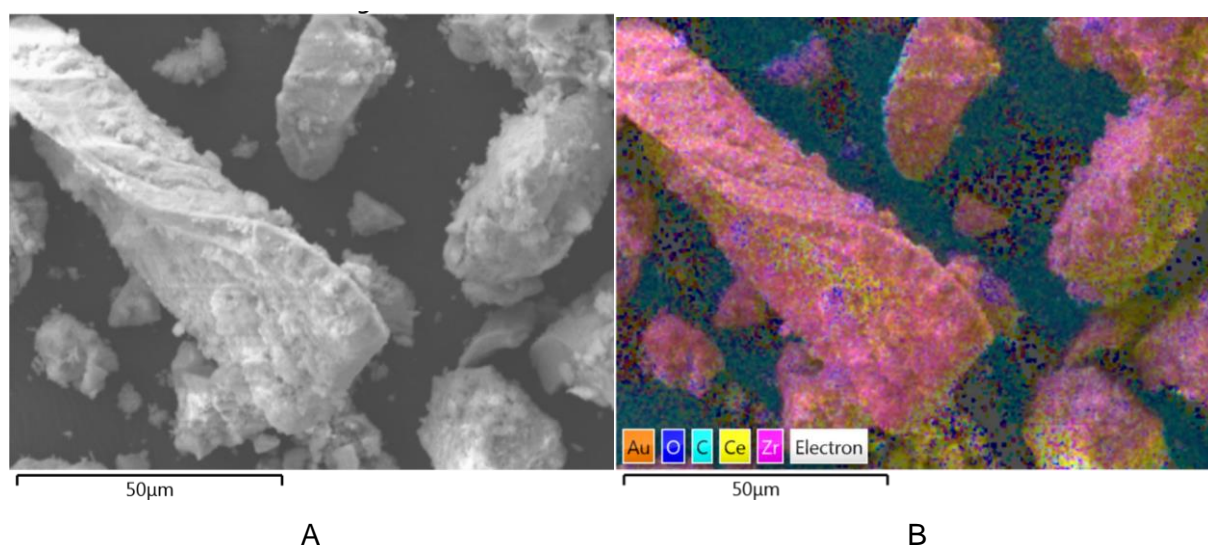


Figura 3.20: A) Imagen de electrones secundarios y B) de mapeo elemental de la muestra N7.5F2.5/CZ. C) Mapeo elemental de Ni presente en el catalizador N7.5F2.5/CZ y D) mapeo elemental del Fe presente en la muestra N7.5F2.5/CZ.

De la figura 3.20, se detecta la presencia de Ni metálico sin constatar la presencia de Fe. Esto sugiere que la aleación formada no presenta una composición fija, sino heterogénea. Debido a que el tamaño de las partículas metálicas corresponde al rango nanométrico, es conveniente realizar observaciones de TEM para confirmar esta suposición.

En cambio, en el caso de la muestra N7.5F2.5/CZ-SNP, tal como se observa en la figura 3.21, la distribución composicional observada por SEM parece ser homogénea.



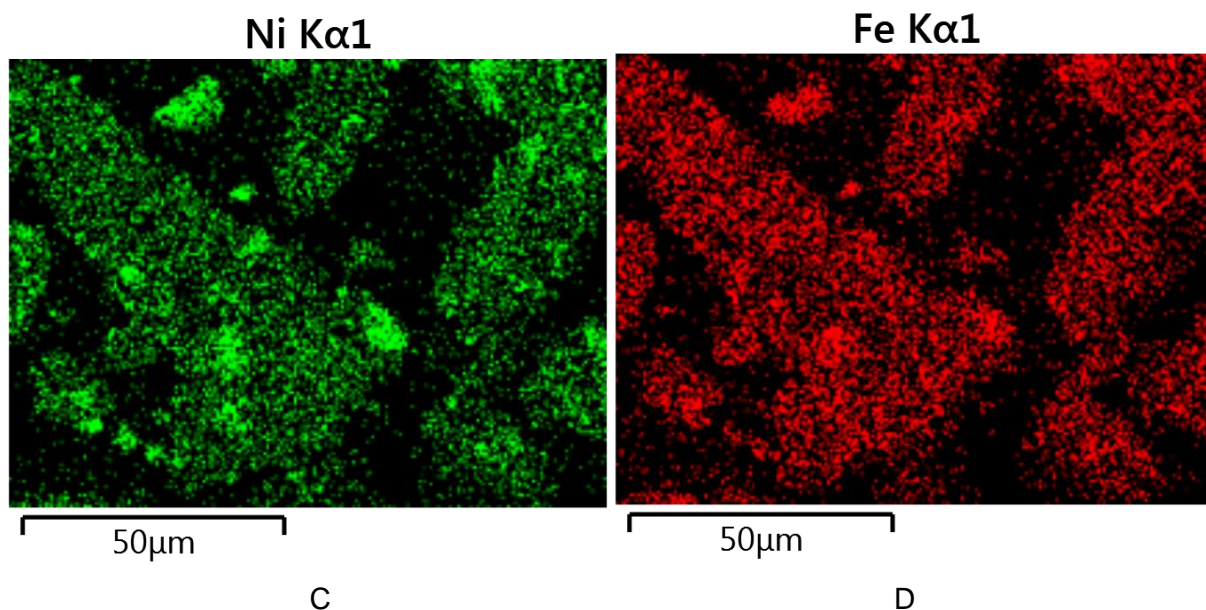


Figura 3.21: A) Imagen de electrones secundarios y B) electrones retrodispersados de la muestra N7.5F2.5/CZ-SNP. C) Mapeo elemental de Ni y D) de Fe presente en la muestra N7.5F2.5/CZ-SNP.

Para analizar la composición de las nanopartículas presentes en el catalizador N7.5F2.5/CZ-SNP se realizaron análisis de EDXS sobre diferentes zonas (del orden del micrón) de cada una de las muestras, tal como se puede ver en las figuras 3.22. A modo de ejemplo, en la figura 3.23 se presenta el espectro de EDXS obtenido para una de estas regiones.

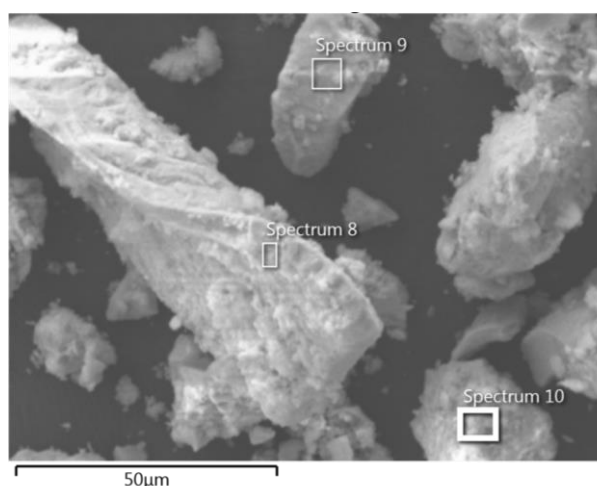


Figura 3.22: Imagen de electrones secundarios del catalizador N7.5F2.5/CZ-SNP indicando las zonas seleccionadas para realizar análisis composicional.

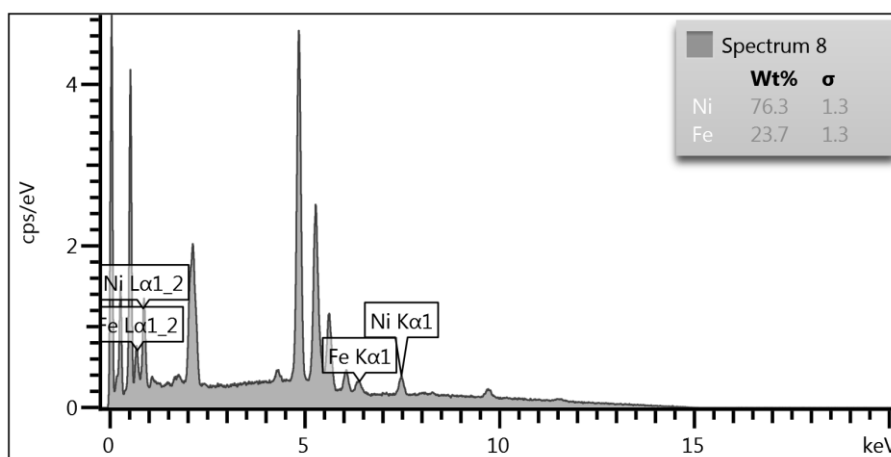


Figura 3.23: Espectro de EDXS de la región 8 seleccionada en la figura 3.21 correspondiente al catalizador N7.5F2.5/CZ-SNP.

Como se puede apreciar en la figura 3.23, la composición medida de Ni y Fe en la zona analizada (~76% Ni y ~24% Fe) del catalizador N7.5F2.5/CZ-SNP está en acuerdo con la composición nominal.

3.5.4. Caracterización microestructural de los catalizadores

Con el propósito de obtener información microestructural de los catalizadores y en particular de las nanopartículas metálicas, se realizaron observaciones por TEM. Para realizar los estudios se seleccionaron los catalizadores N7.5F2.5/CZ, N7.5F2.5/S, N10/CZ reducidos a 600 °C. En el caso de las muestras sintetizadas sobre CZ, el patrón de difracción de electrones (SAED) mostró la presencia de los anillos característicos del soporte (figura 3.24 A). Adicionalmente se pudieron distinguir algunas reflexiones fuera de los anillos. Estas reflexiones, indicadas con un círculo en la imagen (figura 3.24 A), corresponden a la reflexión 111 de las nanopartículas metálicas $Ni_{1-x}Fe_x$ con estructura cristalina FCC (sección 3.4.1.1).

Mediante el análisis de microscopía electrónica de transmisión en la modalidad de campo oscuro, se visualizaron las nanopartículas correspondientes al soporte, pero no se pudo distinguir ninguna de las partículas metálicas presentes en la muestra (figura 3.24 B). Mediante HRTEM se trató de distinguir las partículas metálicas $Ni_{1-x}Fe_x$. Sin embargo, tal como se puede apreciar en la figura 3.24 C, no se distingue ninguna partícula. La dificultad para identificar las nanopartículas de Ni se debe a que el soporte CZ presenta poco contraste en la imagen de TEM respecto al Ni, debido a que tanto el soporte como las nanopartículas están constituidos por elementos pesados.

Al aplicarle a la imagen C (Fig. 3.24) la transformada de Fourier (FFT- HRTEM) se pueden observar dos spots correspondientes a partículas metálicas de la aleación $Ni_{1-x}Fe_x$ (figura 3.24 D). Es importante remarcar, que tanto la imagen de la figura A, como la de la figura D muestran

los mismos spots correspondientes al plano (111) del $\text{Ni}_{1-x}\text{Fe}_x$. A partir del uso de un filtrado se pudo distinguir la partícula correspondiente a la aleación, del soporte CZ (figura 3.24 E). Este filtrado se realizó usando una máscara que permite reconstruir una imagen seleccionando sólo los spots señalados en la figura D correspondientes a las cristalitas metálicas en la imagen de FFT.

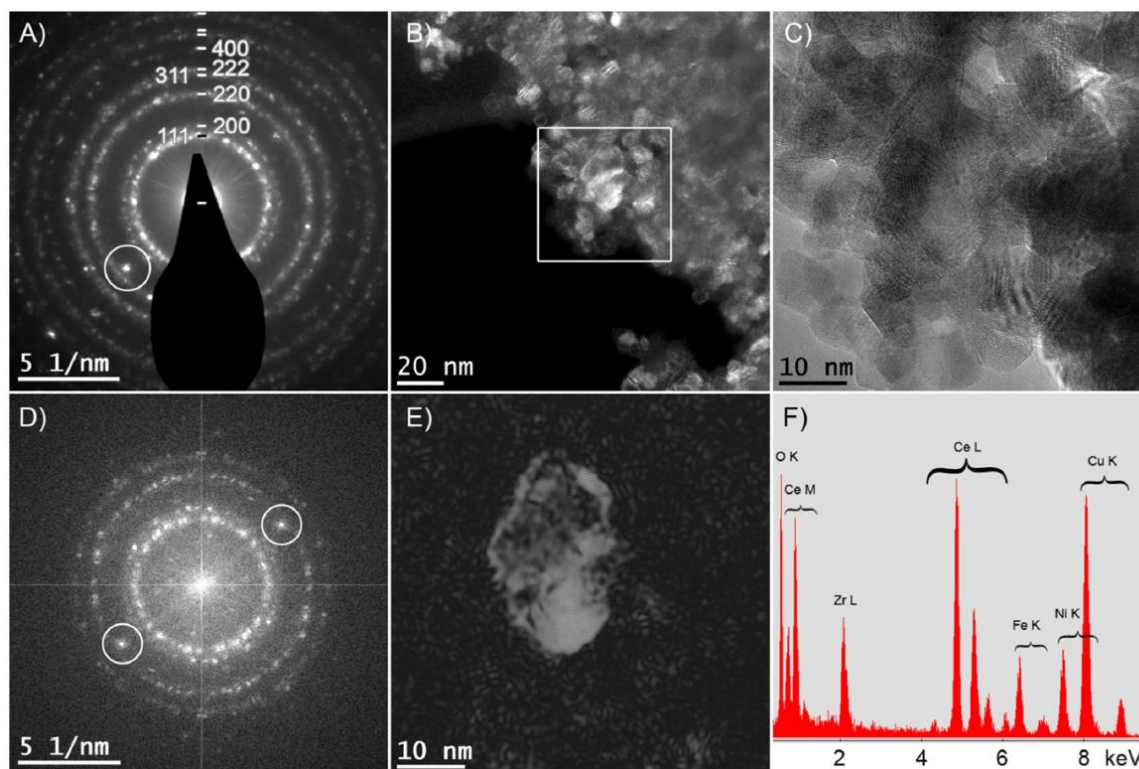


Figura 3.24: A) Patrón de difracción de electrones. Los anillos, corresponden al soporte, y la partícula marcada, al $\text{Ni}_{1-x}\text{Fe}_x$. B) Figura de campo oscuro correspondiente a la reflexión marcada en A. C) Imagen de HRTEM del área marcada en la figura B. D) FFT de la imagen de HRTEM de la figura C. E) Imagen HRTEM construida a partir de los spots marcados en D. F) EDXS de la partícula metálica de la figura E.

Esta partícula policristalina, de forma irregular, tiene un diámetro de 25 nm que es mayor que el determinado a partir de XRPD, mediante el uso de la fórmula de Scherrer. Probablemente esto se deba, a que sólo las partículas grandes pueden sobresalir del soporte y ser observadas mediante TEM. Adicionalmente se determinó que el sustrato (CZ) presentaba un tamaño de cristallita de 7 nm.

Para verificar que la partícula correspondiente contenía Fe (en este caso, el catalizador N7.5F2.5/CZ), se realizó un estudio de EDXS (figura 3.24 F). Se pudieron distinguir los picos Zr, O y Ce correspondientes al soporte, Fe y Ni correspondientes a las partículas metálicas y el pico de Cu correspondiente a la grilla. A partir de las intensidades relativas correspondientes

a los picos K_{α} del Ni y del Fe se estimó la composición de la cristallita metálica y correspondió a $Ni_{0.62}Fe_{0.38}$.

Con el fin de poder obtener mayor información relativa a las fases con Ni y Fe, se estudió mediante TEM el catalizador N7.5F2.5/S (figura 3.25). Se observaron nanopartículas metálicas de tamaños menores o iguales a 20 nm y otras de tamaño alrededor de 100 nm. Mediante FFT de algunas imágenes obtenidas por HRTEM se observó la presencia de partículas cuyos parámetros de red indican que las mismas corresponden a partículas metálicas, mientras que otras podrían tratarse de nanopartículas oxidadas. En la figura 3.25 A, se muestra el patrón de difracción de electrones para dicha muestra. En este caso, se pueden observar los anillos correspondientes a la estructura FCC de $Ni_{1-x}Fe_x$. La imagen de HRTEM (figura 3.25 B) muestra la presencia de las nanopartículas metálicas (marcada con un círculo) sobre el soporte de SiO_2 amorfo. El recuadro muestra la FFT de la partícula metálica indexada como la orientación [110] FCC. Además, se observa otra nanopartícula debajo de la partícula metálica, que corresponde a NiO .

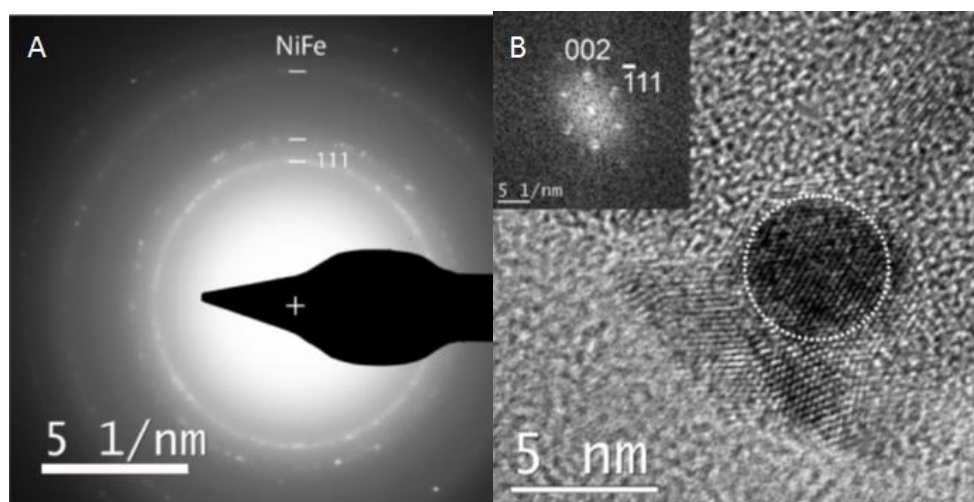


Figura 3.25: A) Patrón de difracción de electrones del catalizador N7.5F2.5/S. Se encuentran marcados los radios para las reflexiones correspondientes a la aleación Ni-Fe. B) Figura de HRTEM donde se aprecian cristallitas metálicas. En el recuadro superior izquierdo, se encuentra graficada la transformada de Fourier de la imagen de HRTEM.

En esta muestra se realizó un estudio de composición del catalizador mediante EDXS. Se observó que cuando se analiza una zona de diámetro mayor a 1 μm , se obtienen cantidades relativas de los metales cuya composición promedio es similar a la obtenida por SEM y cercana a la composición nominal. Sin embargo, al hacer el mismo estudio en nanopartículas de decenas de nanómetros, se encontraron zonas ricas en Ni (entre 90 y 98%); mientras zonas del soporte con nanopartículas menores a 2 nm, se obtuvo una composición rica en Fe

con promedio de 65% de Fe. Estos análisis evidencian que la composición de las nanopartículas obtenidas mediante impregnación es diferente de la composición nominal. Los resultados son consistentes con lo observado previamente a partir de los estudios empleando SEM (Fig. 3.20).

Por último, se analizó mediante TEM el catalizador N7.5F2.5/S-SNP (figura 3.26). Se observa una imagen de campo claro (figura 3.26 A) y de difracción de electrones (figura 3.26 B). Este último muestra una serie de anillos concéntricos, que fueron indexados empleando los valores de las distancias interplanares y asociados a nanopartículas metálicas $\text{Ni}_{1-x}\text{Fe}_x$. Se constató que no hay presencia de la fase NiFe_2O_4 . A partir de la fotografía de campo claro (figura 3.26 A) se puede distinguir claramente la presencia de nanopartículas correspondientes a la fase $\text{Ni}_{1-x}\text{Fe}_x$. Se observa que las partículas parecen estar simplemente adheridas sobre el soporte, a diferencia de las nanopartículas impregnadas sobre el soporte (figuras 3.24 y 3.25), donde se ve a las mismas dentro de la matriz de la muestra. A partir de las imágenes de campo claro se pudo determinar que las partículas de la aleación $\text{Ni}_{1-x}\text{Fe}_x$, presentaron una distribución de tamaños entre 2 nm y 6 nm, con algunas nanopartículas de 50-100 nm. Este valor de tamaño de cristalita promedio coincide con el valor estimado por XRPD para el mismo catalizador (4 nm; ver tabla 3.2).

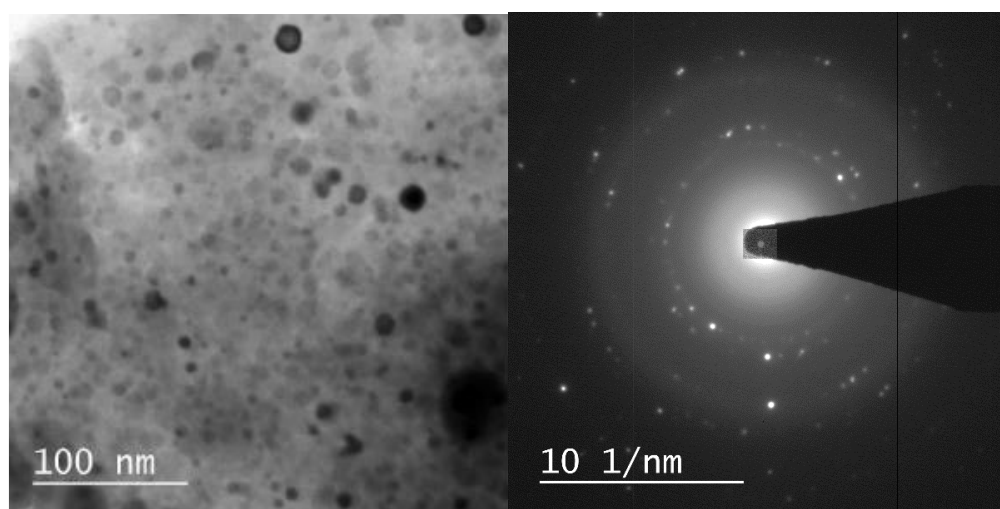


Figura 3.26: A) Figura de campo claro. B) Diagrama de difracción de electrones del catalizador N7.5F2.5/S-SNP.

Mediante un análisis por EDXS sobre la zona correspondiente a la figura 3.27, se determinó que la composición global de nanopartículas metálicas fue de 19 % p/p de Fe y 81 % p/p de Ni. Se constató que la composición química de la zona, no varía sustancialmente respecto de la composición nominal que debería tener el catalizador.

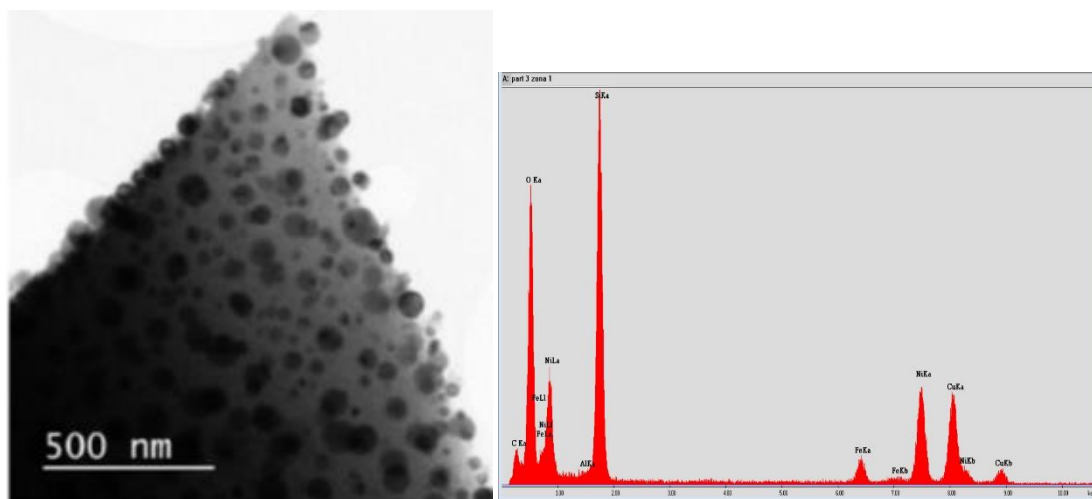


Figura 3.27: Zona de la muestra N7.5F2.5/S-SNP y EDXS correspondiente.

Se realizó un análisis de EDXS de una partícula metálica correspondiente a la aleación (ver figura 3.28) presente en el catalizador N7.5F2.5/S-SNP. Se constató que la misma presentaba una composición de 22,2 % p/p de Fe y 77,8 % p/p de Ni. Esto muestra que el método de preparación de las nanopartículas influye la composición nominal de la misma.

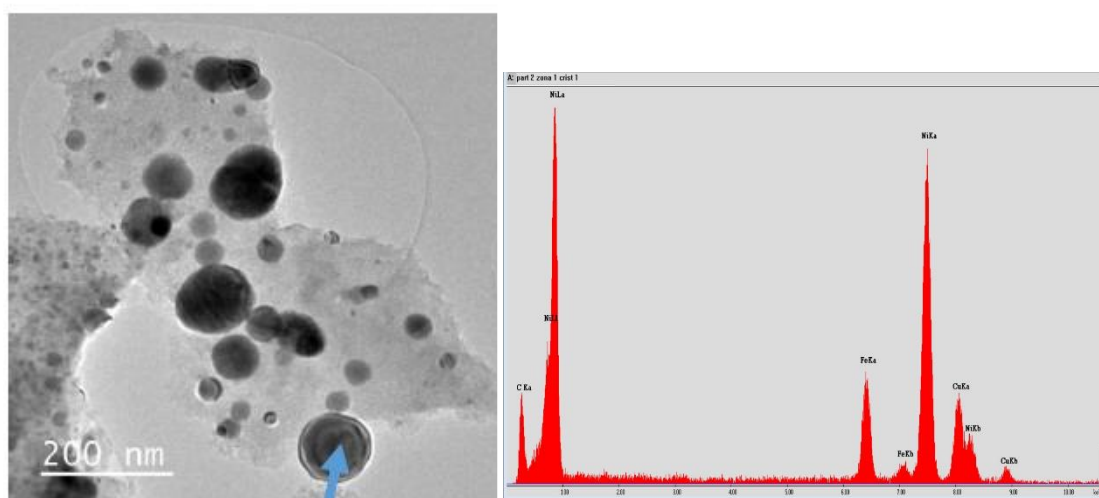


Figura 3.28: Partícula marcada a la que se le realizó un EDXS.

3.5.5. Caracterización por espectroscopia fotoelectrónica de rayos X

Para poder evaluar la interacción y la formación de una solución sólida entre los soportes y los metales, se realizaron espectroscopias de fotoemisión de rayos X (XPS).

En ese sentido, se analizaron los espectros correspondientes al pico N2p del catalizador N5F5/S antes (figura 3.29 A) y después de la reducción (figura 3.29 B). Para poder convolucionar los picos y hacer un ajuste adecuado de los mismos fue necesario tomar en cuenta la contribución del pico O 1s excitado con CuLα.

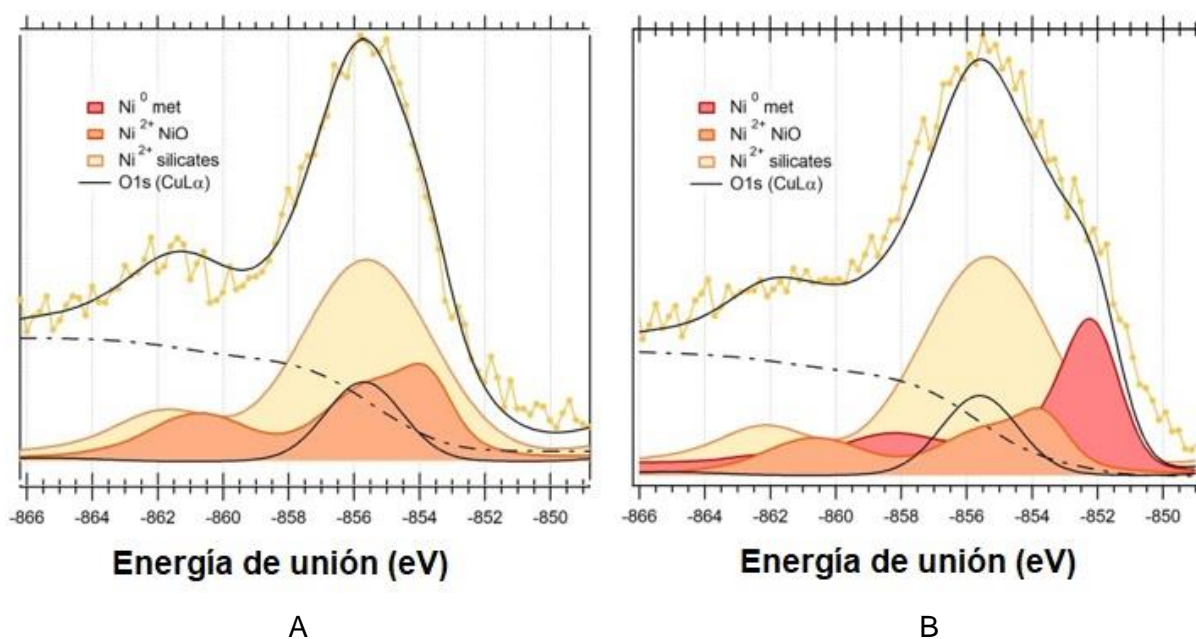


Figura 3.29: A) XPS del catalizador N5F5/S obtenido antes de la reducción y B) XPS medido del proceso de reducción.

Se han podido encontrar al menos 3 componentes en los espectros correspondientes al Ni 2p. Los valores de energía de unión en el rango de valores entre 855.5 eV y 856 eV son compatibles con la presencia de Ni_2O_3 , silicato de Ni (Ni_2SiO_4) y de óxidos mixtos de Ni-Fe [42–44]. El comportamiento de los picos sigue un patrón similar al reportado para el caso del Ni_2SiO_4 , presentando los picos satélite menor intensidad que los picos satélite correspondientes al pico de NiO. A la vez, se pudo identificar un segundo compuesto compatible con la presencia de NiO. En el caso del catalizador N5F5/S reducido, se pudo identificar un tercer pico a energías de unión de 852,2 eV asociado a la formación de Ni.

En resumen, por medio de esta técnica, se pudo determinar la presencia de Ni_2SiO_4 desde el proceso mismo de síntesis del catalizador.

3.5.6. Caracterización por quimisorción de CO

Se caracterizaron los catalizadores sintetizados sobre CZ y S por quimisorción con CO. Para ello inicialmente se realizó un pre-tratamiento siguiendo el protocolo establecido en el capítulo 2 (sección 2.7). Con esta técnica se buscó determinar la dispersión metálica, el tamaño de partícula, la superficie metálica activa y el área superficial metálica. Los valores obtenidos se muestran en la Tabla 3.6. Todos los catalizadores presentaron una dispersión metálica entre 0,5 % y 4,0%, siendo los catalizadores con composición N7.5F2.5, que presentan la aleación Ni_3Fe (ver Tabla 3.1), los que presentaron mayor dispersión metálica.

Esto está en concordancia con estudios previos que probaron que la formación de la aleación Ni_3Fe , sobre diversos soportes, promueve la dispersión metálica [10].

Tabla 3.6: Parámetros de quimisorción medidos.

Muestra	Dispersión metálica (%)	Tamaño promedio de partícula (nm)	Área superficial activa (m^2/g muestra)	Área Superficial metálica (m^2/g metal)
CZ	-	-	-	-
N10/CZ	0,7	149	0,07	0,7
N9F1/CZ	2,2	49	1,49	14,9
N7.5F2.5/CZ	4,0	26	2,66	26,6
N5F5/CZ	1,2	58	1,24	12,4
S	-	-	-	-
N9F1/S	0,5	208	0,33	3,3
N7.5F2.5/S	3,6	29	2,39	23,9
N5F5/S	1,9	58	1,24	12,4

Por último, se calcularon los valores de tamaño para las partículas activas de Ni y de la aleación $\text{Ni}_{1-x}\text{Fe}_x$ en cada catalizador. Los valores oscilaron entre 26 nm y 149 nm para aquellos catalizadores soportados sobre CZ y, entre 29 nm y 208 nm, para los impregnados sobre S. Las diferencias del tamaño de partículas estimadas correspondieron a la diferente interacción presente entre las nanopartículas y el soporte [47].

3.5.7. Reducción a temperatura programada (TPR)

3.5.7.1. Catalizadores sintetizados por impregnación

La reducción a temperatura programada usando H_2 como reductor, presenta dos funciones en el estudio de los catalizadores. Por un lado, sirve para reducir las nanopartículas oxidadas que están depositadas en la superficie del soporte; es decir, activarlas. De esta forma, estas nanopartículas reducidas pueden luego participar en la reacción catalítica. A la vez, este método de caracterización sirve para analizar cómo estas nanopartículas interactúan con el soporte, al identificar los rangos de temperatura de reducción y los consumos de hidrógeno, en relación con el comportamiento del soporte.

Primeramente, se analizó la reducibilidad de los catalizadores soportados sobre CZ. Para ello se comparó la TPR realizada sobre el catalizador N9F1/CZ con aquella obtenida para el soporte CZ. En el caso del soporte, tal como se explicó en la sección 3.2.2, el consumo de hidrógeno comienza a los 250 °C. Se distinguieron dos zonas de reducción a 450 °C (reducción superficial y de *bulk* del CZ), y a 750 °C (deriva de la línea de base). En cambio, tal como se ve en la figura 3.30, la presencia de nanopartículas metálicas sobre este mismo

soporte, favorece la reducción del catalizador a una temperatura significativamente menor (~100 °C).

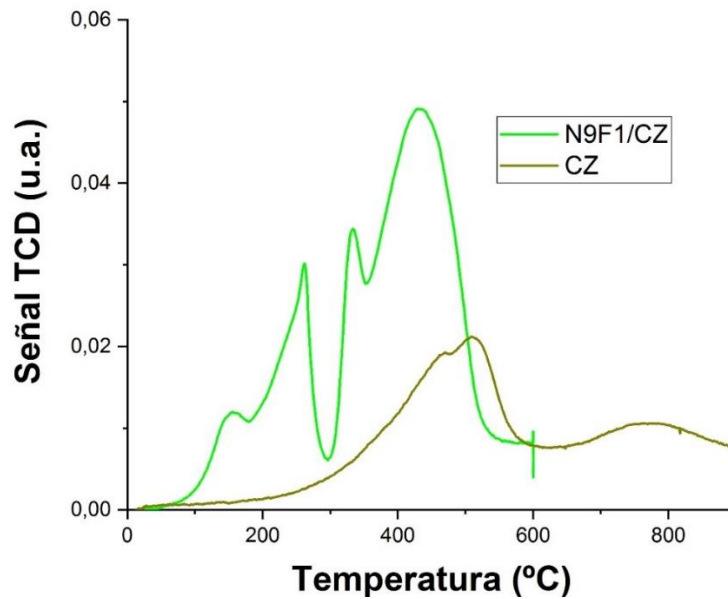


Figura 3.30: TPR del soporte CZ y del catalizador N9F1/CZ.

Este mismo comportamiento se observa para el resto de los catalizadores N_xF_y/CZ . Las curvas de TPR, tal como se pueden ver en la figura 3.31 A y B, muestran dos zonas de reducción, con tres picos principales, entre la temperatura ambiente y los 600 °C. Esto está en concordancia con observaciones previas realizadas por otros autores para el Ni/CeO_2 [48].

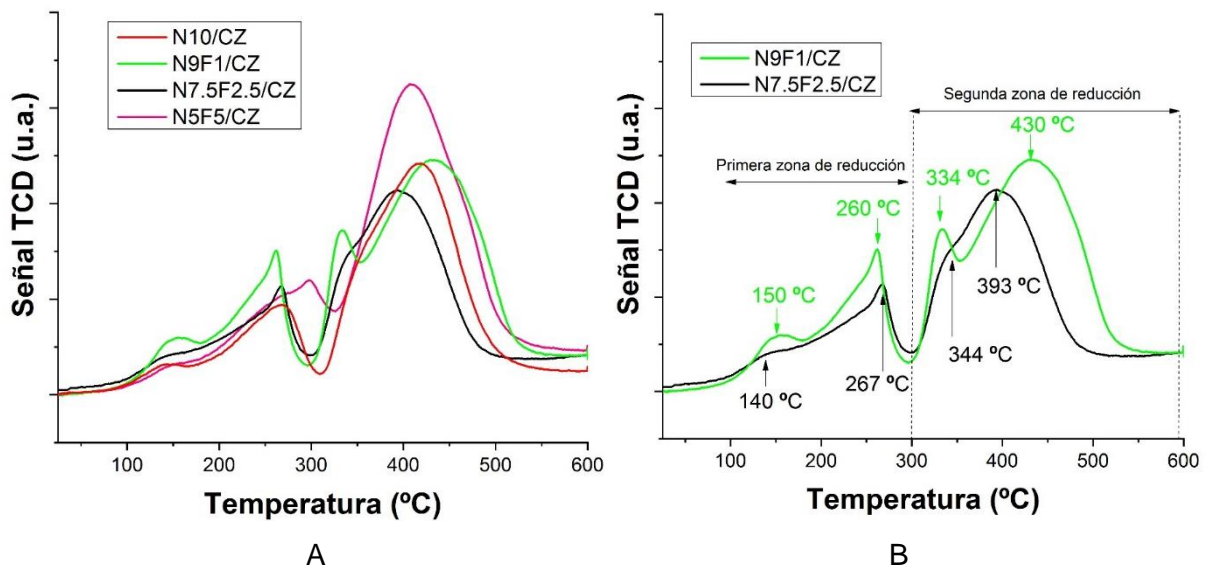


Figura 3.31: A) TPR hasta 600 °C de los catalizadores N_xF_y/CZ y B) TPR hasta 600 °C de los catalizadores $N7.5F2.5/CZ$ y $N9F1/CZ$, indicando las zonas de reducción.

En la primera zona de reducción, se pudieron identificar dos picos. El primer pico a $\sim 150^\circ\text{C}$ y el segundo, a $\sim 270^\circ\text{C}$. Mientras que el primer pico es independiente de la presencia de Ni-Fe, el segundo presenta un corrimiento hacia mayores temperaturas en el caso del catalizador N5F5/CZ ($\sim 300^\circ\text{C}$). El pico de baja temperatura está relacionado con la reducción superficial del soporte CZ, debido a dos factores: a la activación del H_2 dada por el NiO, y a la formación de vacancias en el soporte. Diversos autores han sugerido que la reducción del oxígeno adsorbido es el responsable del consumo de hidrógeno a bajas temperaturas. A la vez, esta reducción está relacionada con dos fenómenos simultáneos: la formación de una solución sólida Ni-O-Ce y la formación de vacancias de oxígeno [49]. En el caso del catalizador N5F5/CZ se observa un desplazamiento del segundo pico a mayores temperaturas. Este catalizador presenta una menor cantidad de Ni^{2+} disponible para ser incorporado dentro de la celda de CZ. Por lo tanto, el desplazamiento del pico a mayores temperaturas ($\sim 300^\circ\text{C}$) se asoció a la generación de especies de oxígeno debido a la incorporación parcial de Fe^{3+} a la estructura de CZ.

La figura 3.32 muestra el difractograma de rayos X de la muestra N7.5F2.5/CZ reducida hasta los 300°C . En este difractograma se observan los picos correspondientes al soporte CZ y a la fase NiO. No se observa ningún pico correspondiente a la aleación Ni-Fe ni al Ni metálico. Estas observaciones permiten asociar la reducción correspondiente al primer pico, al proceso de reducibilidad del soporte CZ.

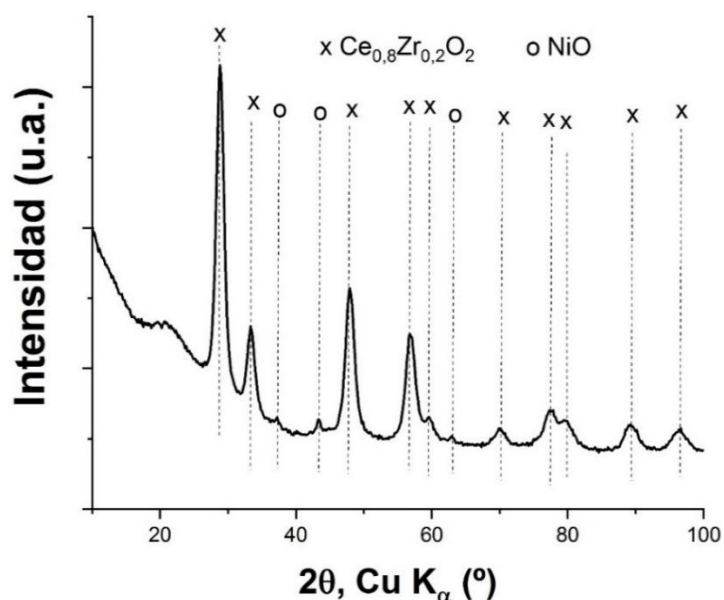


Figura 3.32: XRPD correspondiente al catalizador N7.5F2.5/CZ luego de la TPR hasta 300°C .

En el caso de la segunda zona de reducción, el pico principal se encuentra en el rango de temperaturas entre 390°C y 430°C , para cualquier composición de Ni-Fe. Adicionalmente,

las TPR de los catalizadores N7.5F2.5/CZ y N9F1/CZ presentan en dicho pico (ver figura 3.29 B) un hombro a temperaturas de 344 °C y 334 °C, respectivamente. Esto se asignó a la reducción de las cristalitas de NiO, así como a la reducción de las especies Fe-Ni-O para muestras que contienen Fe. La deriva del pico a mayores temperaturas y la ausencia del hombro en el caso del catalizador (N5F5/CZ) indica que las especies Ni-O, Ni-Fe-O y Fe-O interactúan más fuertemente con el soporte.

Para los catalizadores N_xF_y/S , las curvas TPR (Figura 3.33) muestran un pico importante de consumo de hidrógeno en la zona de alta temperatura (entre 300 °C y 600 °C), que es un comportamiento típico del NiO/SiO₂ soportado [26]. En dicho gráfico se apreció la presencia de un único proceso complejo de consumo de hidrógeno, importante a temperaturas entre 300 °C y 600 °C. Este comportamiento es típico del NiO soportado sobre SiO₂ [21]. Una observación detallada permite ver que el pico de la reducción es asimétrico. El consumo de hidrógeno es mayor a medida que aumenta la cantidad de Fe en el catalizador.

Además, la parte derecha del pico de reducción se mueve hacia altas temperaturas a medida que el contenido de Ni aumenta. Esto se debe a la interacción fuerte presente entre el Ni y el soporte. La reducción del NiO/NiFe₂O₄ a Ni, se continúa dando a temperaturas aún mayores que 600 °C. Dicho comportamiento se puede atribuir a la fuerte interacción presente entre el Ni y el SiO₂. En estudios anteriores [44], se ha reportado que la reducción de la fase de NiO se vuelve extremadamente compleja debido a la fuerte interacción presente entre el soporte y el NiO_x y otras posibles fases oxidadas. Incluso se puede llegar a dar la formación de silicatos que contienen Ni, como ha sido observado mediante XPS (figura 3.29).

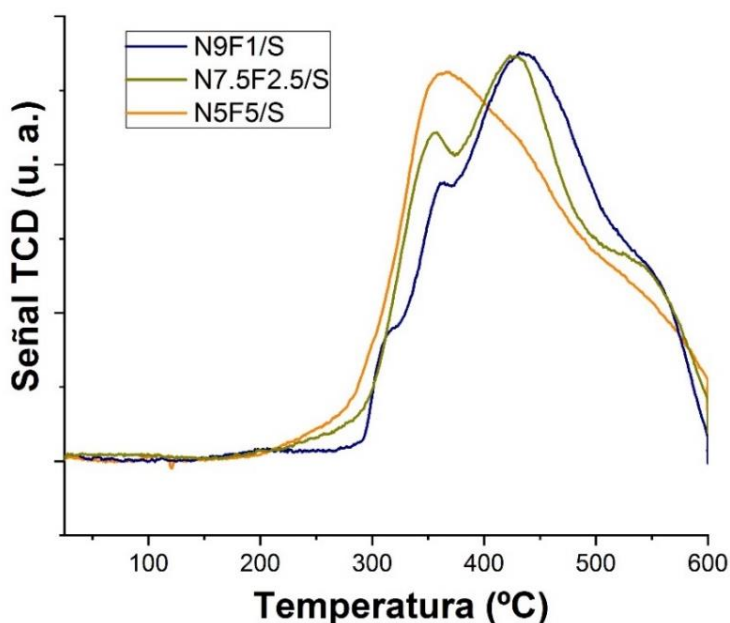


Figura 3.33: TPR hasta 600 °C de los catalizadores N_xF_y/S .

Para evaluar el grado de reducción alcanzado, se estimaron los valores de consumo de H₂ teóricos (ver Tabla 3.7) y se compararon con los valores experimentales (ver Tabla 3.8). Para realizar las estimaciones de consumo teórico de H₂, se consideró la reducción total de NiO y NiFe₂O₄ a metales. Además se estimó la posible reducción superficial del soporte CZ (Ce⁴⁺ a Ce³⁺) de acuerdo con los cálculos realizados por Perrichon [50]. Para ello, se tuvo en cuenta el valor de área superficial para cada uno de los catalizadores NxFy/CZ.

En el caso del soporte CZ, comparando el valor experimental (Tabla 3.8) con el valor teórico (Tabla 3.7), se puede asumir que ocurrió mayoritariamente la reducción de la superficie, si bien no se puede descartar que haya habido reducción parcial del volumen.

Tabla 3.7: Consumo teórico de H₂.

Muestra	Consumo teórico de H ₂ (μmol/g)				Soporte[50]	Total
	Ni ²⁺ →Ni ⁰	Fe ³⁺ →Fe ⁰				
		NiFe ₂ O ₄ →Fe ₃ O ₄	Fe ₃ O ₄ → Fe ⁰			
N10/CZ	1703	0	0	239	1942	
N9F1/CZ	1533	60	477	279	2349	
N7.5F2.5/CZ	1277	149	1194	252	2872	
N5F5/CZ	852	298	2388	231	3769	
CZ	0	0	0	369	369	
N9F1/S	1533	60	477	0	2349	
N7.5F2.5/S	1277	149	1194	0	2620	
N5F5/S	852	298	2388	0	3538	

Tabla 3.8: Valores de consumo experimental de H₂

Consumo experimental de H ₂ (μmol/g)			
Muestra	Picos a baja temperatura	Picos a altas temperaturas	Total
N10/CZ	379	1426	1805
N9F1/CZ	686	1667	2353
N7.5F2.5/CZ	801	1632	2433
N5F5/CZ	153	2320	2473
CZ	188	203	391
N9F1/S	1209	0	1209
N7.5F2.5/S	1126	0	1126
N5F5/S	1294	0	1294

En el caso de los catalizadores NxFy, se infiere que la reducción del NiO al Ni es completa tanto para los catalizadores soportados sobre CZ como para aquellos soportados sobre S.

Adicionalmente, se ve que la cantidad de hidrógeno consumida aumenta a medida que aumenta el contenido de Fe en el caso de los catalizadores depositados sobre CZ. Esto último parece no ocurrir en los catalizadores N_xF_y depositados sobre S, y puede deberse a la reacción de Ni y/o Fe con SiO_2 (formación de silicatos). En ese sentido, comparando los valores teóricos y experimentales de consumo de H_2 , se comprobó que la cantidad total consumida no es suficiente para reducir completamente a los óxidos depositados en los catalizadores N7.5F2.5/CZ, N5F5/CZ, N9F1/S, N7.5F2.5/S y N5F5/S.

3.5.7.1.1. Resumen de resultados de las TPR realizadas sobre catalizadores sintetizados mediante impregnación

La reducibilidad de los catalizadores basados en CZ comienza a manifestarse a menores temperaturas (~ 100 °C) en comparación con los catalizadores cuyo soporte es S (~ 300 °C). Los catalizadores N_xF_y/CZ presentaron dos picos de reducción a $\sim 140-150$ °C y a ~ 270 °C atribuidos a la reducción de la superficie de CZ, con formación de vacancias de oxígeno y de una solución sólida de Ni-O-Ce superficial (fenómeno de *spillover* combinado con un soporte reducible). Además, se podrían haber formado vacancias de oxígeno adicionales por el reemplazo de Ce^{4+} por Ni^{2+} [54]. Este proceso puede beneficiarse por dos factores: una alta área superficial específica de los catalizadores N_xF_y/CZ impregnados y la incorporación de Zr^{4+} en la estructura de CeO_2 . En cambio, en el caso de los catalizadores soportados sobre S, no se detecta consumo de hidrógeno a baja temperatura dada la naturaleza no reducible del soporte. Asumiendo que las sales de Ni y de Fe se depositaron principalmente en los poros de la superficie de CZ y de S, se concluye que durante los procesos de calcinación las principales especies que se forman son NiO y $NiFe_2O_4$. En los procesos de reducción, las nanopartículas de NiO se reducen a Ni, y las de $NiFe_2O_4$ se reducen a Ni, a $Ni_{1-x}Fe_x$ o a Fe_3O_4 . Es importante remarcar que no se produce la reducción completa de los óxidos de Fe.

Para evaluar la factibilidad termodinámica de diversos procesos de reducción, se realizaron cálculos termodinámicos usando el software HSC Oktokumpu [51]. Las curvas de estabilidad de la reacción en función de la temperatura pueden verse en la figura 3.34.

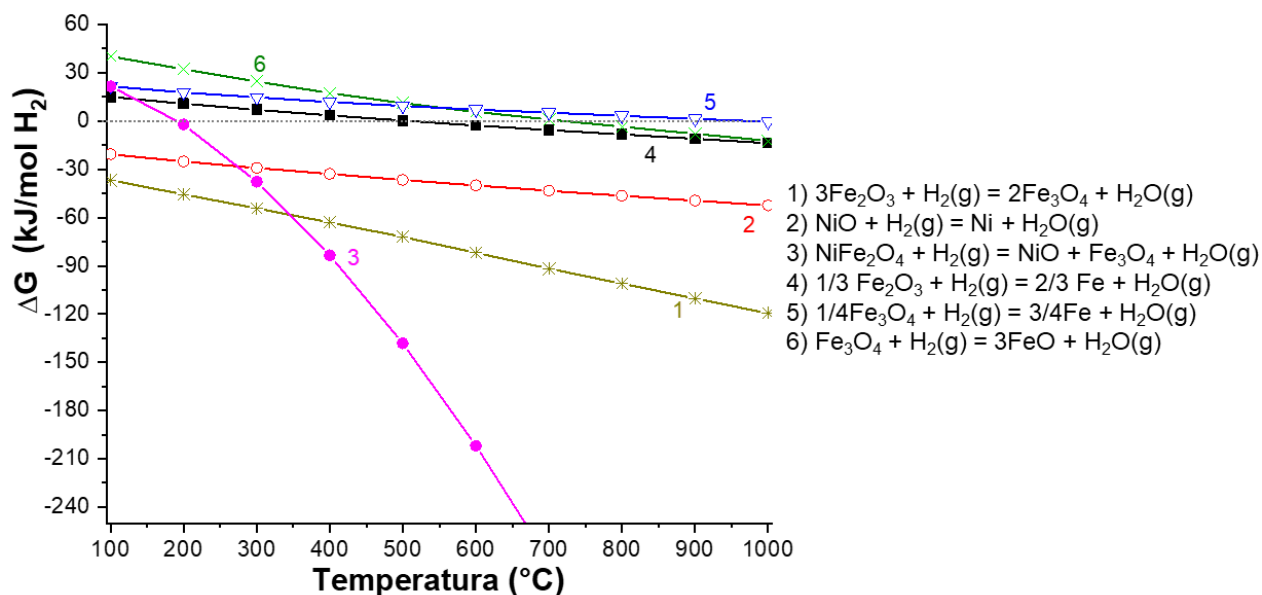


Figura 3.34: Variación de la energía libre de Gibbs para las reacciones de reducción de Ni, Fe y óxidos de Ni-Fe en función de la temperatura.

Los valores obtenidos para la variación de la energía libre de Gibbs de las diferentes reacciones de reducción de óxidos de Fe y Ni, indican que las reducciones de NiO a Ni, y de Fe₂O₃ a Fe₃O₄, son favorables termodinámicamente desde la temperatura ambiente. La reacción de reducción NiFe₂O₄ → NiO + Fe₃O₄ requiere temperaturas mayores a 190 °C. En cambio, las reacciones Fe₂O₃ → FeO y Fe₃O₄ → Fe son favorables termodinámicamente a partir de los 700 °C.

Dado que no se han encontrado datos termodinámicos para las aleaciones Ni_{1-x}Fe_x, no se pudo analizar la factibilidad termodinámica de la reacción de reducción:



En cambio, se ha reportado el comportamiento de la TPR para el catalizador Ni_{1-x}Fe_x/SiO₂ [44]. En este caso se han podido distinguir dos picos de consumo de hidrógeno. El primer pico, entre 300 °C y 420 °C, asociado a la reacción disociativa de reducción NiFe₂O₄ → Fe₃O₄ + NiO y a la reacción de reducción del NiO a Ni. El segundo pico, entre 420 °C y 645 °C, se asoció a la reacción Fe₃O₄ + Ni → Fe + Ni_{1-x}Fe_x. Partiendo de la evidencia obtenida para los catalizadores NxFe_y/S, se puede concluir que esta última reducción ocurre en forma parcial durante la reducción hasta 600 °C.

3.5.7.2. Catalizadores sintetizados mediante el método SNP

Para estos catalizadores se realizó el mismo procedimiento de reducción que en el caso de las muestras anteriores. Dado que el método de síntesis permite en principio obtener partículas metálicas, se espera que el consumo de hidrógeno sea menor al medido para las

partículas oxídicas formadas por el método de impregnación. Las TPR obtenidas se muestran en la figura 3.35. En los catalizadores soportados sobre CZ se observa una zona principal de reducción en torno a los 350-500 °C. Dada la similitud de la forma de las TPR con aquellas obtenidas para N10/CZ y N7.5F2.5/CZ, esta zona se asignó a la reducción de nanopartículas de Ni y/o de aleación Ni-Fe que previamente se oxidaron en contacto con el aire.

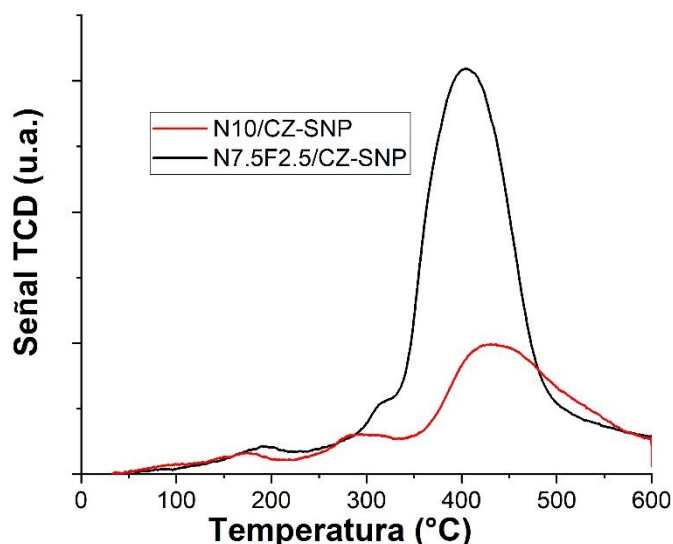


Figura 3.35: TPR de los catalizadores sintetizados mediante el método SNP.

Como se aprecia en la figura 3.35, el pico principal correspondiente a la reducción del catalizador N7.5F2.5/CZ-SNP se da a una temperatura menor, y presenta una mayor área. Esto puede deberse a dos factores. El primer factor puede estar relacionado con que el tamaño de las partículas de la aleación Ni-Fe es menor que el tamaño de las partículas de Ni, por lo que tanto el proceso de oxidación como el proceso de reducción comienzan a darse a menores temperaturas. El segundo factor está relacionado con el propio proceso de reducción. En un caso se reducen las partículas de Níquel. En cambio en el otro catalizador, se reducen los metales oxidados correspondientes a la aleación.

Los valores de consumo de H₂ teórico y experimental para los catalizadores SNP se muestran en la tabla 3.9. Como se espera que se hayan reducido todas las nanopartículas metálicas así como el soporte, el consumo teórico en estos casos debería ser 0.

Tabla 3.9. Consumo de H₂ para los catalizadores sintetizados mediante el método SNP

Muestra	Consumo experimental de H ₂ (μmol/g)		Consumo teórico de H ₂ (μmol/g)
	Picos	Total	
N10/CZ	804	804	0
N7.5F2.5/CZ	1638	1638	0

3.5.8. Desorción a Temperatura programada (TPD-CO₂)

Para determinar los sitios básicos de los catalizadores, se realizaron mediciones de TPD-CO₂ sobre cada uno de los catalizadores. De esta forma se analizó cómo adsorbe CO₂ cada catalizador. Se pueden distinguir tres regiones de desorción a diferentes temperaturas. Los sitios que desorben a temperaturas menores a 200 °C, corresponden a sitios de basicidad baja; los que desorben a temperaturas entre 200 °C y 450 °C corresponden a sitios moderados, y los sitios de basicidad alta, corresponden a temperaturas mayores a 450 °C. Estas regiones se asocian, respectivamente, a sitios básicos de Lewis del tipo débil, medianos y fuertes.

El CO₂ adsorbido en los catalizadores NxFy/CZ puede formar 5 especies predominantes por debajo de los 450 °C, de acuerdo con la literatura [24]. Estas especies presentan el siguiente orden de estabilidad: carbonatos bidentados (Ce⁴⁺) < carbonatos bidentados (Ce³⁺) < hidrógeno-carbonatos < carbonatos monodentados (Ce⁴⁺-Zr) < carbonatos monodentados (Ce³⁺). Los carbonatos bidentados predominan en las regiones de sitios débiles, los hidrógeno-carbonatos y carbonatos monodentados predominan en las zonas de sitios básicos moderados [25, 50].

En la figura 3.36, se observan los perfiles de las curvas de TPD correspondientes al soporte CZ y a los catalizadores NxFy/CZ.

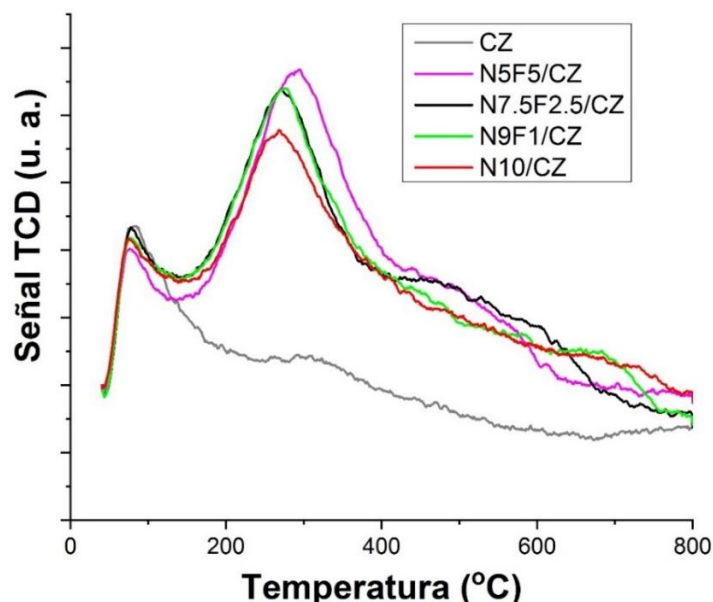


Figura 3.36: Perfiles de TPD-CO₂ de los catalizadores NxFy/CZ.

Se puede ver que a medida que aumenta el contenido de Fe, el pico atribuido a las señales de CO₂ correspondiente a los carbonatos monodentados y a los hidrógeno-carbonatos, se desplazan hacia mayores temperaturas. Esto indica un aumento en la fuerza de unión de CO₂

con los sitios de basicidad moderada. Más aún, la cantidad de CO₂ adsorbido aumenta conforme aumenta la cantidad de Fe presente en los catalizadores.

En el caso de los catalizadores NxFe/S, no se observa un corrimiento de los picos a medida que aumenta el contenido de Fe, tal como se muestra en la figura 3.37.

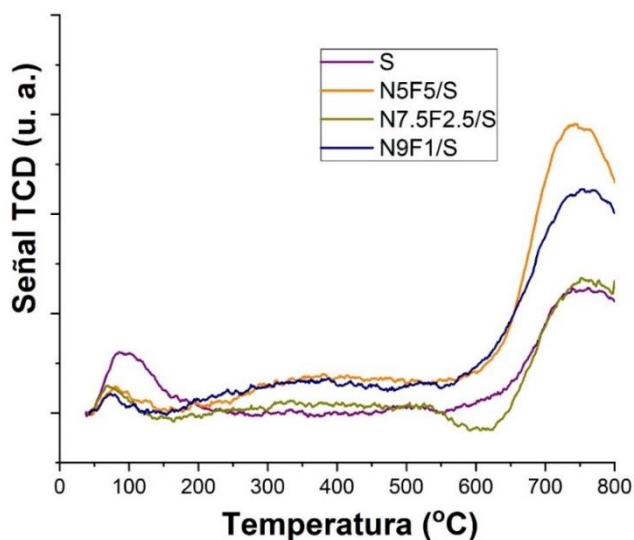


Figura 3.37: Perfiles de TPD-CO₂ de los catalizadores NxFe/S.

Sin embargo, se puede afirmar que un aumento de la carga de Fe está asociado a una mayor densidad de sitios básicos fuertes. Estos sitios básicos fuertes, muy predominantes en estos catalizadores, no participan de la reacción de metanación evaluada en la presente tesis (entre los 150 °C y los 450 °C).

3.6 Conclusiones del capítulo

Para poder comparar el efecto del soporte sobre la actividad catalítica, se prepararon catalizadores empleando dos soportes diferentes: un soporte reducible Ce_{0,8}Zr_{0,2}O₂ (CZ), de síntesis propia, y un soporte comercial no reducible, SiO₂ (S). En el primer caso, CZ se sintetizó utilizando el método de co-precipitación, logrando obtener un soporte de alta área específica, con más de 100 m²/g. Se caracterizó estructuralmente dicho soporte, comprobando la incorporación de Zr⁴⁺ a la estructura del CeO₂. Las mediciones de TPR muestran que ocurre tanto la reducción de la superficie del soporte como parte de la reducción del volumen a temperaturas menores a 600 °C.

Empleando estos soportes, se sintetizaron los catalizadores mediante dos métodos. En un primer caso, se utilizó el método de impregnación húmeda. En un segundo caso, se sintetizaron las nanopartículas por separado, y luego se las adhirió al soporte mediante mezclado, usando un surfactante (método SNP).

En los catalizadores obtenidos por impregnación, se pudo constatar la presencia de las fases NiFe_2O_4 y NiO en el estado oxidado. Esto evidencia que los precursores de Ni y Fe reaccionan entre ellos durante el procedimiento de impregnación seguido de calcinación. Cuando estos catalizadores fueron reducidos, se comprueba la efectiva formación de una aleación del tipo $\text{Ni}_{1-x}\text{Fe}_x$. La cantidad de Fe incorporada dentro de la estructura del Ni, depende fundamentalmente de la composición nominal Ni:Fe agregada a cada catalizador.

En el caso de los catalizadores sintetizados por método SNP, los difractogramas de rayos X muestran la ausencia de picos de difracción correspondientes al metal soportado antes de la reducción. Esto se debió probablemente, a que el tamaño de la cristalita es muy pequeño como para dar un difractograma de un material cristalino. La posterior reducción, asegura la presencia de las fases metálicas Ni y aleaciones Ni-Fe.

Mediante las isotermas de adsorción de N_2 a 77 K, se caracterizaron texturalmente a los catalizadores. En todos los casos, tanto las muestras impregnadas como las sintetizadas por el método SNP, presentaron una disminución en los valores de área específica respecto de los valores obtenidos para el soporte ($\sim 120 \text{ m}^2/\text{g}$ para el CZ y $\sim 793 \text{ m}^2/\text{g}$ para el S). Los catalizadores NxFy/CZ presentaron valores de área superficial entre 70 y $90 \text{ m}^2/\text{g}$ mientras que los catalizadores NxFy/S presentaron valores entre 330 y $420 \text{ m}^2/\text{g}$. Similar comportamiento se dio en el caso de los catalizadores sintetizados $\text{NxFy}/\text{CZ-SNP}$. En cambio, en el caso del catalizador $\text{N7.5F2.5}/\text{S-SNP}$ la disminución de área superficial es menor (hasta $\sim 678 \text{ m}^2/\text{g}$) ya que las nanopartículas llenan en menor medida los microporos presentes en la muestra. Todas las muestras presentan, principalmente, tamaños de poros en el rango 3-16 nm.

La composición química de los catalizadores fue determinada mediante análisis por EDXS. Para ello se tomaron áreas de $100 \mu\text{m} \times 100 \mu\text{m}$ y se promediaron varias mediciones. Se obtuvieron valores de composición química que no difirieron significativamente respecto de los valores nominales.

El análisis por microscopía electrónica permitió caracterizar el tipo de interacción dado entre el soporte y las nanopartículas metálicas. Utilizando microscopía electrónica de transmisión, se pudo distinguir la presencia de nanopartículas bimetálicas Ni-Fe, como la mostrada para el catalizador $\text{N7.5F2.5}/\text{CZ}$. A la vez se pudo constatar que el método de impregnación permite obtener nanopartículas adheridas al soporte, favoreciendo la interacción entre las partículas activas y el soporte. Con este método, para el caso de las nanopartículas bimetálicas, la composición de Ni-Fe es variable respecto a la nominal. En cambio, en la síntesis dada a partir del método SNP, se pudo observar que las nanopartículas se encuentran adheridas al soporte sin interactuar con el mismo y que las mismas poseen una composición química homogénea y cercana a nominal Ni-Fe.

La dispersión metálica fue determinada mediante quimisorción de moléculas CO sobre los sitios activos. Todos los catalizadores presentaron una dispersión metálica entre 0,5% y 4,0%, siendo los catalizadores con composición N7.5F2.5 los que presentaron mayor dispersión metálica y menor tamaño de partícula.

Los análisis de reducción a temperatura programada para el caso de las muestras sintetizadas sobre CZ, permitieron verificar la presencia de dos zonas de reducción: una primera zona de reducción hasta los 300 °C, y una segunda zona de reducción entre los 300 °C y los 600 °C. Los picos de la primera zona se asociaron a la reducción del soporte promovida por el NiO con la consecuente generación de vacancias y la simultánea formación de una solución sólida Ce-Ni-O. Los picos de la segunda zona de reducción se adjudicaron principalmente a la reducción de NiO a Ni, así como la reducción de las especies Fe-Ni-O para muestras que contienen Fe. En todos los catalizadores con Fe, la reducción de las especies Fe-O es incompleta.

Las muestras NxFy/S, presentan un solo pico de reducción. El consumo de hidrógeno parece aumentar a medida que aumenta la cantidad de Fe presente en la muestra. En este caso, el pico de reducción se asocia a la reducción de NiFe₂O₄ y de NiO a Ni y a la aleación Ni_{1-x}Fe_x. Es importante aclarar que en ningún caso la cantidad de H₂ consumido alcanza para reducir completamente a las especies Fe-O. XPS demuestra la fuerte interacción de NiO con el soporte, mediante la formación de una fase Ni-Si-O.

El análisis por desorción de CO₂ a temperatura programada permitió identificar la presencia de sitios débiles y moderados en los catalizadores impregnados sobre CZ. En cambio, los catalizadores NxFy/S prácticamente no presentan sitios de desorción débiles o moderados, y sólo presentan sitios fuertes. Este tipo de sitios de desorción de especies de carbonatos, no participan de la reacción de metanación dado que se comienzan a dar a temperaturas mayores a 450 °C. En cambio, los sitios con basicidad moderada que se identifican en los catalizadores CZ sí intervienen en la reacción de metanación de CO₂, ya que las especies adsorbidas están disponibles a la temperatura de interés para la reacción.

3.7. Referencias

- [1] S. Rönsch *et al.*, «Review on methanation – From fundamentals to current projects», *Fuel*, vol. 166, pp. 276-296, feb. 2016, doi: 10.1016/j.fuel.2015.10.111.
- [2] P. Frontera, A. Macario, M. Ferraro, y P. Antonucci, «Supported Catalysts for CO₂ Methanation: A Review», *Catalysts*, vol. 7, n.º 12, p. 59, feb. 2017, doi: 10.3390/catal7020059.
- [3] F. Ocampo, B. Louis, y A.-C. Roger, «Methanation of carbon dioxide over nickel-based Ce_{0.72}Zr_{0.28}O₂ mixed oxide catalysts prepared by sol-gel method», *Appl. Catal. Gen.*, vol. 369, n.º 1-2, pp. 90-96, nov. 2009, doi: 10.1016/j.apcata.2009.09.005.

- [4] B. Miao, S. S. K. Ma, X. Wang, H. Su, y S. H. Chan, «Catalysis mechanisms of CO₂ and CO methanation», *Catal. Sci. Technol.*, vol. 6, n.º 12, pp. 4048-4058, jun. 2016, doi: 10.1039/C6CY00478D.
- [5] B. Mutz *et al.*, «Potential of an Alumina-Supported Ni₃Fe Catalyst in the Methanation of CO₂: Impact of Alloy Formation on Activity and Stability», *ACS Catal.*, vol. 7, n.º 10, pp. 6802-6814, oct. 2017, doi: 10.1021/acscatal.7b01896.
- [6] M.-A. Serrer, K. F. Kalz, E. Saraçı, H. Lichtenberg, y J.-D. Grunwaldt, «Role of Iron on the Structure and Stability of Ni_{3.2}Fe/Al₂O₃ during Dynamic CO₂ Methanation for P2X Applications», *ChemCatChem*, vol. 11, n.º 20, pp. 5018-5021, 2019, doi: 10.1002/cctc.201901425.
- [7] D. Pandey y G. Deo, «Promotional effects in alumina and silica supported bimetallic Ni-Fe catalysts during CO₂ hydrogenation», *J. Mol. Catal. Chem.*, vol. 382, pp. 23-30, feb. 2014, doi: 10.1016/j.molcata.2013.10.022.
- [8] D. Pandey y G. Deo, «Effect of support on the catalytic activity of supported Ni-Fe catalysts for the CO₂ methanation reaction», *J. Ind. Eng. Chem.*, vol. 33, pp. 99-107, ene. 2016, doi: 10.1016/j.jiec.2015.09.019.
- [9] S. Hwang *et al.*, «Methanation of Carbon Dioxide Over Mesoporous Nickel-M-Alumina (M = Fe, Zr, Ni, Y, and Mg) Xerogel Catalysts: Effect of Second Metal», *Catal. Lett.*, vol. 142, n.º 7, pp. 860-868, jul. 2012, doi: 10.1007/s10562-012-0842-0.
- [10] C. Mebrahtu *et al.*, «Enhanced Catalytic Activity of Iron-Promoted Nickel on γ -Al₂O₃ Nanosheets for Carbon Dioxide Methanation», *Energy Technol.*, vol. 6, n.º 6, pp. 1196-1207, jun. 2018, doi: 10.1002/ente.201700835.
- [11] T. Burger, H. M. S. Augenstein, F. Hnyk, M. Döblinger, K. Köhler, y O. Hinrichsen, «Targeted Fe-Doping of Ni-Al Catalysts via the Surface Redox Reaction Technique for Unravelling its Promoter Effect in the CO₂ Methanation Reaction», *ChemCatChem*, vol. 12, n.º 2, pp. 649-662, 2020, doi: 10.1002/cctc.201901331.
- [12] M. P. Andersson *et al.*, «Toward computational screening in heterogeneous catalysis: Pareto-optimal methanation catalysts», *J. Catal.*, vol. 239, n.º 2, pp. 501-506, abr. 2006, doi: 10.1016/j.jcat.2006.02.016.
- [13] K. Ray y G. Deo, «A potential descriptor for the CO₂ hydrogenation to CH₄ over Al₂O₃ supported Ni and Ni-based alloy catalysts», *Appl. Catal. B Environ.*, vol. 218, pp. 525-537, dic. 2017, doi: 10.1016/j.apcatb.2017.07.009.
- [14] T. Burger, F. Koschany, A. Weng, O. Thomys, K. Köhler, y O. Hinrichsen, «Simultaneous activity and stability increase of co-precipitated Ni-Al CO₂ methanation catalysts by synergistic effects of Fe and Mn promoters», *Catal. Sci. Technol.*, vol. 8, n.º 22, pp. 5920-5932, nov. 2018, doi: 10.1039/C8CY01834K.
- [15] F. Meng, P. Zhong, Z. Li, X. Cui, y H. Zheng, «Surface Structure and Catalytic Performance of Ni-Fe Catalyst for Low-Temperature CO Hydrogenation», *J. Chem.*, vol. 2014, p. e534842, mar. 2014, doi: 10.1155/2014/534842.
- [16] T. Burger, F. Koschany, O. Thomys, K. Köhler, y O. Hinrichsen, «CO₂ methanation over Fe- and Mn-promoted co-precipitated Ni-Al catalysts: Synthesis, characterization and catalysis study», *Appl. Catal. Gen.*, vol. 558, pp. 44-54, may 2018, doi: 10.1016/j.apcata.2018.03.021.

- [17] S. Tada, T. Shimizu, H. Kameyama, T. Haneda, y R. Kikuchi, «Ni/CeO₂ catalysts with high CO₂ methanation activity and high CH₄ selectivity at low temperatures», *Int. J. Hydrog. Energy*, vol. 37, n.º 7, pp. 5527-5531, abr. 2012, doi: 10.1016/j.ijhydene.2011.12.122.
- [18] A. Trovarelli, *Catalysis By Ceria And Related Materials*. World Scientific, 2002.
- [19] I. Alessandri *et al.*, «Structural investigation of Ce₂Zr₂O₈ after redox treatments which lead to low temperature reduction», *Top. Catal.*, vol. 41, n.º 1, pp. 35-42, dic. 2006, doi: 10.1007/s11244-006-0092-8.
- [20] P. A. U. Aldana *et al.*, «Catalytic CO₂ valorization into CH₄ on Ni-based ceria-zirconia. Reaction mechanism by operando IR spectroscopy», *Catal. Today*, vol. 215, pp. 201-207, oct. 2013, doi: 10.1016/j.cattod.2013.02.019.
- [21] W. L. Vrijburg, J. W. A. van Helden, A. Parastaev, E. Groeneveld, E. A. Pidko, y E. J. M. Hensen, «Ceria–zirconia encapsulated Ni nanoparticles for CO₂ methanation», *Catal. Sci. Technol.*, vol. 9, n.º 18, pp. 5001-5010, sep. 2019, doi: 10.1039/C9CY01428D.
- [22] R.-P. Ye *et al.*, «High-performance of nanostructured Ni/CeO₂ catalyst on CO₂ methanation», *Appl. Catal. B Environ.*, vol. 268, p. 118474, jul. 2020, doi: 10.1016/j.apcatb.2019.118474.
- [23] I. Iglesias, A. Quindimil, F. Mariño, U. De-La-Torre, y J. R. González-Velasco, «Zr promotion effect in CO₂ methanation over ceria supported nickel catalysts», *Int. J. Hydrog. Energy*, vol. 44, n.º 3, pp. 1710-1719, ene. 2019, doi: 10.1016/j.ijhydene.2018.11.059.
- [24] Q. Pan, J. Peng, T. Sun, S. Wang, y S. Wang, «Insight into the reaction route of CO₂ methanation: Promotion effect of medium basic sites», *Catal. Commun.*, vol. 45, pp. 74-78, feb. 2014, doi: 10.1016/j.catcom.2013.10.034.
- [25] P. Frontera *et al.*, «The role of Gadolinia Doped Ceria support on the promotion of CO₂ methanation over Ni and Ni Fe catalysts», *Int. J. Hydrog. Energy*, vol. 42, n.º 43, pp. 26828-26842, oct. 2017, doi: 10.1016/j.ijhydene.2017.09.025.
- [26] L. Pastor-Pérez, E. L. Saché, C. Jones, S. Gu, H. Arellano-Garcia, y T. R. Reina, «Synthetic natural gas production from CO₂ over Ni-x/CeO₂-ZrO₂ (x = Fe, Co) catalysts: Influence of promoters and space velocity», *Catal. Today*, vol. 317, pp. 108-113, nov. 2018, doi: 10.1016/j.cattod.2017.11.035.
- [27] M. Yashima, «Crystal and electronic structures, structural disorder, phase transformation, and phase diagram of ceria-zirconia and ceria-based materials», en *Catalysis by Ceria and Related Materials*, en Catalytic Science Series, no. Volume 12, vol. Volume 12. IMPERIAL COLLEGE PRESS, 2012, pp. 1-45. doi: 10.1142/9781848169647_0001.
- [28] P. Fornasiero *et al.*, «Rh-Loaded CeO₂-ZrO₂ Solid-Solutions as Highly Efficient Oxygen Exchangers: Dependence of the Reduction Behavior and the Oxygen Storage Capacity on the Structural-Properties», *J. Catal.*, vol. 151, n.º 1, pp. 168-177, ene. 1995, doi: 10.1006/jcat.1995.1019.
- [29] G. Balducci, J. Kašpar, P. Fornasiero, M. Graziani, M. S. Islam, y J. Gale, «Computer Simulation Studies of Bulk Reduction and Oxygen Migration in CeO₂ –ZrO₂ Solid

- Solutions», *J. Phys. Chem. B - J PHYS CHEM B*, vol. 101, pp. 1750-1753, mar. 1997, doi: 10.1021/jp962530g.
- [30] P. Fornasiero *et al.*, «Rh-Loaded CeO₂-ZrO₂ Solid-Solutions as Highly Efficient Oxygen Exchangers: Dependence of the Reduction Behavior and the Oxygen Storage Capacity on the Structural-Properties», *J. Catal.*, vol. 151, n.º 1, Art. n.º 1, ene. 1995, doi: 10.1006/jcat.1995.1019.
- [31] J.-L. Cao, Y. Wang, T.-Y. Zhang, S.-H. Wu, y Z.-Y. Yuan, «Preparation, characterization and catalytic behavior of nanostructured mesoporous CuO/Ce_{0.8}Zr_{0.2}O₂ catalysts for low-temperature CO oxidation», *Appl. Catal. B Environ.*, vol. 78, n.º 1, pp. 120-128, ene. 2008, doi: 10.1016/j.apcatb.2007.09.007.
- [32] I. Dobrosz-Gómez, M. Á. Gómez-García, y J. M. Rynkowski, «CO oxidation over Au/CeO₂-ZrO₂ catalysts: The effect of the support composition of the au-support interaction», *Kinet. Catal.*, vol. 51, n.º 6, pp. 823-827, dic. 2010, doi: 10.1134/S0023158410060078.
- [33] F. C. Gennari, C. Neyertz, G. Meyer, P. Fornasiero, y M. Graziani, «Kinetics of hydrogen chemisorption on high surface area Pd/Ce_{0.8}Zr_{0.2}O₂», *J. Alloys Compd.*, vol. 404-406, pp. 317-322, dic. 2005, doi: 10.1016/j.jallcom.2004.10.096.
- [34] F. Gennari, C. Neyertz, G. Meyer, T. Montini, y P. Fornasiero, «Hydrogen adsorption kinetics on Pd/Ce_{0.8}Zr_{0.2}O₂», *Phys. Chem. Chem. Phys. PCCP*, vol. 8, pp. 2385-95, jun. 2006, doi: 10.1039/b603553a.
- [35] F. C. Gennari *et al.*, «Hydrogen interaction with Pd/Ce_{0.8}Zr_{0.2}O₂ nanocomposites prepared by microemulsion, coprecipitation and supercritical CO₂ treatment», *Appl. Catal. Gen.*, vol. 398, n.º 1, pp. 123-133, may 2011, doi: 10.1016/j.apcata.2011.03.022.
- [36] I. A. Carbajal-Ramos, J. Andrade-Gamboa, y F. C. Gennari, «Nanostructured Ce_{1-x}Zr_xO₂ solid solutions produced by mechanochemical processing», *Mater. Chem. Phys.*, vol. 137, n.º 3, pp. 1073-1080, ene. 2013, doi: 10.1016/j.matchemphys.2012.11.039.
- [37] P. Fornasiero *et al.*, «Effects of thermal pretreatment on the redox behaviour of Ce_{0.5}Zr_{0.5}O₂: isotopic and spectroscopic studies», *Phys. Chem. Chem. Phys.*, vol. 4, n.º 1, pp. 149-159, 2002, doi: 10.1039/B106765F.
- [38] M. Benito, J. L. Sanz, R. Isabel, R. Padilla, R. Arjona, y L. Daza, «Bio-ethanol steam reforming: Insights on the mechanism for hydrogen production», *J. Power Sources*, vol. 151, pp. 11-17, oct. 2005, doi: 10.1016/j.jpowsour.2005.02.046.
- [39] M. Thommes *et al.*, «Physisorption of gases, with special reference to the evaluation of surface area and pore size distribution (IUPAC Technical Report)», *Pure Appl. Chem.*, vol. 87, n.º 9-10, pp. 1051-1069, oct. 2015, doi: 10.1515/pac-2014-1117.
- [40] «Noble-Metal-Free Bimetallic Nanoparticle-Catalyzed Selective Hydrogen Generation from Hydrous Hydrazine for Chemical Hydrogen Storage | Journal of the American Chemical Society». <https://pubs.acs.org/doi/pdf/10.1021/ja208475y>.
- [41] «Subsolidus Phase Equilibria of the Fe-Ni-O System | SpringerLink». <https://link.springer.com/article/10.1007/s11663-008-9174-2>.

- [42] E. A. Owen, E. L. Yates, y A. H. Sully, «An X-ray investigation of pure iron-nickel alloys. Part 4: the variation of lattice-parameter with composition», *Proc. Phys. Soc.*, vol. 49, n.º 3, pp. 315-322, may 1937, doi: 10.1088/0959-5309/49/3/313.
- [43] J. Rouquerol *et al.*, «Recommendations for the characterization of porous solids (Technical Report)», *Pure Appl. Chem.*, vol. 66, n.º 8, pp. 1739-1758, 1994, doi: 10.1351/pac199466081739.
- [44] F. Basile *et al.*, «Ni-catalysts obtained from silicate intercalated HTlcs active in the catalytic partial oxidation of methane: Influence of the silicate content», *Catal. Today*, vol. 142, n.º 1, pp. 78-84, abr. 2009, doi: 10.1016/j.cattod.2009.01.013.
- [45] P. Lorenz, J. Finster, G. Wendt, J. V. Salyn, E. K. Žumadilov, y V. I. Nefedov, «Esca investigations of some NiO/SiO₂ and NiO—Al₂O₃/SiO₂ catalysts», *J. Electron Spectrosc. Relat. Phenom.*, vol. 16, n.º 3, pp. 267-276, ene. 1979, doi: 10.1016/0368-2048(79)80023-7.
- [46] P. Wu, J. Sun, M. Abbas, P. Wang, Y. Chen, y J. Chen, «Hydrophobic SiO₂ supported Fe-Ni bimetallic catalyst for the production of high-calorie synthetic natural gas», *Appl. Catal. Gen.*, vol. 590, p. 117302, ene. 2020, doi: 10.1016/j.apcata.2019.117302.
- [47] L. Torrente-Murciano, «The importance of particle-support interaction on particle size determination by gas chemisorption», *J. Nanoparticle Res.*, vol. 18, n.º 4, p. 87, mar. 2016, doi: 10.1007/s11051-016-3385-2.
- [48] Y. Li, B. Zhang, X. Tang, Y. Xu, y W. Shen, «Hydrogen production from methane decomposition over Ni/CeO₂ catalysts», *Catal. Commun.*, vol. 7, n.º 6, pp. 380-386, jun. 2006, doi: 10.1016/j.catcom.2005.12.002.
- [49] «Catalytic features of Ni supported on CeO₂–ZrO₂ solid solution in the steam reforming of glycerol for syngas production - RSC Advances (RSC Publishing)». <https://pubs.rsc.org/en/content/articlelanding/2014/RA/C4RA02886D>.
- [50] V. Perrichon, A. Laachir, G. Bergeret, R. Fréty, L. Tournayan, y O. Touret, «Reduction of cerias with different textures by hydrogen and their reoxidation by oxygen», *J Chem Soc Faraday Trans*, vol. 90, n.º 5, pp. 773-781, 1994, doi: 10.1039/FT9949000773.
- [51] H. S. C. Outokumpu, «Chemistry for windows», *Chem. React. Equilib. Softw. Extensive Thermochem. Database Version*, vol. 4, 1993.
- [52] Q. Pan, J. Peng, S. Wang, y S. Wang, «In situ FTIR spectroscopic study of the CO₂ methanation mechanism on Ni/Ce_{0.5}Zr_{0.5}O₂», *Catal. Sci. Technol.*, vol. 4, n.º 2, pp. 502-509, ene. 2014, doi: 10.1039/C3CY00868A.

Capítulo 4

Estudio de la actividad catalítica de catalizadores mediante la reutilización de CO₂ para la producción de metano

En este capítulo se presentarán los estudios relacionados con el desempeño de los catalizadores NxFy/CZ(S) y los NxFy/CZ(S)-SNP para la conversión de CO₂ a CH₄. Estos estudios se llevaron a cabo en un rango de temperaturas entre 150 °C y 400 °C. Es importante remarcar que todos los catalizadores fueron activados usando diversos protocolos de reducción. En una primera parte, se muestran los estudios de actividad para los catalizadores impregnados. En una segunda parte, se estudió la actividad catalítica en los catalizadores sintetizados mediante el método SNP. En el caso de los catalizadores con mayor actividad, se analizó la estabilidad luego de tiempos prolongados de uso.

4.1. Análisis termodinámico de la reacción de metanación de CO₂

Tal como se detalla en la sección 2.8, se realizaron cálculos termodinámicos de equilibrio para la reacción de metanación de CO₂ empleando una relación H₂:CO₂ igual a la estequiométrica 4:1, a temperaturas entre 0 y 450 °C, y valores de presión de 1, 10 y 100 atm. Con el propósito de obtener los valores de equilibrio de las diferentes especies presentes en el sistema en estudio como función de la temperatura y la presión en condiciones similares a las de las mediciones experimentales, los cálculos se hicieron empleando He como diluyente. La figura 4.1 muestra la variación de la fracción molar de cada gas presente en el sistema con la temperatura para 1 atm de presión total.

Se observa que las fracciones molares de los productos H₂O y CH₄ tienen el máximo valor desde baja temperatura hasta los 250 °C. A temperaturas mayores, se observa una progresiva disminución en la fracción molar de productos y un aumento de la fracción molar de los reactivos H₂ y CO₂. Es decir, comienza a ser posible la reacción inversa de la metanación de CO₂. Este comportamiento pone en evidencia la naturaleza exotérmica de la reacción, ya que un aumento de la temperatura no favorece la formación de los productos.

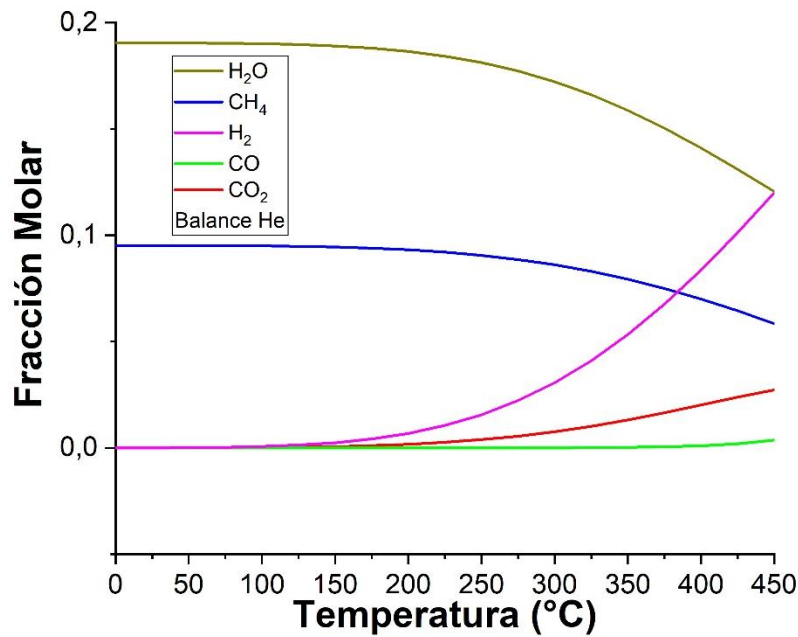


Figura 4.1: Fracción molar de gas presente en la muestra a 1 atm. Balance de He.

A partir de los valores calculados de las fracciones molares, se estimaron los valores de conversión de CO₂ y de selectividad a CH₄ en función de la temperatura para distintas presiones. Las curvas resultantes se pueden ver en las figuras 4.2 A y B.

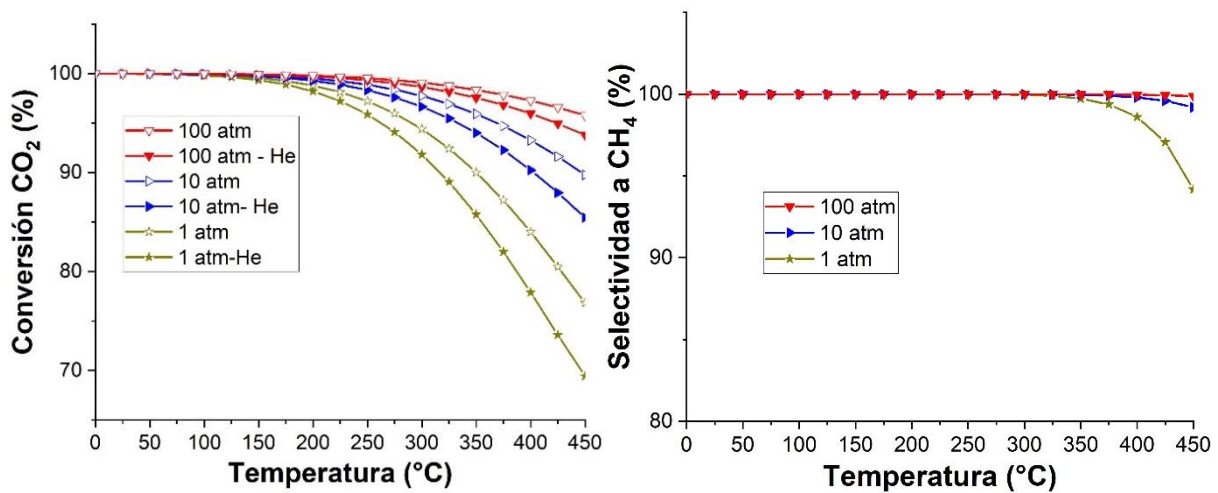


Figura 4.2: A) Conversión de CO₂ teórica y B) Selectividad a CH₄ teórica

De la Figura 4.2 hay dos aspectos a destacar. Por un lado, el agregado de un diluyente conlleva una disminución en la conversión de CO₂ a cualquier temperatura y presión analizada. Por otro lado, se observa que con o sin diluyente, al aumentar la presión, aumenta la conversión de CO₂ y la selectividad a CH₄. Esto se debe a que la metanación es una reacción que transcurre con reducción de volumen. De las estimaciones termodinámicas se puede concluir que para obtener una alta conversión de CO₂ y alta selectividad a CH₄ se

requiere un catalizador que promueva la reacción a baja temperatura (<400 °C), y que la reacción se beneficiará con el aumento de la presión (> 1 atm).

4.2. Actividad catalítica de los catalizadores sintetizados mediante impregnación

4.2.1. Comportamiento de los catalizadores luego de la pre-reducción en flujo de H₂ (5%) en Ar

Se analizó el comportamiento catalítico de los catalizadores luego de haber sido sometidos a un proceso de activación que consiste en la reducción empleando un flujo de H₂ (5%) en Ar hasta 600 °C. Para dicho estudio, los catalizadores fueron calentados a temperaturas entre los 150 °C y los 400 °C en flujo de mezcla gaseosa reactiva, tomando mediciones cada intervalo de 50 °C durante 1 hora. La velocidad espacial (volumen del reactor en función del caudal de alimentación) fue de 10000 h⁻¹ y el flujo total de gas, de 50 mL/min. La mezcla gaseosa reactiva presentaba la siguiente composición: 4 mL/min de CO₂, 16 mL/min de H₂ y 30 mL/min de He. Los resultados de conversión de CO₂ en función de la temperatura se muestran en la Figura 4.3 A y B.

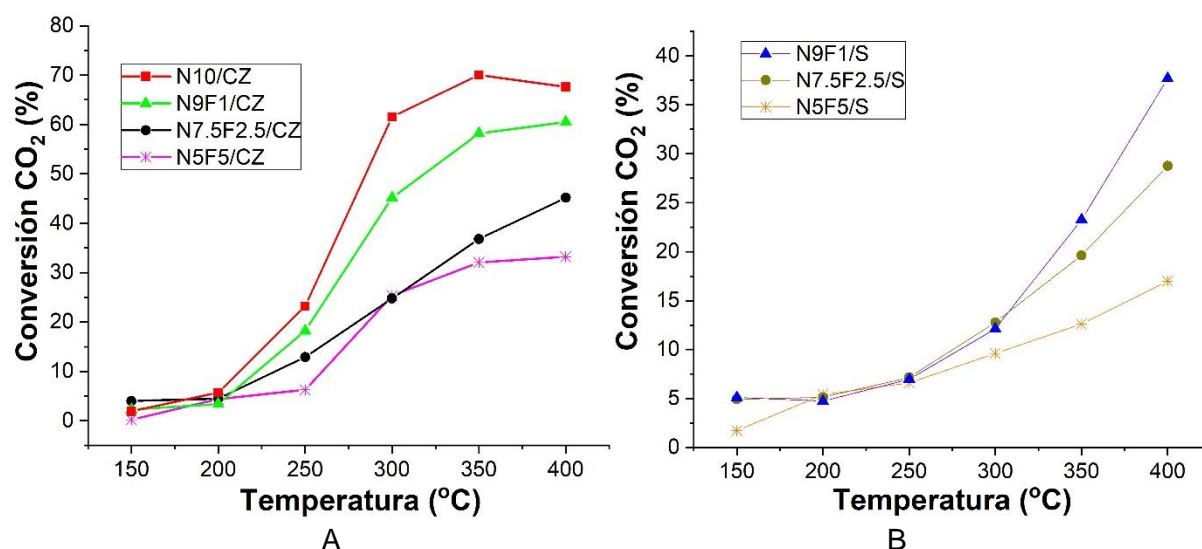


Figura 4.3: A) Conversión correspondiente a los catalizadores Nx/Fy/CZ y B) conversión de CO₂ para los catalizadores Nx/Fy/S.

Se observa que la conversión de CO₂ aumenta a medida que aumenta la temperatura. La excepción a este comportamiento es el catalizador N10/CZ, que presenta un máximo de conversión de ~68 % a una temperatura de 350 °C. En el caso de los catalizadores bimetálicos, el valor máximo de conversión fue del 60 % a una temperatura de 400 °C para el catalizador N9F1/CZ. El comportamiento de los catalizadores bimetálicos soportados sobre S es análogo al de los soportados sobre CZ. Sin embargo, se destaca que para cada

composición metálica la conversión alcanzada es mayor para el soporte CZ respecto del S. Estos resultados permiten establecer que la mayor actividad se da en el catalizador N10/CZ seguido por los catalizadores bimetálicos en orden decreciente de Ni > N9F1/CZ (S) > N7.5F2.5/CZ (S) > N5F5/CZ (S). Es decir, la conversión de CO₂ aumenta a medida que disminuye la concentración de Fe agregada al catalizador.

En la Figura 4.4 se presenta la selectividad a CH₄ para los catalizadores NxFy/CZ y NxFy/S. Para NxFy/CZ, la selectividad se incrementa con el aumento de la cantidad de Ni. Más aún, en el caso de los catalizadores N9F1/CZ y N10/CZ, a partir de los 300 °C la selectividad a CH₄ fue del 100%.

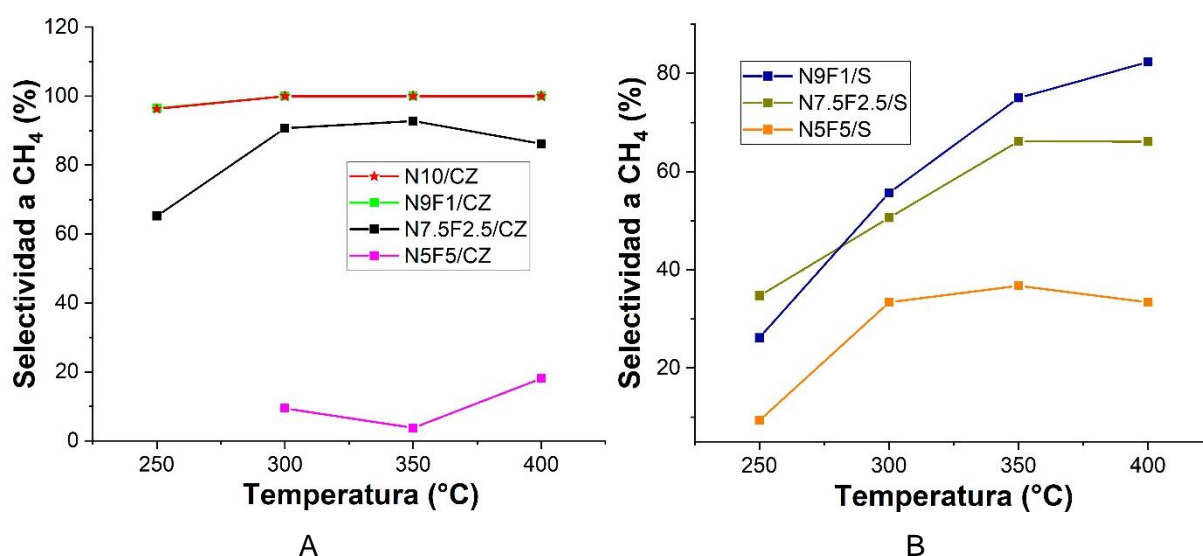


Figura 4.4: A) Selectividad a CH₄ para los catalizadores NxFy/CZ y B) Selectividad a CH₄ para los catalizadores NxFy/S.

Este mismo comportamiento se observó en los catalizadores soportados sobre S. Es decir, a medida que aumenta la cantidad de Fe, la selectividad a CH₄ disminuye. En todos los catalizadores NxFy/S se detectaron concentraciones de CO y de C₂H₆ como subproducto, aunque con selectividades bajas.

De los experimentos mostrados anteriormente, se pudo concluir que el catalizador con mejor conversión de CO₂ y selectividad a CH₄ a la más baja temperatura, corresponde al N10/CZ.

Comparativamente, los catalizadores NxFy/S presentan peores parámetros de actividad catalítica que los NxFy/CZ. Si bien los catalizadores que emplean SiO₂ como soporte poseen una mayor área superficial, la menor disponibilidad de sitios de basicidad moderada y la interacción fuerte entre el NiO y el SiO₂ que promueven la formación de silicatos de Ni, actúan en detrimento de la adsorción de CO₂ y de la disociación del H₂, respectivamente. Estos factores, provocan una disminución en la actividad catalítica. Los valores de conversión de

CO₂ y de selectividad a CH₄ obtenidos, permiten demostrar, que el soporte presenta un rol sumamente importante en la activación de los sitios metálicos y las especies adsorbidas durante la reacción de metanación de CO₂.

Con el fin de poder analizar la relación entre las propiedades catalíticas y los sitios activos presentes en los metales, se realizaron cálculos de la frecuencia de recambio (*turnover frequency*, TOF). Dado que la hidrogenación del CO₂ es altamente exotérmica, una temperatura de operación menor debería ser beneficiosa. Sin embargo, esta temperatura menor, es cinéticamente limitante, dado que los catalizadores enfrentan mayores restricciones para superar la barrera de activación de la reacción.

En la tabla 4.1 se presentan los valores correspondientes a la conversión de CO₂ y a la TOF calculados mediante la ecuación 2.14. Para el cálculo de TOF fue necesario tener en cuenta los valores correspondientes a la dispersión metálica y al área superficial metálica presentados en la Sección 3.5.6 del Capítulo 3.

Tabla 4.1. Valores de actividad catalítica obtenidos

Catalizador	Temperatura (°C)				Referencias
	300 °C		350 °C		
	X _{CO₂} (%)	TOF (s ⁻¹)	X _{CO₂} (%)	TOF (s ⁻¹)	
N7.5F2.5/CZ	24,8	0,050	36,8	0,110	Este trabajo
N9F1/CZ	45,2	0,228	58,2	0,294	Este trabajo
N10/CZ	61,5	1,090	68,0	1,240	Este trabajo
N7.5F2.5/S	12,7	0,039	19,6	0,060	Este trabajo
N9F1/S	12,1	0,268	23,3	0,514	Este trabajo
Ni-S			35	0,076	[1]
Ni-CZ _{sol-gel}			79,7	0,429	[1]
Ni-CZ _{imp}			59,8	0,313	[1]

Los valores de TOF calculados reflejan un aumento de la actividad intrínseca de los sitios activos de los catalizadores con Ni, en comparación con aquellos que contenían Ni_{1-x}Fe_x. Los catalizadores más activos fueron en orden decreciente N10/CZ, seguidos de N9F1/CZ, N7.5F2.5/CZ y N5F5/CZ. El valor de TOF obtenido a 350 °C para el catalizador N10/CZ fue superior al valor informado en la literatura para el catalizador N10/CZ preparado por el método sol-gel [1]. A la vez, es importante remarcar que los valores de conversión de CO₂ para estos casos, no se correlaciona con la superficie metálica activa presente en cada uno de los catalizadores (Tabla 5 del capítulo 3, sección 3.4.5).

Resultados previos muestran que el agregado de Fe a Ni genera un aumento de la actividad catalítica del catalizador debido a la posible formación de una aleación [2]. Los valores observados para estos catalizadores depositados sobre Al_2O_3 con fase metálica 10 % p/p (7,5 % p/p de Ni y 2,5 %p/p de Fe) presentaron mayor conversión a CO_2 (~22%) que los catalizadores con Ni 10% p/p (~11%). Comparando estos antecedentes con los valores obtenidos para los catalizadores de la presente tesis, el desempeño de los catalizadores bimetálicos en función del contenido de Fe observado en este estudio difiere del esperado. Los mejores resultados fueron obtenidos para el catalizador monometálico N10/CZ.

4.2.1.1. Efecto de la carga metálica agregada al catalizador

Para establecer si la carga metálica de Ni era la óptima en cuanto a actividad catalítica, se estudió el efecto de variar la cantidad de carga metálica Níquel en los catalizadores Nx/CZ. Los resultados obtenidos se muestran en la figura 4.5

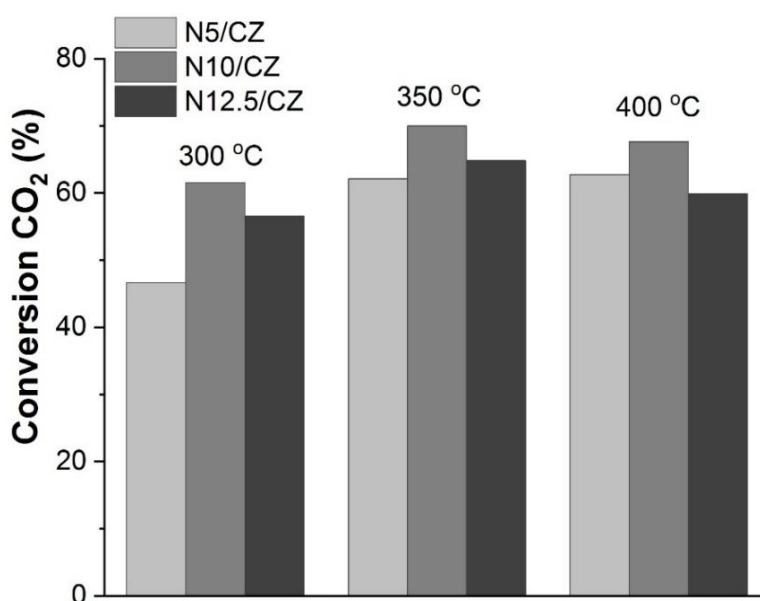


Figura 4.5: Conversión de CO_2 para los catalizadores Nx/CZ.

El aumento de la carga de Ni desde 5 % p/p (N5/CZ) hasta un valor de 12.5 % p/p (N12.5/CZ) no produce un aumento progresivo de la conversión de CO_2 , observándose el máximo de conversión para un 10% p/p de Ni (N10/CZ). A la vez, se observó que el catalizador N5/CZ fue el que presentó menor conversión de los tres catalizadores evaluados. Todos estos catalizadores presentaron una selectividad a CH_4 de 100%.

4.2.2. Estabilidad de los catalizadores luego de horas de operación

Los ensayos en un tiempo prolongado de operación se realizaron sobre dos catalizadores específicos: N10/CZ y N7.5F2.5/CZ. El N10/CZ se seleccionó por ser el catalizador que presenta mayor conversión de CO₂. En el caso del catalizador N7.5F2.5/CZ se buscó analizar la estabilidad de uno de los catalizadores donde hay evidencia de formación de una aleación entre Ni y Fe.

Se realizó el mismo protocolo de pre-tratamiento (H₂ 5% en Ar) y se emplearon iguales condiciones de flujo de gases que en las pruebas realizadas anteriormente. Es decir, la velocidad espacial fue de 10000 h⁻¹, con un flujo de gases de 4 mL/min de CO₂, 16 mL/min de H₂ y 30 mL/min de He. La reacción catalítica fue evaluada para tiempos largos de operación (30 / 96 horas) a 350 °C. Estas pruebas de estabilidad se muestran en la figura 4.6.

Se pudo observar que el catalizador N10/CZ presentó una conversión de CO₂ estable en el tiempo, con valores aproximados de 68%. La conversión de CO₂ para el catalizador N7.5F2.5/CZ fue ~37 % durante toda la medición. La selectividad a CH₄ fue del orden del 100 %, a lo largo de todo el tiempo de operación, para ambos catalizadores.

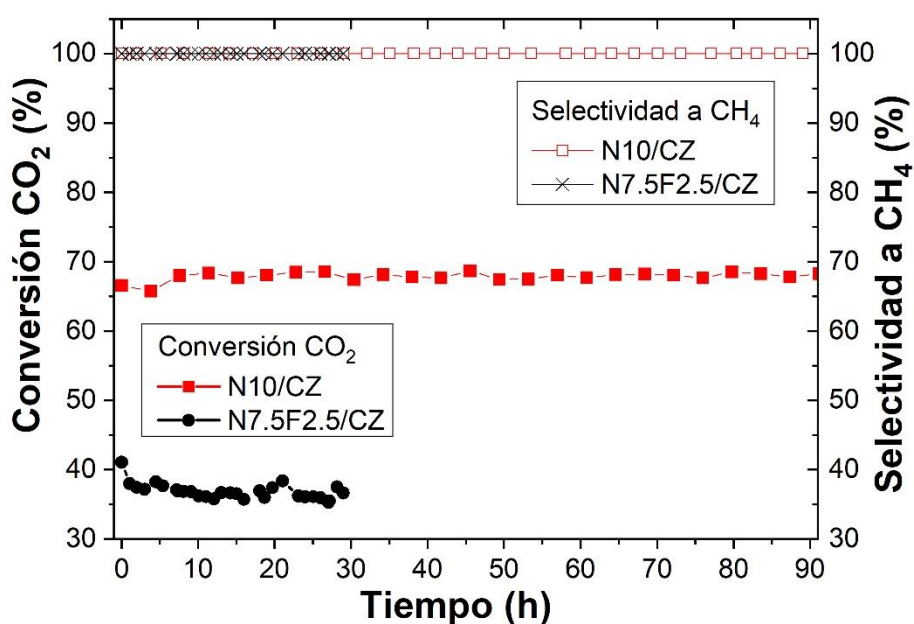


Figura 4.6: Gráfico de estabilidad para la reacción de metanación de CO₂ sobre los catalizadores N10/CZ y N7.5F2.5/CZ.

Para determinar la posible presencia de depósitos de carbono o la posible decoración o sinterizado del Ni, se analizó la microestructura del catalizador N10/CZ luego de 96 horas de operación. En la figura 4.7 se presentan los análisis y observaciones realizados mediante TEM.

El patrón de difracción de electrones (figura 4.7 A) mostró la presencia de anillos correspondientes al sustrato CZ, con reflexiones adicionales que se indexaron y están asociadas a nanopartículas de Ni FCC. La simulación de los anillos correspondientes al Ni se graficaron en la Figura 4.7 A. con color rojo. En amarillo se indicó la intensidad relativa de los picos correspondientes a los planos cristalográficos del Ni. Se pudo observar que las reflexiones más intensas por fuera de los anillos de CZ corresponden a los anillos de Ni FCC.

Seleccionando una de estas reflexiones y realizando una imagen de campo oscuro fue posible identificar nanopartículas correspondientes al Ni (figura 4.7 B). Estas nanopartículas presentaron tamaños entre 30 nm y 50 nm. Simultáneamente, se pudieron observar cristalitas correspondientes al sustrato CZ.

Estas muestras con nanopartículas de Ni se analizaron mediante HRTEM (figura 4.7 C). La superficie de la partícula de Níquel está limpia y no presenta ningún tipo de depósito carbonoso. Incluso se pudo distinguir el plano correspondiente al Ni (111) y confirmar la composición química de las mismas mediante EDXS.

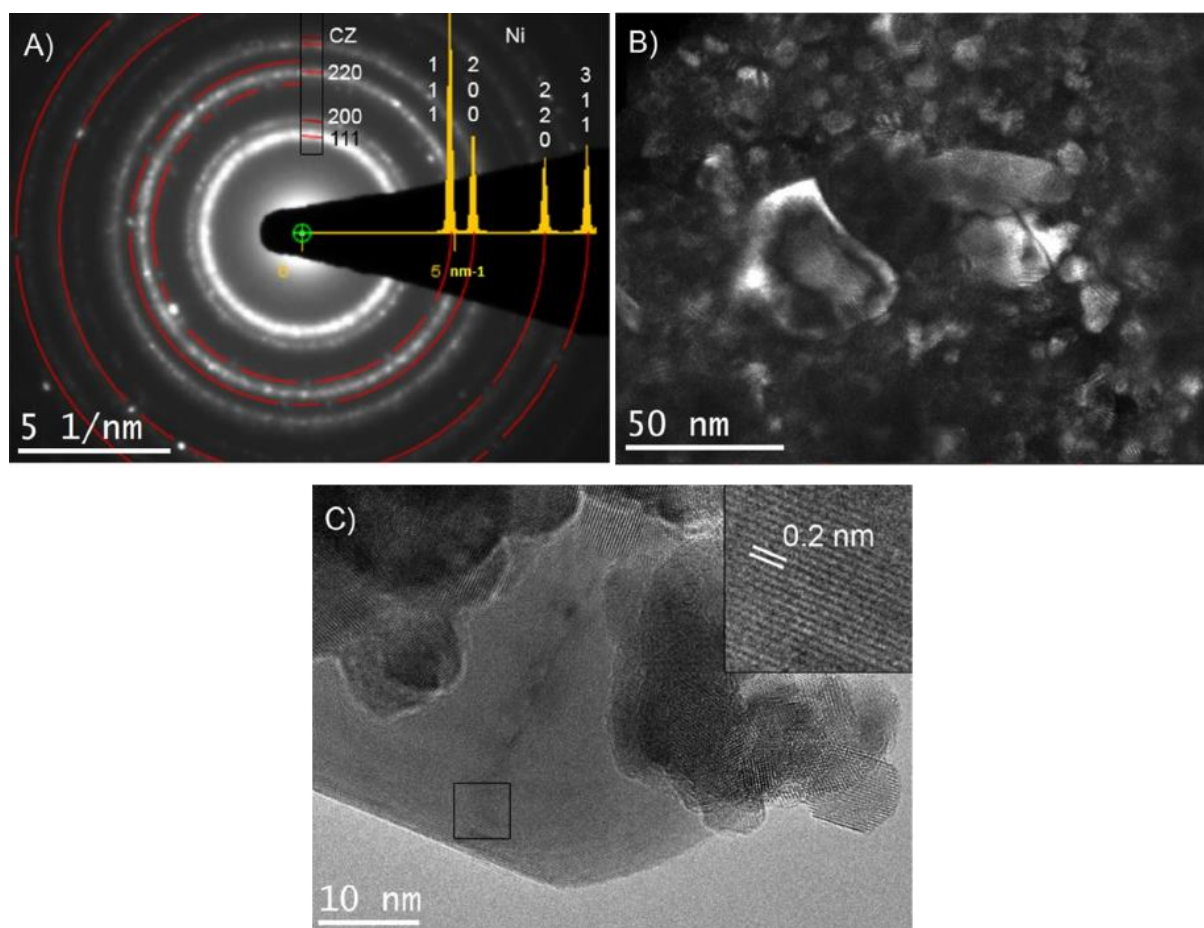


Figura 4.7: A) Patrón de difracción de electrones para el catalizador N10/CZ. B) Figura de campo oscuro donde se pueden observar dos nanopartículas correspondientes al Ni FCC. C)

Figura de HRTEM correspondiente a la zona donde se encontraban las nanopartículas de Ni. En el recuadro superior derecho, se puede ver el plano (111) correspondiente al Ni FCC.

En la figura 4.8 se muestra una figura de campo claro donde puede apreciarse con claridad la presencia de nanopartículas de Ni. Se determinó que el tamaño promedio de estas partículas es de 40 nm (figura 4.8). Se pudo corroborar que las nanopartículas metálicas luego de la medición presentaron un tamaño promedio más grande que las nanopartículas de Ni, luego del proceso de reducción a 600 °C (24 ± 7 nm).

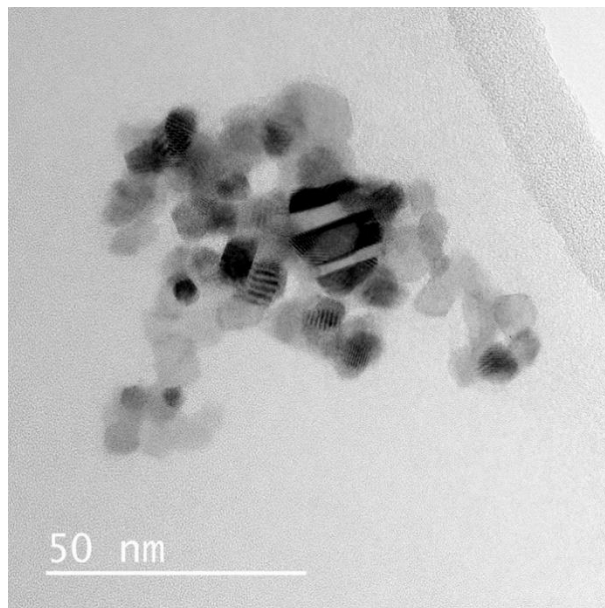


Figura 4.8: Microscopía de transmisión correspondiente al catalizador N10/CZ luego del proceso de reducción a 600 °C.

A partir de los difractogramas de las muestras antes y después del test de estabilidad (Figura 4.9) se midieron los tamaños de cristalita a partir del ancho del pico (111) mediante la fórmula de Scherrer. Los valores obtenidos son aproximadamente 17 nm y 24 nm, respectivamente.

Si bien se observa un leve aumento en el tamaño de la cristalita de Ni, no se pudo constatar que esta variación presentara una influencia clara en la actividad catalítica del catalizador N10/CZ. De hecho, se observó que el catalizador N10/CZ presenta una excelente estabilidad a tiempos largos de operación (96 horas).

A partir de los estudios de XRPD y de TEM, se pudo establecer que el buen desempeño del catalizador N10/CZ se debe a dos factores: a la resistencia del Ni al sinterizado y a la ausencia total de residuos carbonosos.

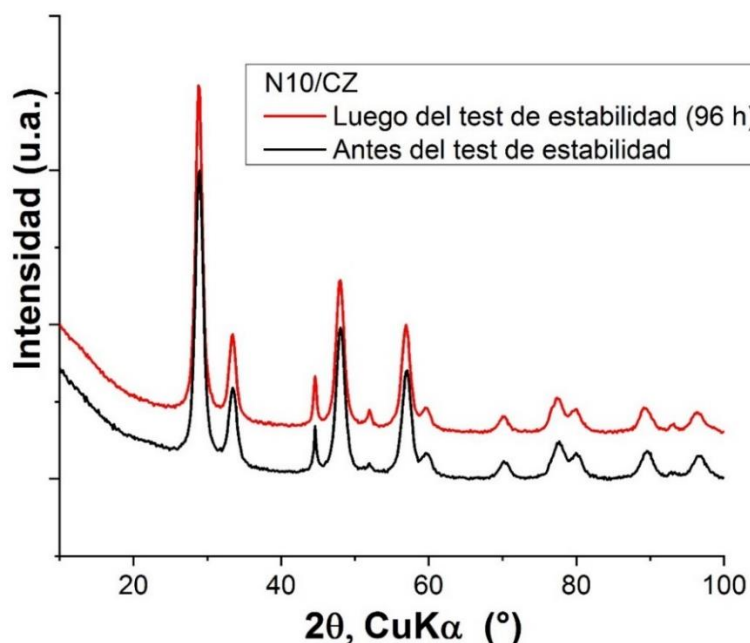


Figura 4.9: Patrones de XRPD correspondientes al catalizador N10/CZ luego del test de estabilidad (rojo) y antes del test de estabilidad (negro).

4.2.3. Consideraciones generales de los catalizadores teniendo en cuenta las caracterizaciones realizadas en el capítulo 3

Los catalizadores bimetalicos Ni-Fe soportados sobre CZ o S se prepararon usando el mismo protocolo de impregnación y los mismos reactivos. La única diferencia entre ellos radicó en la naturaleza del soporte.

En términos de la dispersión metálica, es importante remarcar que los catalizadores $NxFy/CZ$ y $NxFy/S$ presentaron una dispersión similar, con valores que variaron entre 0,7% y 4%. Los catalizadores N7.5F2.5 fueron los que presentaron mayores valores de dispersión metálica. Se pudo observar que esta diferencia de valores obtenidos de dispersión metálica no contribuye apreciablemente a los valores de actividad catalítica ni a los valores de TOF calculados.

La diferencia de valores obtenidos para la conversión y la selectividad se pudieron atribuir a factores tales como la naturaleza del soporte; y a la diferente interacción entre las nanopartículas metálicas y la superficie del soporte. La influencia del soporte se ve claramente en el análisis de la reducibilidad y de la basicidad de los catalizadores (capítulo 3, sección 3.4.7 y sección 3.4.8).

La reducibilidad de los catalizadores $NxFy/CZ$ comenzó a menores temperaturas (~90-100 °C), en comparación con la reducibilidad correspondiente a los catalizadores $NxFy/S$ (~300 °C). Los catalizadores $NxFy/CZ$ presentaron una primera zona de reducción hasta los 300 °C.

En esta zona de temperatura ocurre el proceso de reducción de la superficie del soporte CZ, así como la formación de vacancias de oxígeno y de la solución sólida Ni-Ce-O [3]. Este mismo comportamiento se pudo observar al comparar el catalizador Ni-CeO₂ sintetizado por sol-gel [4], con los catalizadores Ni/CZ sintetizados por impregnación. Estos resultados permitieron inferir que en los catalizadores impregnados NxFy/CZ, la incorporación de Zr⁴⁺ juega un rol importante, tanto en la formación de la solución sólida Ni-Ce-O como en la generación de vacancias de oxígeno. Estos factores favorecen la activación superficial de las nanopartículas metálicas permitiendo obtener valores más altos para hidrogenación catalítica de CO₂ [1], [5]–[8]. Por el contrario, la naturaleza no reducible del SiO₂ y la evidencia de la formación de un silicato de níquel, restringen los mecanismos para la reacción de metanación.

Otro aspecto que influye sustancialmente en los resultados de la actividad catalítica es la reducción de las especies NiO y Ni-Fe-O. En las curvas de TPR se pudo observar que la adición del Fe llevó a un corrimiento a mayores temperaturas del pico de reducción correspondiente al NiO en los catalizadores NxFy/CZ respecto del catalizador N10/CZ, mostrando la dificultad para reducir las especies Fe-O. Esto se pudo corroborar comparando los valores teóricos y experimentales de consumo de H₂ (Tablas 7 y 8 del capítulo 3). Se observó que a medida que aumenta la cantidad de Fe, los valores de consumo de H₂ presentaron mayores diferencias en comparación con las estimaciones de consumo teóricos.

Estudios anteriores han demostrado que la formación de una aleación Ni₃Fe soportada sobre Al₂O₃ conllevó un corrimiento del pico de reducción a menores temperaturas en comparación con los catalizadores de Ni soportados sobre el mismo soporte [9]. Sin embargo, en el catalizador N7.5F2.5/CZ sintetizado en la presente tesis, la formación de la aleación si bien promovió el aumento de la dispersión metálica, no favoreció un aumento en la actividad catalítica ni promovió la reducción. Se pudo establecer que en los catalizadores NxFy/CZ, a medida que aumenta el contenido de Fe, disminuye la habilidad de las muestras para formar la solución sólida Ni-Ce-O. Esto último termina produciendo una disminución en la formación de vacancias en la superficie del soporte. De hecho, tal como se observó anteriormente, un aumento en el contenido de Fe produjo una disminución de la conversión de CO₂ y de la selectividad a metano, a la vez que aumentó la formación de CO. Considerando que las especies Fe son más activas en la metanación de CO_x que los óxidos de hierro, la formación de CO puede atribuirse a la “*reverse water gas shift reaction*” catalizada por especies Fe-O.

Los estudios de basicidad se llevaron a cabo realizando ensayos de desorción de CO₂ a temperatura programada (TPD-CO₂). Estos estudios pudieron mostrar la presencia de CO₂ adsorbido en sitios de basicidad moderada en los catalizadores NxFy/CZ. Este CO₂ adsorbido es esencial para la reacción de metanación de CO₂. De estos estudios se pudo establecer que el aumento en la cantidad de Fe conlleva un aumento en la energía de unión de los sitios básicos moderados. Esto sugiere que el Fe³⁺ no se encuentra totalmente reducido [10] (Ver

Figura 3.35). Como se pudo apreciar, si bien el Fe genera efectos contrarios en términos de la actividad catalítica, podría generar un aumento de los sitios básicos de adsorción de CO₂ que intervienen en la reacción de metanación [1, 11, 12].

En particular, los carbonatos monodentados (interacción moderada) se forman en sitios de oxígeno adyacentes a Ce³⁺ y Ce⁴⁺. Estos sitios tienen diferente reactividad, siendo los carbonatos monodentados, aquellos que presentan mayor capacidad para hidrogenarse y generar metano [12]. En ese sentido, la mayor cantidad de Ni en el catalizador N10/CZ comparado con los NxFy/CZ, favorece su incorporación dentro de la estructura Ni-Ce-O, promoviendo la generación de vacancias de oxígeno y de Ce³⁺ [13]. Es muy probable que el aumento en la actividad del N10/CZ se deba a un aumento en la densidad de carbonatos monodentados asociados con la formación de Ce³⁺. A la vez, es posible que la menor energía de unión de estos carbonatos, favorezcan el aumento en la hidrogenación del CO₂.

La reacción de metanación requiere que los sitios de basicidad moderada, se encuentren localizados cerca de los sitios activos de Ni (Ni_{1-x}Fe_x). De esta forma, los sitios metálicos activos podrían proporcionar H* [10]. Esto permite afirmar que, la densidad de carbonatos, la fuerza de unión de las especies de CO₂ adsorbidas y la proximidad con las nanopartículas metálicas son factores clave a la hora de promover un aumento en la efectividad de la reacción de metanación.

Estas conclusiones se encuentran respaldadas por estudios previos realizados por otros autores [14]. Los ensayos mostrados en esta tesis permitieron revelar que la permanencia de especies oxidadas de hierro conlleva a una menor interacción entre los sitios metálicos y las especies intermediarias involucradas en la metanación. Otros estudios permitieron ver que en los catalizadores N10/CZ análogos (sintetizados por sol-gel), la presencia de sitios básicos moderados favorece la formación de carbonatos monodentados y por consiguiente, la reacción de metanación [11].

Se puede decir que el CO₂ adsorbido sobre los sitios básicos de la superficie del catalizador se combina con el H_{ads} dando lugar a la formación de especies carbonatadas intermedias. Estas especies luego se hidrogenan para generar metano. En este escenario es claro que la presencia de especies oxidadas Fe-O así como de la aleación Ni_{1-x}Fe_x, disminuyen la disponibilidad de sitios de adsorción de CO₂ en la superficie del catalizador. Se pudo mostrar que la presencia de estos óxidos de hierro disminuye el contacto disponible entre el H adsorbido y los carbonatos monodentados, dando lugar a la progresiva disminución de la actividad de los catalizadores NxFy/CZ a medida que se aumenta la cantidad de Fe. Esto permite justificar porque el catalizador N10/CZ presenta mayor actividad catalítica que los catalizadores NxFy/CZ.

En cambio, en el análisis de TPD-CO₂ correspondiente a los catalizadores NxFy/S, sólo se pudieron detectar sitios de basicidad fuerte. Estos sitios no intervienen en la reacción de metanación a la temperatura evaluada [15].

En resumen, tanto la ausencia de sitios de basicidad moderados como la formación de una fase de silicato de níquel son los responsables de la baja conversión de CO₂ y selectividad a metano obtenida por los catalizadores NxFy/S.

4.2.4. Comportamiento de los catalizadores luego de la pre-reducción en condiciones severas (H₂ puro)

Se buscó explorar la posibilidad de pre-tratar a los catalizadores bajo condiciones más severas de reducción para favorecer la reducción de los compuestos Fe-O remanentes en los catalizadores NxFy/CZ. Para ello, se evaluó la conversión de CO₂ y la selectividad a CH₄ de los diferentes catalizadores luego de una reducción severa en H₂ puro (figuras 4.10 y 4.11). Las condiciones de temperatura y flujo de la mezcla gaseosa reactiva son análogas a las empleadas previamente (Sección 4.2.1). Para N10CZ y N5F5CZ se puede notar que no hay un efecto beneficioso en la conversión de CO₂ y la selectividad a CH₄ luego de la reducción en condiciones severas. En cambio, se observó que el catalizador N7.5F2.5/CZ muestra un notable aumento de la conversión de CO₂ y de la selectividad a CH₄. Sin embargo, esta mejora en la actividad no alcanza los valores obtenidos para el catalizador N10CZ.

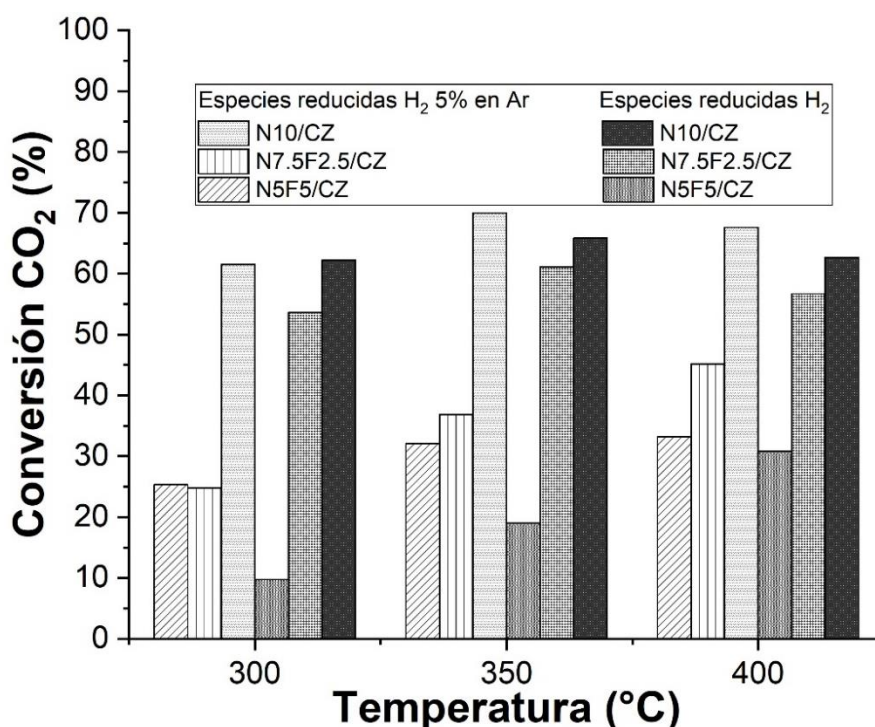


Figura 4.10: Conversión de CO₂ de los catalizadores NxFy/CZ sometidos a distintas temperaturas y condiciones de reducción.

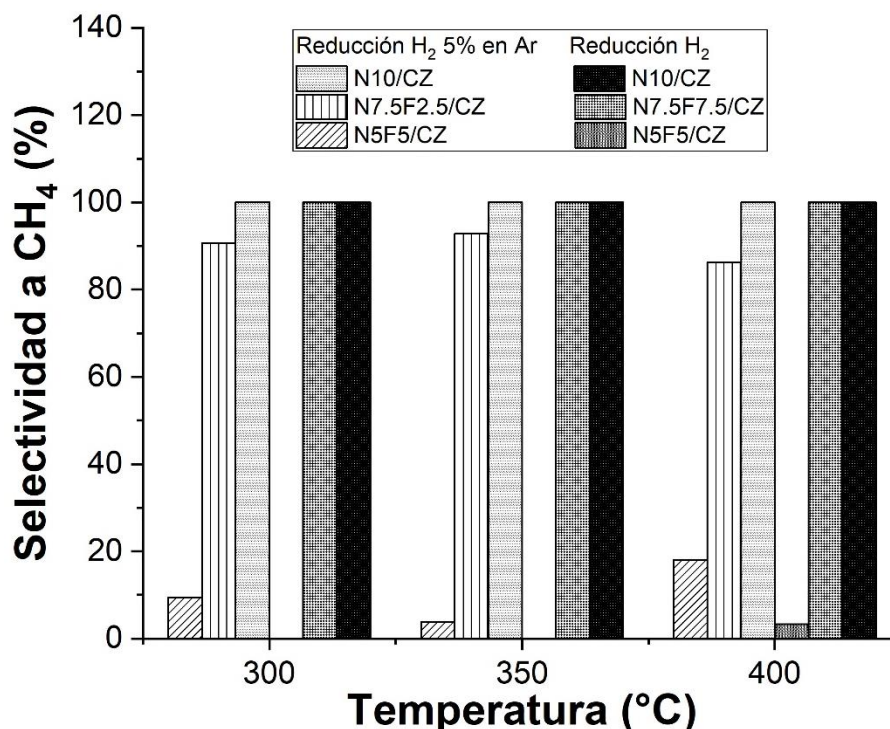


Figura 4.11: Selectividad a CH₄ de los catalizadores NxFy/CZ sometidos a distintas temperaturas y condiciones de reducción.

Aunque la modificación de las condiciones de reducción conlleva modificaciones en la dispersión metálica, en las propiedades de la superficie, y en la interacción entre los metales y la superficie, la mejora en términos de la actividad catalítica confirma la efectiva reducción de las especies Fe-O. Además, los valores obtenidos para los catalizadores N5F5/CZ y N10/CZ con este pre-tratamiento no difieren significativamente de los valores obtenidos mediante el pre-tratamiento con H₂/Ar, sugiriendo que dichos cambios superficiales/microestructurales no son significativos.

4.3. Estudios de parámetros de actividad correspondiente a los catalizadores sintetizados mediante el método SNP

En el capítulo anterior hemos presentado la síntesis de nanopartículas de Ni o NxFy previamente a su dispersión sobre el soporte. Es de esperar que en este caso la reducción de los compuestos de Fe-O sea más efectiva y que estas nanopartículas interactúen en forma diferente con el soporte, afectando en ambos casos la actividad catalítica. En forma similar al estudio previamente realizado con los catalizadores NxFy/CZ (ver figura 4.3 y 4.4), se determinó la actividad catalítica correspondiente a los catalizadores sintetizados mediante el

método SNP. Para ello el protocolo de pre-tratamiento utilizado fue el correspondiente a condiciones de flujo de H₂ (5%) /Ar con una rampa de 5°C/min hasta 600 °C.

Los valores obtenidos para la conversión de CO₂ y la selectividad a CH₄ se pueden apreciar en la figura 4.12, respectivamente. El comportamiento general muestra un aumento de la conversión con la temperatura, mientras que la selectividad a CH₄ es alta para el catalizador con Ni.

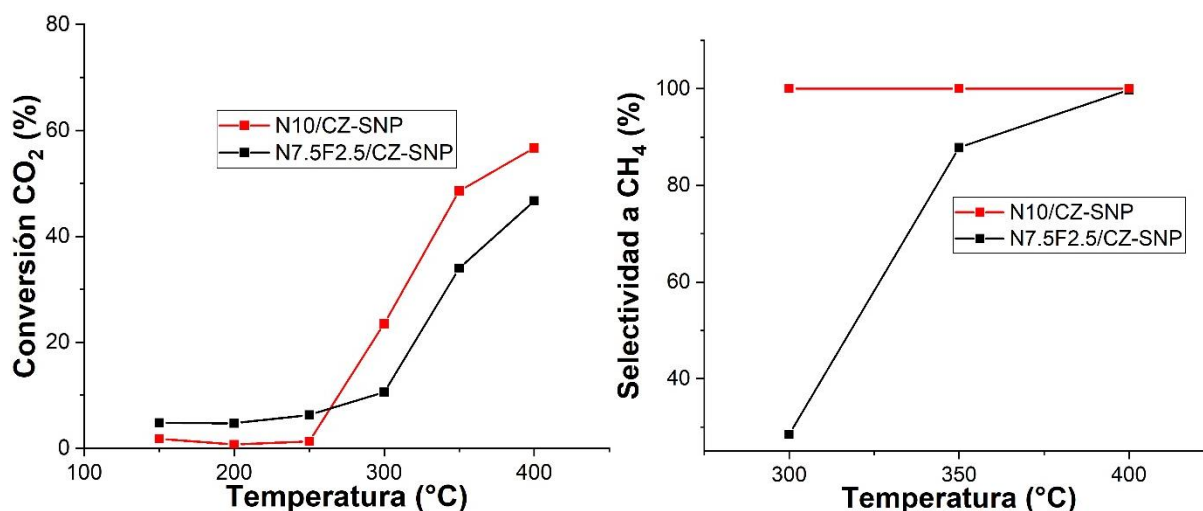


Figura 4.12: Conversión de CO₂ y Selectividad a CH₄ correspondiente a los catalizadores sintetizados mediante el método SNP.

Como se observa, los valores obtenidos para la conversión de CO₂ empleando los catalizadores sintetizados mediante el método SNP, resultaron ser sustancialmente menores a los valores obtenidos de conversión para los catalizadores impregnados (~55% para el N10/CZ-SNP y ~48% para el N7.5F2.5/CZ-SNP a 400°C en comparación con los valores obtenidos de 68 % para el N10/CZ, tabla 4.1). Estos resultados se dan, a pesar de que los catalizadores SNP presentan nanopartículas de tamaño pequeño (2-6 nm) con una composición química cercana a los valores nominales en cada partícula (ver capítulo 3, sección 3.5.4.). Con estos resultados se puede concluir que la presencia de una aleación de Ni-Fe en el catalizador N7.5F2.5/CZ-SNP, no mejora los parámetros de actividad en comparación con el catalizador monometálico de Ni, N10/CZ-SNP. La evidencia sugiere que el efecto preponderante sobre la actividad puede ser la diferente interacción de las nanopartículas de NxFy con CZ más que la composición y/o tamaño de las mismas. En este último caso, es factible que la presencia de la aleación disminuya la posible interacción entre los carbonatos y el hidrógeno adsorbido sobre la superficie metálica de N o NxFy.

Los difractogramas para los catalizadores luego de la metanación se muestran en la figura 4.13. En la misma se pueden apreciar los picos correspondientes al soporte CZ, al Ni en el caso del catalizador N10/CZ-SNP y al Ni₃Fe en el caso del catalizador N7.5F2.5/CZ-SNP. A

partir de los parámetros de celda del Ni y de la aleación $Ni_{1-x}Fe_x$, y por medio de la ley de Vegard presente en el capítulo 3- Sección 3.4.1, se determinó la composición de la aleación. La misma presenta una composición atómica de 23 % de Fe y 77 % de Ni. Esto es concordante con los valores obtenidos para el análisis de la partícula reducida realizados por TEM en la Sección 3.4.5.

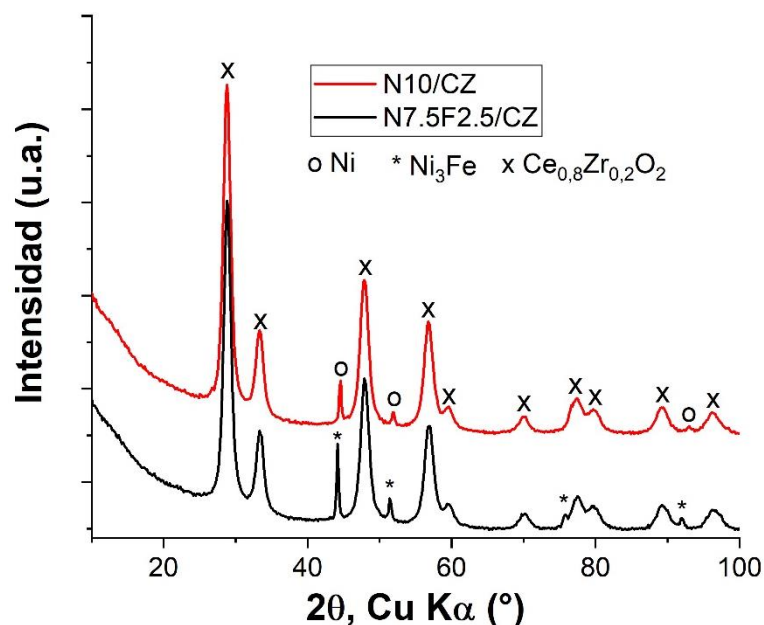


Figura 4.13: Difractograma de los catalizadores SNP luego de la metanación.

A partir de la ecuación de Scherrer se determinó el tamaño de cristalita para este caso. Los valores obtenidos se muestran en la tabla 4.2.

Tabla 4.2: Tamaño de cristalita de la fase metálica en los catalizadores después de la metanación

Muestra	$2\theta_{111}$ (°)	Tamaño de cristalita (nm)
N7,5F2,5/CZ-SNP	44,11	16
N10/CZ-SNP	44,59	15

Los resultados obtenidos para el tamaño de cristalita luego de la medición no varían significativamente respecto del tamaño de cristalita obtenido luego de la reducción (17 nm para el N10/CZ-SNP y 15 nm para el N7.5F2.5/CZ-SNP, Sección 3.5.1.2; Tabla 3.2). Por lo tanto, se puede concluir que la metanación empleando estos catalizadores no introduce modificaciones sustanciales en el tamaño de grano, la composición o la microestructura de los mismos.

Los estudios de TEM para estos catalizadores, permitieron visualizar que las partículas de Ni (o aleación $Ni_{1-x}Fe_x$) si bien se encuentran distribuidas sobre el soporte, se disponen “adhiriéndose” sobre la superficie y no interactúan con el mismo tal como se refleja en la sección 3.4.3. En cambio, en los análisis de TEM de las muestras correspondientes a los catalizadores impregnados, las nanopartículas metálicas interactúan fuertemente con la matriz del soporte. Se observa cierto tipo de recubrimiento de las nanopartículas por parte del soporte.

Estos últimos detalles, pueden llegar a demostrar que la interacción entre las nanopartículas metálicas y el soporte constituyen un aspecto crucial en la mejora de los parámetros de actividad catalítica. A la vez, permiten justificar los menores valores obtenidos de actividad para los catalizadores sintetizados mediante el método SNP, a pesar de disponer de nanopartículas con composición química cercana a la nominal.

4.4. Conclusiones

Se investigó el comportamiento catalítico para la reacción de Sabatier de los catalizadores $NxFy$ depositados sobre CZ o sobre S. En el caso del soporte CZ, se emplearon dos métodos de obtención de nanopartículas diferente.

Los resultados mostraron mejores resultados para los catalizadores $NxFy/CZ$ comparados con aquellos $NxFy/S$. Se pudo constatar que la actividad catalítica disminuía a medida que aumentaba el contenido de Fe.

Este mejor comportamiento de los catalizadores $NxFy/CZ$, se asoció tanto a la promoción de la reducibilidad a bajas temperaturas así como a la alta densidad de sitios de basicidad débiles y moderados. En cambio, en aquellas muestras $NxFy/S$ la reducibilidad se da a mayores temperaturas, y no hay presencia de sitios de basicidad débiles o moderados. Además, tal como se observa en los análisis de XPS, el soporte interactúa fuertemente con las nanopartículas metálicas formando silicatos de Níquel. La formación de esta fase también afecta negativamente en el comportamiento catalítico obtenido.

El catalizador que presentó mejor desempeño fue el Ni_{10}/CZ (~68% de conversión de CO_2) preparado por impregnación, alcanzando selectividades a CH_4 > al 99% entre 250 y 400 °C. Este resultado se debió a que este catalizador no presenta especies residuales Fe-O luego de la reducción. Además, esta muestra presenta menor energía de unión entre los sitios básicos y los carbonatos en comparación con los catalizadores $NxFy/CZ$, favoreciendo una mayor actividad en el rango de temperatura entre 350 y 400 °C.

El ensayo de estabilidad a tiempos largos de operación permitió observar que el catalizador Ni_{10}/CZ presenta una conversión de CO_2 estable en el tiempo, con valores aproximados de 68%. No se observó sinterizado del material ni depósitos carbonosos.

Finalmente se sintetizó y evaluó la actividad para los catalizadores SNP. El método de síntesis empleado permite producir nanopartículas de composición química cercana a la nominal en cada partícula. A pesar de ello, estos catalizadores presentaron menor actividad que los catalizadores sintetizados mediante impregnación. Esta disminución en los valores de conversión de CO₂ y de selectividad a CH₄ se asoció a la menor interacción presente entre las nanopartículas metálicas y el soporte. En el caso de las muestras impregnadas, las nanopartículas metálicas se encuentran rodeadas por el soporte, mientras que en las muestras SNP las nanopartículas aparecen adheridas a la superficie. La interacción entre las nanopartículas metálicas y CZ es crucial para facilitar la activación del H₂ y la adsorción de CO₂, respectivamente, y cuando estas especies están cercanas, favorecer la formación de CH₄.

4.5. Referencias

- [1] P. A. U. Aldana *et al.*, "Catalytic CO₂ valorization into CH₄ on Ni-based ceria-zirconia. Reaction mechanism by operando IR spectroscopy," *Catalysis Today*, vol. 215, pp. 201–207, Oct. 2013, doi: 10.1016/j.cattod.2013.02.019.
- [2] D. Pandey and G. Deo, "Promotional effects in alumina and silica supported bimetallic Ni–Fe catalysts during CO₂ hydrogenation," *Journal of Molecular Catalysis A: Chemical*, vol. 382, pp. 23–30, Feb. 2014, doi: 10.1016/j.molcata.2013.10.022.
- [3] Y. Li, B. Zhang, X. Tang, Y. Xu, and W. Shen, "Hydrogen production from methane decomposition over Ni/CeO₂ catalysts," *Catalysis Communications*, vol. 7, no. 6, pp. 380–386, Jun. 2006, doi: 10.1016/j.catcom.2005.12.002.
- [4] I. Iglesias, A. Quindimil, F. Mariño, U. De-La-Torre, and J. R. González-Velasco, "Zr promotion effect in CO₂ methanation over ceria supported nickel catalysts," *International Journal of Hydrogen Energy*, vol. 44, no. 3, pp. 1710–1719, Jan. 2019, doi: 10.1016/j.ijhydene.2018.11.059.
- [5] A. Trovarelli, *Catalysis By Ceria And Related Materials*. World Scientific, 2002.
- [6] I. Alessandri *et al.*, "Structural investigation of Ce₂Zr₂O₈ after redox treatments which lead to low temperature reduction," *Top Catal*, vol. 41, no. 1, pp. 35–42, Dec. 2006, doi: 10.1007/s11244-006-0092-8.
- [7] F. Ocampo, B. Louis, and A.-C. Roger, "Methanation of carbon dioxide over nickel-based Ce_{0.72}Zr_{0.28}O₂ mixed oxide catalysts prepared by sol–gel method," *Applied Catalysis A: General*, vol. 369, no. 1–2, pp. 90–96, Nov. 2009, doi: 10.1016/j.apcata.2009.09.005.
- [8] W. L. Vrijburg, J. W. A. van Helden, A. Parastaev, E. Groeneveld, E. A. Pidko, and E. J. M. Hensen, "Ceria–zirconia encapsulated Ni nanoparticles for CO₂ methanation," *Catal. Sci. Technol.*, vol. 9, no. 18, pp. 5001–5010, Sep. 2019, doi: 10.1039/C9CY01428D.
- [9] B. Mutz *et al.*, "Potential of an Alumina-Supported Ni₃Fe Catalyst in the Methanation of CO₂: Impact of Alloy Formation on Activity and Stability," *ACS Catal.*, vol. 7, no. 10, pp. 6802–6814, Oct. 2017, doi: 10.1021/acscatal.7b01896.

- [10] T. Burger, F. Koschany, A. Wenng, O. Thomys, K. Köhler, and O. Hinrichsen, "Simultaneous activity and stability increase of co-precipitated Ni–Al CO₂ methanation catalysts by synergistic effects of Fe and Mn promoters," *Catal. Sci. Technol.*, vol. 8, no. 22, pp. 5920–5932, Nov. 2018, doi: 10.1039/C8CY01834K.
- [11] Q. Pan, J. Peng, T. Sun, S. Wang, and S. Wang, "Insight into the reaction route of CO₂ methanation: Promotion effect of medium basic sites," *Catalysis Communications*, vol. 45, pp. 74–78, Feb. 2014, doi: 10.1016/j.catcom.2013.10.034.
- [12] Q. Pan, J. Peng, S. Wang, and S. Wang, "In situ FTIR spectroscopic study of the CO₂ methanation mechanism on Ni/Ce_{0.5}Zr_{0.5}O₂," *Catal. Sci. Technol.*, vol. 4, no. 2, pp. 502–509, Jan. 2014, doi: 10.1039/C3CY00868A.
- [13] G. Li, Q. Wang, B. Zhao, and R. Zhou, "A new insight into the role of transition metals doping with CeO₂–ZrO₂ and its application in Pd-only three-way catalysts for automotive emission control," *Fuel*, vol. 92, no. 1, pp. 360–368, Feb. 2012, doi: 10.1016/j.fuel.2011.07.028.
- [14] L. R. Winter, E. Gomez, B. Yan, S. Yao, and J. G. Chen, "Tuning Ni-catalyzed CO₂ hydrogenation selectivity via Ni-ceria support interactions and Ni-Fe bimetallic formation," *Applied Catalysis B: Environmental*, vol. 224, pp. 442–450, May 2018, doi: 10.1016/j.apcatb.2017.10.036.
- [15] B. Miao, S. S. K. Ma, X. Wang, H. Su, and S. H. Chan, "Catalysis mechanisms of CO₂ and CO methanation," *Catal. Sci. Technol.*, vol. 6, no. 12, pp. 4048–4058, Jun. 2016, doi: 10.1039/C6CY00478D.

Segunda parte

Capítulo 5

Síntesis y caracterización de catalizadores Ni-CeO₂ soportados sobre Alúmina

En este capítulo, se presentará la síntesis de catalizadores Ni-CeO₂ depositados sobre un soporte comercial de alúmina utilizando diversos protocolos. De esta forma se buscará disminuir la cantidad de ceria utilizada, manteniendo una alta selectividad al producto deseado y sin perjudicar la actividad catalítica reportada en el capítulo 4. Se caracterizarán estos catalizadores sintetizados y se les medirá la actividad catalítica, para determinar cuál de los métodos utilizados promueve la conversión de CO₂ a CH₄.

5.1. Introducción

Como se mencionó en el capítulo 3, los catalizadores basados en Ni son los más atractivos para el proceso de hidrogenación de CO₂ a CH₄, debido tanto a su bajo costo como a su selectividad a metano [1, 2]. Sin embargo, su estabilidad se encuentra comprometida por la desactivación asociada al sinterizado y al depósito de carbono [3]. El rendimiento de los catalizadores basados en Ni depende de diferentes parámetros tales como la carga de Ni [4, 5], la naturaleza del soporte [6–8] y los distintos métodos de síntesis [9, 10]. Todos estos factores influyen sobre la activación de H₂ y CO₂, la estabilidad del catalizador y la reacción de los intermediarios que dan lugar al producto de interés CH₄. La carga de Ni afecta fuertemente la dispersión metálica y el tamaño de partícula. Esto provoca cambios en la interacción entre el Ni y el soporte.

En ese sentido, Zhang *et al.* [5] estudiaron el efecto de la carga de Ni (de 0 a 50 % p/p) en las propiedades fisicoquímicas y en el comportamiento catalítico del catalizador Ni/Al₂O₃. Los autores comprobaron que la interacción del Ni con la alúmina decrece a medida que aumenta la carga metálica del Ni, siendo el catalizador con Ni 15% p/p, el que presentó mayor actividad para la metanación. Se reportó un comportamiento similar para el caso de catalizadores basados en Ni, soportados sobre SiO₂ [4]. El catalizador de Ni 10% p/p fue el que presentó actividad más alta. Los catalizadores que contienen partículas de Ni pequeñas y con baja carga, son muy activas y selectivas al metano evitando la formación de CO. Las partículas grandes de Ni en los catalizadores con alta carga metálica inducen a la formación de CO. Estas investigaciones demostraron que existe una cantidad óptima de Ni que se debe agregar

al catalizador para obtener un rendimiento adecuado. Esta cantidad óptima depende tanto de la dispersión metálica como de la interacción con el soporte.

Más aún, la naturaleza del soporte influencia tanto la dispersión de Ni como su reducibilidad. Consecuentemente, cambian las propiedades finales del catalizador. Las alúminas son ampliamente usadas como soporte catalítico dado que presentan una naturaleza química inerte y buenas propiedades mecánicas para proporcionar un esqueleto al catalizador [11, 12]. En particular, la γ -alúmina mesoporosa posee excelentes propiedades texturales, gran área superficial, canales de poros uniformes, distribución uniforme de poros y características ácido-base. Estas propiedades pueden favorecer la dispersión metálica y generar una mayor capacidad de adsorción de CO_2 sobre la superficie del soporte. Sin embargo, en el caso del catalizador $\text{Ni}/\text{Al}_2\text{O}_3$ el carácter ácido del soporte favorece la deposición de coque provocando la desactivación [13]. Una posible solución para este problema es el agregado de promotores, en particular óxidos básicos tales como CeO_2 . El CeO_2 muestra propiedades redox únicas (Ce^{4+} a Ce^{3+}) dependiendo de la atmósfera de reacción, lo que favorece la transferencia de oxígeno y suprime la formación de coque durante la metanación. En resumen, el rol del CeO_2 se encuentra relacionado al aumento de las vacancias de oxígeno, así como a la activación de los sitios metálicos de Ni [14–17].

La adición de CeO_2 al Al_2O_3 modifica la interacción del Ni con el soporte Al_2O_3 , y por lo tanto, la naturaleza de los posibles intermediarios formados. De hecho, el agregado de CeO_2 en un catalizador de $\text{Ni}/\text{Al}_2\text{O}_3$ disminuye la formación de NiAl_2O_4 [18] y favorece la formación de los formiatos como intermediarios de reacción [19]. A la vez, se demostró que la incorporación de las especies de Ce dentro del Al_2O_3 modifica la cantidad de sitios activos bifuncionales y suprime el efecto de interacción entre el Ni y el Al_2O_3 [20]. Por último, Cárdenas y colaboradores [13] dilucidaron el mecanismo de reacción de la metanación de CO_2 detallando el rol del Ni/CeO_2 . En ese sentido, hay dos sitios activos diferentes, para la disociación del CO_2 en la interface Ni/CeO_2 y para la disociación de H_2 sobre las partículas de Ni. Seguidamente, estos autores mostraron que la alta movilidad del oxígeno a través de la estructura de CeO_2 permite la formación de agua en sitios distintos que aquellos sobre los que se quimisorbe CO_2 . Finalmente, observaron que no se formaron depósitos carbonosos sobre la superficie. Por otro lado, Alarcón *et al.* [21] diseñaron un catalizador utilizando Ni como fase activa, CeO_2 como promotor y micro-esferas de $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ como soporte. Establecieron que la cantidad óptima necesaria para optimizar el área superficial de Ni, la reducibilidad y la formación de sitios de basicidad intermedia, se encontró a una concentración de 25 % p/p de Ni y de 20 % p/p de CeO_2 .

Las investigaciones mencionadas más arriba evidencian la existencia de un conjunto de factores que influyen fuertemente sobre los catalizadores $\text{Ni}/\text{Al}_2\text{O}_3$ que usan CeO_2 como promotor. La dispersión adecuada del Ni y del CeO_2 así como la interacción entre ellos y con

el soporte, son factores fundamentales en el comportamiento catalítico de estos catalizadores. Más aún, la cantidad de CeO_2 así como el método de deposición sobre la superficie del soporte son parámetros necesarios a tener en cuenta al momento de sintetizar un catalizador óptimo.

En nuestras investigaciones previas (capítulo 3, 4 y [22]), se estudiaron catalizadores bimetálicos Ni-Fe depositados sobre un soporte de $\text{Ce}_{0.8}\text{Zr}_{0.2}\text{O}_2$ (CZ) de alta área específica y se testearon para la reacción de metanación de CO_2 . Se obtuvieron valores de conversión de CO_2 del orden de 68% y de selectividad a CH_4 del 100 % para el catalizador Ni/CZ, tal como se analizó en el capítulo 4. La idea base del estudio presentado en este capítulo es obtener catalizadores Ni/ CeO_2 con similar actividad, usando la menor cantidad posible de CeO_2 . Para ello, se buscó reducir el empleo de CeO_2 como componente estructural (de volumen) del catalizador y maximizar la interface Ni/ CeO_2 en la superficie. Se postuló el uso de un soporte comercial de γ -alúmina, para reemplazar a CZ, considerando las características fisicoquímicas antes mencionadas de este soporte y su disponibilidad comercial a bajo costo. Sobre ese soporte comercial se buscó dispersar Ni y CeO_2 , usando el método de impregnación descrito en el capítulo 3.

Para sintetizar y evaluar estos catalizadores, se propuso usar una combinación de estrategias. En primer lugar se sintetizaron catalizadores empleando impregnaciones sucesivas y simultáneas de compuestos con Ni y Ce. De esta forma, se modifican las interacciones entre el Ni, el CeO_2 y el soporte comercial. Por ello, se evaluó cómo influye el método de síntesis sobre la actividad de los catalizadores y se relacionó con las propiedades texturales, microestructurales y estructurales de cada componente. En segundo lugar, se buscó optimizar la cantidad de Ni y de CeO_2 agregados al soporte de forma tal de maximizar la conversión de CO_2 y la selectividad a CH_4 . Los resultados de estos últimos estudios se detallarán en el capítulo 6.

5.2. Síntesis de los catalizadores Ni-Ce/ Al_2O_3

Para las síntesis estudiadas se utilizaron los siguientes reactivos: nitrato de Cerio hexahidratado (Acros, 99,5 %), nitrato de Níquel hexahidratado (Aldrich 97%) y alúmina comercial activada (Humisur pureza >95%).

Los catalizadores NiO- CeO_2 / Al_2O_3 fueron sintetizados mediante el método de impregnación acuosa.

A partir de la bibliografía consultada [9], de la facilidad instrumental con que se cuenta para hacer la síntesis y de los costos que implican otros procesos, se decidió evaluar el catalizador con contenido de Ni 15 % p/p y CeO_2 10 % p/p, impregnado sobre alúmina.

Para sintetizar estos catalizadores se utilizaron dos métodos distintos: impregnación sucesiva (suc) e impregnación simultánea (sim). El proceso de impregnación sucesiva corresponde a la impregnación acuosa en forma secuencial de la solución con Ce, seguida por la impregnación de la solución de Ni, sobre el soporte de $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ (S). En cambio, la impregnación simultánea consistió en la impregnación del soporte usando una mezcla conjunta de soluciones basadas en Ni y CeO_2 .

Para todos los catalizadores, se utilizó la nomenclatura NxCy donde x e y representan el % p/p de Ni y de Ce respectivamente. Por ejemplo, la muestra N15C10sim hace referencia a un catalizador con 15% p/p de Ni y 10 % p/p de Ce impregnado sobre Al_2O_3 en forma simultánea. Es importante remarcar que luego de la impregnación, las muestras fueron secadas a 120°C y calcinadas a 600°C por 5 horas.

Para comprobar la influencia del Ni y del CeO_2 sobre el soporte se sintetizaron muestras monometálicas de Ni 15 % p/p (N15) y de CeO_2 10% p/p (C10), depositado sobre Al_2O_3 . En el presente capítulo, se analizarán las muestras correspondientes a N15, C10, N15C10sim y N15C10suc.

5.3. Caracterizaciones

Las muestras sintetizadas fueron caracterizadas mediante Difracción de rayos X (XRPD), adsorción de N_2 (caracterización textural), microscopía electrónica de barrido (SEM), microscopía electrónica de transmisión (TEM), reducción a temperatura programada (TPR) y Desorción de CO_2 a temperatura programada (TPD- CO_2). Adicionalmente al soporte se lo caracterizó mediante termogravimetría (TG) y calorimetría diferencial de barrido (DSC)

5.3.1. Caracterización textural por adsorción de N_2

Los catalizadores fueron caracterizados mediante isothermas de adsorción-desorción de N_2 , tal como puede verse en las figura 5.1 A y B. En el caso del soporte, se analizaron sus características texturales luego de someterlo a un proceso de calcinación análogo al realizado para los catalizadores (600°C durante 5 horas).

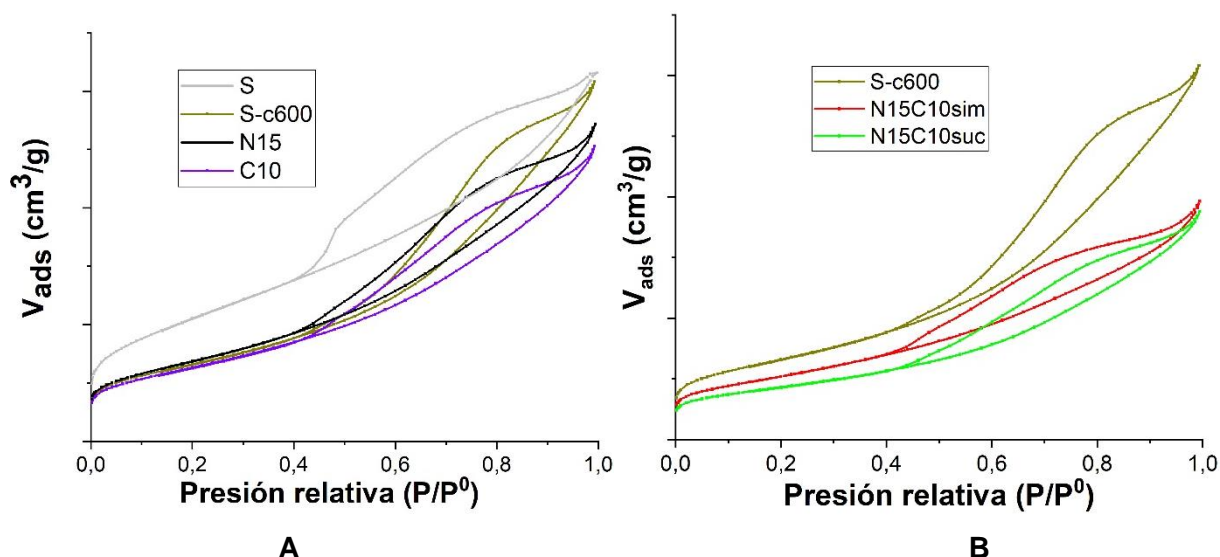


Figura 5.1: A) Isothermas de adsorción/desorción correspondientes al N15, C10, S-c600 y S. B) Isothermas de adsorción/desorción del soporte S-c600 así como de los catalizadores impregnados en forma sucesiva y simultánea.

Tal como se aprecia en la figura 5.1, el área superficial específica del soporte (S) disminuye desde un valor de $386 \text{ m}^2/\text{g}$ hasta un valor de $238 \text{ m}^2/\text{g}$ luego del proceso de calcinación. A este soporte calcinado se lo denominó S-c600. La impregnación con NiO y con CeO_2 produjo una disminución del área superficial específica. La muestra N15 presentó un área superficial de $249 \text{ m}^2/\text{g}$ mientras que la C10 presentó un valor de $230 \text{ m}^2/\text{g}$. Más aún, en el caso de los catalizadores N15C10sim y N15C10suc el área superficial específica decrece a valores de $188 \text{ m}^2/\text{g}$ y $156 \text{ m}^2/\text{g}$ respectivamente. El valor obtenido para el catalizador N15C10suc (el más chico entre todos), tiene una relación con el proceso de síntesis, dado que se realizó una primera impregnación con CeO_2 seguida de una segunda impregnación con NiO. Los soportes así como los catalizadores presentaron isothermas de tipo IV con *loop* de histéresis de tipo H4 [23].

Mediante el método BJH se pudo distinguir la presencia de un material mesoporoso, con tamaño medio de poro entre 3,8 y 6,9 nm (ver figura 2 A y B).

Las propiedades texturales del soporte así como de los catalizadores se pueden ver en la tabla 5.1. Se observa una disminución en el volumen total de poros. Esta disminución se asocia al bloqueo parcial de los poros producido por el aumento de la carga metálica. Se pasa de una carga metálica de 10% p/p (C10) a 15% p/p (N15) y 25% p/p (N15C10sim y N15C10suc).

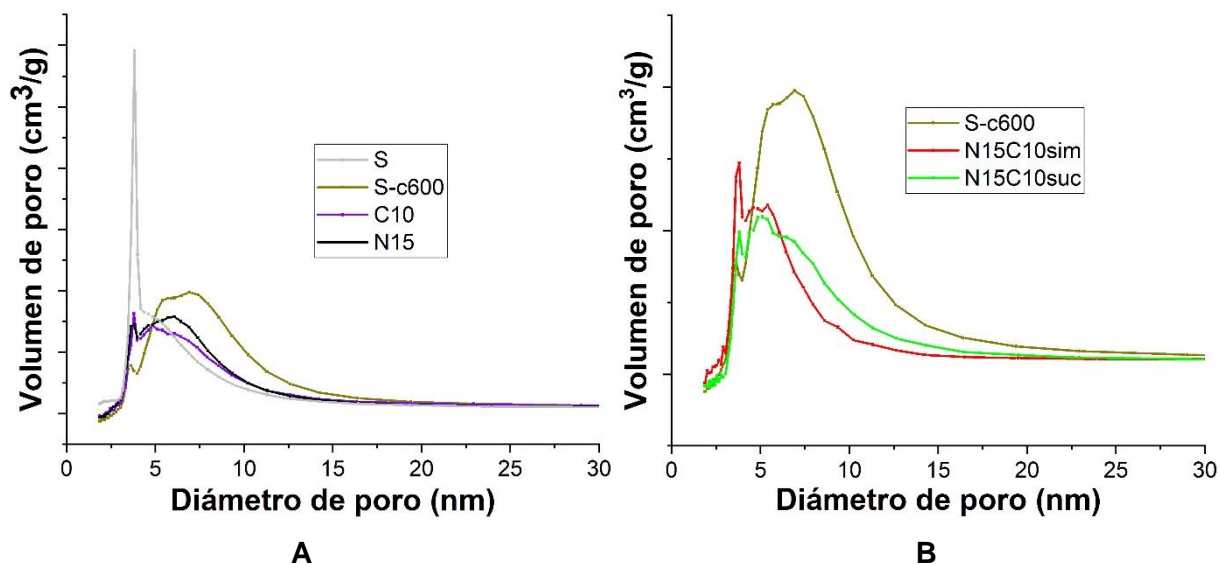


Figura 5.2: A) Distribución de tamaño medio de poro para las muestras S, S-c600, C10 y N15. B) Distribución de tamaño medio de poro para S-c600, N15C10sim y N15C10-suc.

Tabla 5.1: Estimación de parámetros texturales de cada catalizador.

Muestra	Área superficial específica (m ² /g)	Tamaño medio de poro (nm)	Volumen de microporos (cm ³ /min)	Volumen total de poros (cm ³ /min)
N15C10sim	188	3,8/5.4	0,02	0,28
N15C10suc	155	3,8/5.1	0,01	0,27
C10	230	3,8/4.8	0,02	0,37
N15	249	3,8/6.1	0,03	0,40
S-c600	238	3,6/6.9	0,02	0,46
S	386	3,8	0,03	0,47

5.3.2. Análisis estructural y térmico del soporte

Para determinar las fases presentes durante el proceso de calcinación, se realizaron ensayos de TG-DSC combinados con XRPD tal como se pueden ver en la Figuras 5.3 y 5.4. La alúmina comercial activada (S) es una mezcla de la fase bohemita (Al(OH)₃, PDF 021-1307) y la fase gibbsita (Al(OH)₃, PDF 037-1377) [24, 25] (Fig. 5.3). Durante el calentamiento en aire de la alúmina comercial se observan dos principales etapas de pérdida de masa hasta 525 °C (Fig. 5.4). La primera etapa que finaliza a 200 °C puede asociarse con la transformación de la fase gibbsita a bohemita y a la fase γ -Al₂O₃, estando ambos procesos superpuestos [24, 25]. La segunda etapa hasta 525 °C, permite completar la transformación de bohemita a γ -Al₂O₃. La curva DSC muestra un amplio evento endotérmico durante las etapas de pérdida de masa antes mencionada, como evidencia de la deshidroxilación de las fases gibbsita y bohemita. Estas transformaciones son confirmadas con la muestra calentada hasta 600 °C (muestra S-c600), donde se observan los picos de difracción a 2θ 37.4°, 42.8° y

67.3° correspondientes a la fase metaestable γ -Al₂O₃ (PDF 04-0880). El tratamiento térmico a 900 °C no introduce cambios estructurales apreciables en la muestra (S-c900).

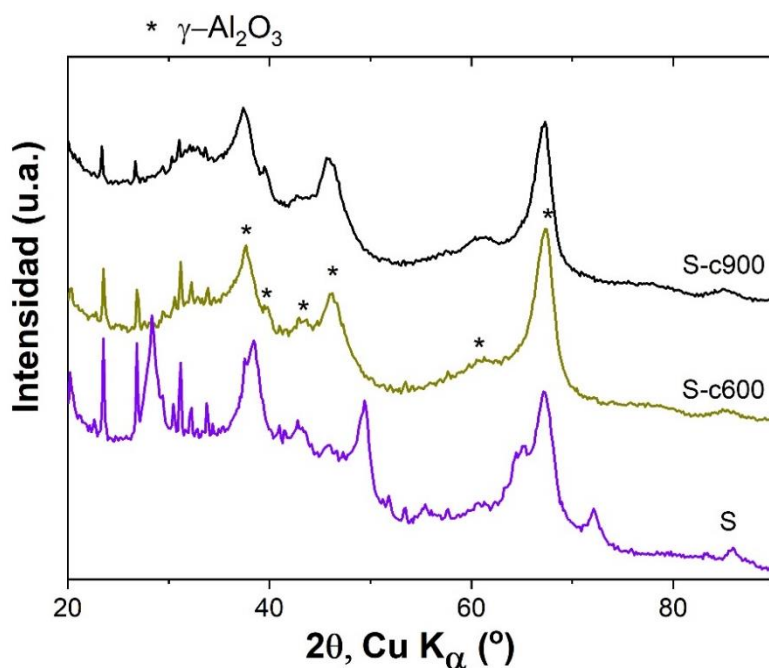


Figura 5.3: Difractogramas de las muestras S, S-c600 y S-c900.

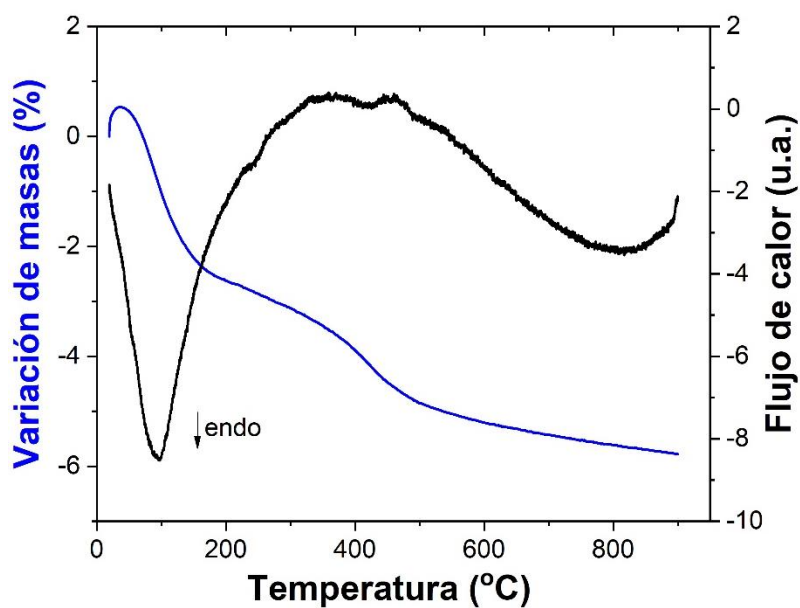


Figura 5.4: Ensayos de DSC y TG sobre el soporte.

5.3.3. Difracción de rayos X de las muestras impregnadas

Las muestras impregnadas fueron caracterizadas mediante difracción de rayos X, tanto en el estado oxidado como reducido. El procedimiento de reducción y medición fue análogo al realizado para los catalizadores sintetizados en el capítulo 3.

La figura 5.5 permite apreciar los difractogramas correspondientes a las muestras N15C10sim, N15C10suc, N15, C10 y S-c600 luego de la calcinación a 600 °C en atmósfera de aire.

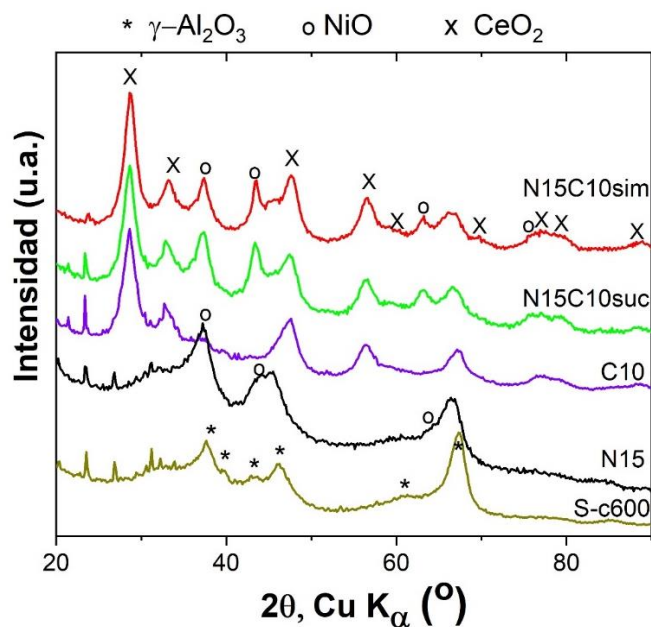


Figura 5.5: Muestras calcinadas en aire.

Todas las muestras presentan un pico principal de difracción de la $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ a $2\theta \sim 66,7^\circ$. Aquellos catalizadores que contienen Ce presentan picos a $2\theta \sim 28,5^\circ$, $2\theta \sim 33,1^\circ$, $2\theta \sim 47,5^\circ$ y $2\theta \sim 56,3^\circ$, indicando la presencia de una estructura cúbica tipo CeO_2 (PDF 01-089-8436). Así mismo, se observan los picos correspondientes a la fase cúbica NiO (PDF 01-075-0179) cuyas posiciones son $2\theta \sim 37,2^\circ$ y $2\theta \sim 43,7^\circ$.

Sobre estas muestras, se realizaron dos procesos de reducción distintos, uno a 600 °C y otro a 900 °C usando una corriente gaseosa de H_2 (5%)/Ar. Los difractogramas de las muestras en el estado reducido a 600 °C se presentan en la figura 5.6.

En los catalizadores, se puede ver que los picos más intensos a $2\theta \sim 44,6^\circ$ y a $2\theta \sim 52^\circ$ corresponden al Ni metálico (PDF 70-0989). Esta observación es consistente con la reducción de la densidad del pico observado para el NiO . Sin embargo, es importante detallar, que en todos los casos se sigue observando el pico correspondiente al NiO a $2\theta \sim 43,3^\circ$. Esto permite afirmar que la reducción del NiO no es completa.

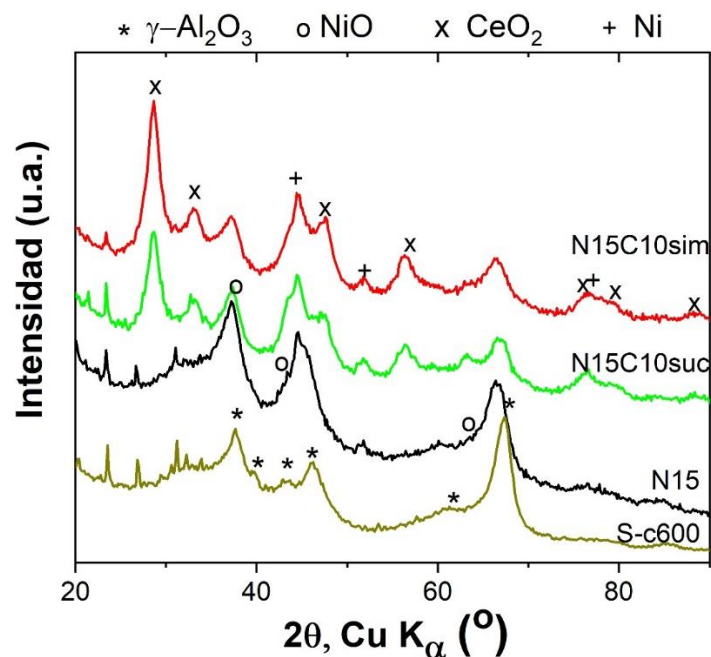


Figura 5.6: Muestras reducidas a 600 °C.

Mediante la fórmula de Scherrer (ecuación 2.4, capítulo 2), se determinó el tamaño de cristalita correspondiente al Ni en cada catalizador sometido a un proceso de reducción a 600°C y a 900°C. Para ello, se utilizó el pico a $2\theta \sim 52^\circ$. Los valores calculados se muestran en la tabla 5.2. A partir de la comparación del valor correspondiente al pico de difracción de la $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ ($2\theta \sim 66,7^\circ$) en cada una de las muestras sintetizadas, se observa un corrimiento del mismo a menores valores de 2θ ($66,4^\circ$).

Tabla 5.2: Tamaño de la cristalita correspondiente al Ni.

Muestra	Ancho del pico ($^\circ$)		Tamaño de la cristalita (nm)	
	600 °C	900 °C	600 °C	900 °C
N15	1,55	1,37	9	10
N15C10sim	1,44	1,42	9	10
N15C10suc	1,36	1,21	10	11

Esta deriva del pico se asoció a la impregnación de las muestras con Ni. Es decir, se observa una progresiva incorporación de Ni^{2+} dentro de la estructura cristalina del soporte Al-O. Es importante remarcar que esta deriva se observa tanto en los picos de las muestras oxidadas como de las reducidas. Para obtener la variación del parámetro de celda con la incorporación de Ni^{2+} se emplearon los datos de parámetro de celda para la alúmina pura y dopada con 20 % de Ni^{2+} [26]. Suponiendo un comportamiento lineal, se obtiene la siguiente expresión:

$$a_x = a_o + 0,36x \quad (5.1)$$

donde x representa los moles de Ni agregados a la estructura cristalina de la $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$, ($a_0 = 7,88 \text{ \AA}$) es el parámetro de celda de la $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ pura medida en el presente trabajo. La expresión 5.1 permite calcular el contenido x de Ni incorporado en cada catalizador a partir del parámetro de celda. Los resultados obtenidos se muestran en la Tabla 5.3.

Tabla 5.3: Cantidad en moles de Ni^{2+} agregada a la estructura cristalina de la $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$.

Muestra	Ni^{2+} en $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$	
	a_x (Å)	x
N15	7,955	0,24
N15C10sim	7,957	0,25
N15C10suc	7,929	0,17

La cantidad incorporada del Ni^{2+} dentro de la estructura de la $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ cambia desde valores de 0,17 a valores de 0,25 dependiendo del método de impregnación utilizado. Estos valores permiten ver que en el catalizador N15C10sim, el NiO interactúa más fuerte con la alúmina, formando una solución sólida con mayor contenido de Ni que en el caso del catalizador N15C10suc.

En la figura 5.7 se muestra el difractograma de los catalizadores reducidos hasta $900 \text{ }^\circ\text{C}$. En la misma, se observa la presencia de Ni, y la ausencia de la fase CeO_2 para los catalizadores impregnados con Ce. Así mismo, se determinó el valor del parámetro de celda de la $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ obteniéndose un valor de $a = 7,898 \text{ \AA}$. A partir de la ecuación 5.1 se determinó que la cantidad de Ni agregado a la estructura fue de 0,05. Esto quiere decir, que el Ni fue expulsado de la estructura cúbica del Al_2O_3 .

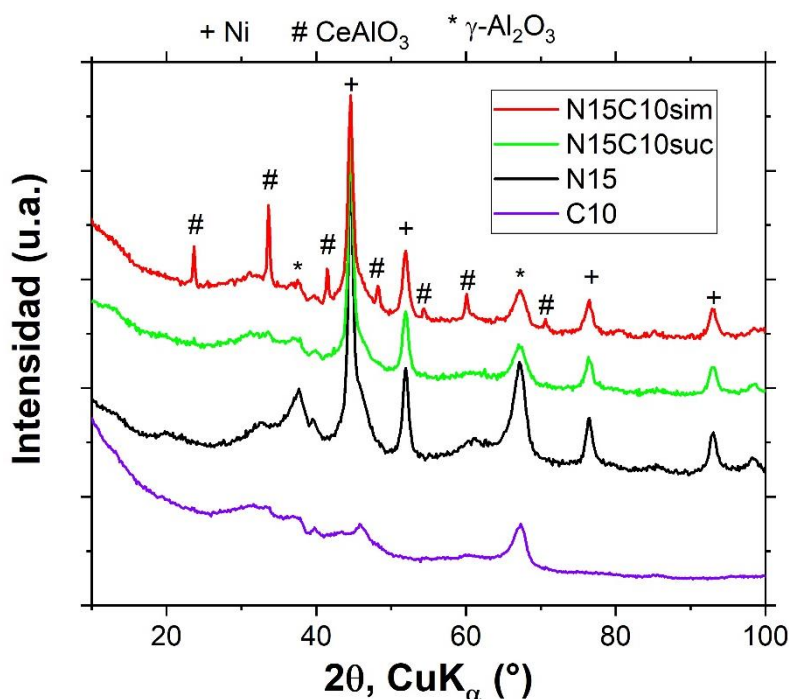
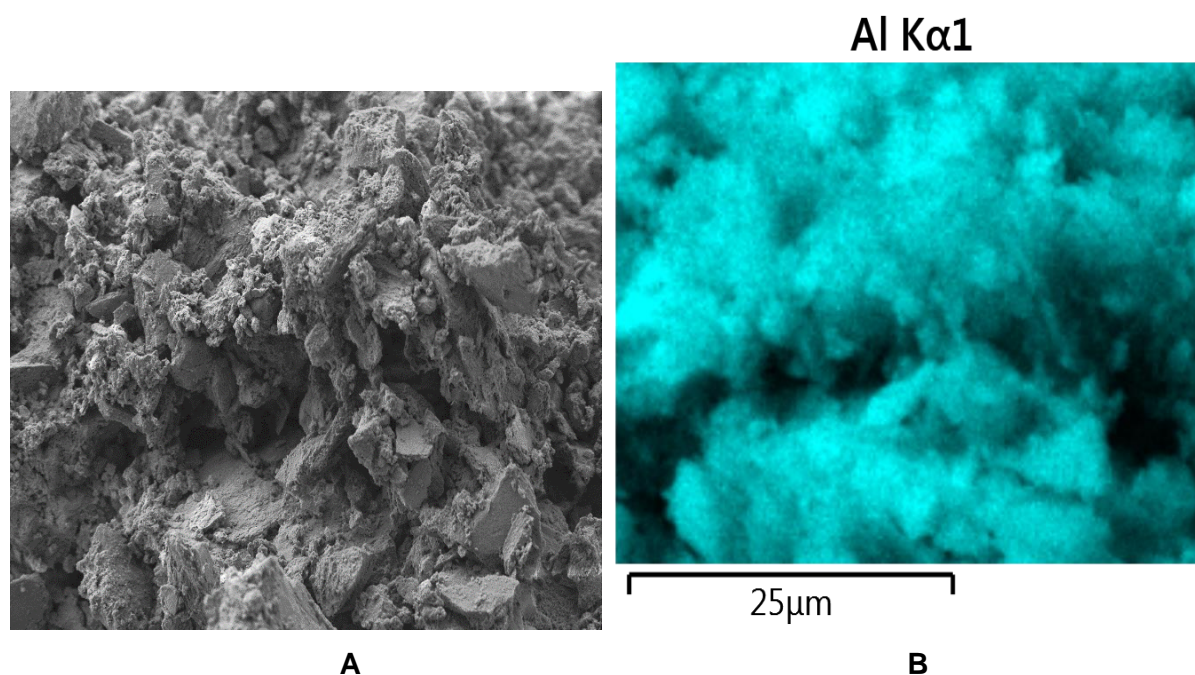


Figura 5.7: Catalizadores reducidos a 900°C .

Por último, se pudo detectar la formación de la fase CeAlO_3 (PDF 028-0260) en el caso del catalizador N15C10sim. Esta fase se forma debido a la completa reducción del CeO_2 a Ce_2O_3 y su reacción con Al_2O_3 . Para el caso del catalizador N15C10suc, no se detecta ninguna fase cristalina que contenga CeO_2 .

5.3.4. Microscopía electrónica de barrido (SEM)

Se realizaron estudios de microscopía electrónica de barrido sobre el catalizador impregnado N15C10sim. La imagen de electrones retrodispersados así como el mapeo elemental se muestran en la figura 5.7. Se observa que, en la zona analizada, el Ni y el Ce se encuentran distribuidos sobre toda la superficie. Sin embargo, es importante remarcar que la proporción agregada del metal durante el proceso de síntesis, no alcanza para que el Ce y el Ni forme una capa que cubra toda la superficie del soporte. Para realizar esta afirmación, se partió de que el área específica de la alúmina es de $368 \text{ m}^2/\text{g}$, y que la cantidad de Ce que se impregnó sobre la superficie forma un espesor uniforme.



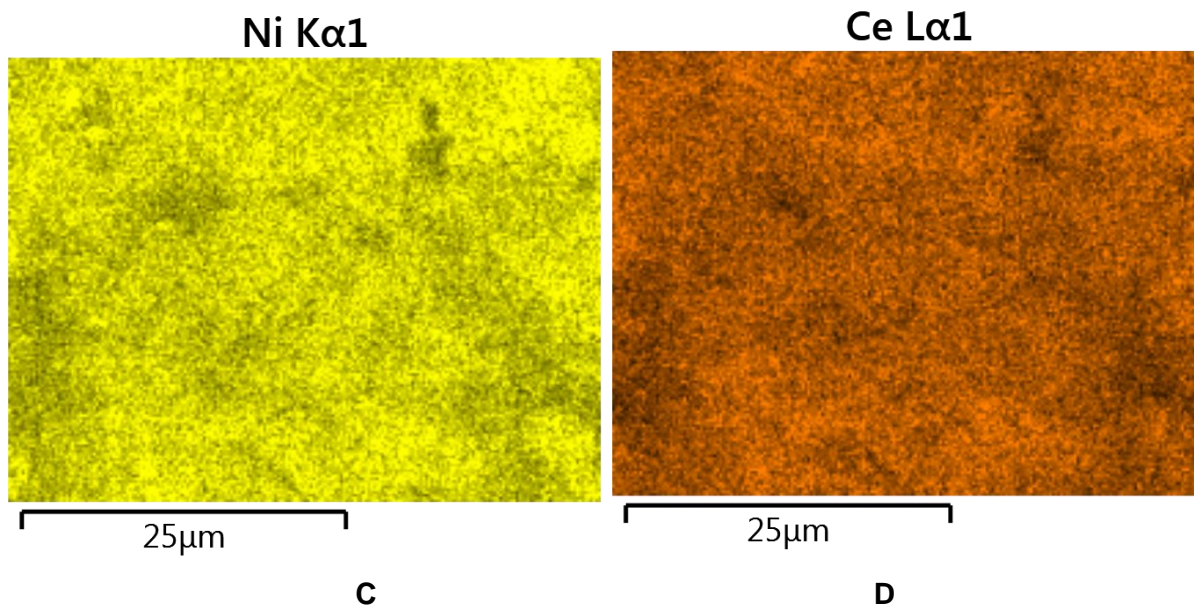


Figura 5.7: A) Mapeo elemental de la muestra analizada B) Mapeo elemental de EDXS del Al, C) Mapeo elemental de EDXS del Ni y D) Mapeo elemental de EDXS del Ce.

El espectro de EDXS de la zona de interés se muestra en la figura 5.9.

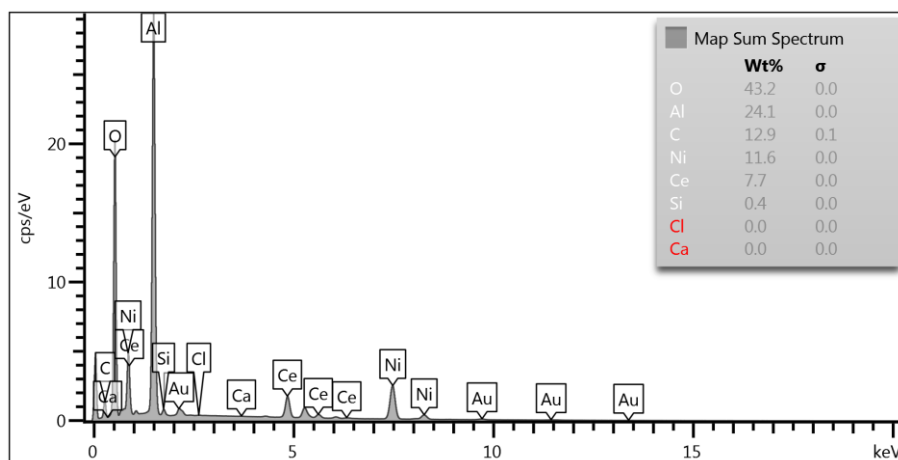


Figura 5.9: Espectro EDXS de la zona analizada del catalizador N15C10sim.

Dado que el catalizador contiene solamente O, Al, Ni y Ce, el Carbono presente se asoció a la grilla de Carbono. A partir de estas consideraciones, se calculó la composición de Ni y Ce presente en el catalizador obteniéndose composiciones de 13,4 % y 8,9%, respectivamente. La relación de proporcionalidad entre cantidad de Ni y cantidad de Ce agregada fue de 60% de Ni y 40% de Ce. Esto es coincidente con la relación teórica entre Ni y Ce de acuerdo con las cantidades agregadas durante el proceso de síntesis.

5.3.5. Reducción a temperatura programada (TPR)

Para analizar la reducibilidad de los catalizadores se usó la técnica de reducción a temperatura programada. Para ello se determinaron las temperaturas donde se observan los picos de consumo de H_2 y la cantidad de H_2 consumido. La figura 5.10 muestra las curvas de TPR de las muestras reducidas hasta los 900 °C.

La reducción de las especies correspondientes al Ni^{2+} ocurre en un rango de temperaturas entre los 550 °C y los 900 °C, como lo indica el pico de consumo de H_2 centrado a aproximadamente 700 °C. En el caso del catalizador N15, el pico de reducción comienza a mayores temperaturas que en el resto de los catalizadores y está centrado en 730 °C. Esto se debe a la fuerte interacción entre el NiO [27] y el soporte o incluso a la reducción de alguna espinela del tipo $NiAl_2O_4$ [28].

En el caso del C10, ocurre la reducción parcial de Ce^{4+} a Ce^{3+} con la consecuente eliminación de oxígenos presentes sobre la superficie formando una estructura no estequiométrica CeO_x [20]. Este proceso ocurre entre los 300 °C y los 600 °C. En la reducción hasta 900°C, se da lugar a la formación de la especie $CeAlO_3$.

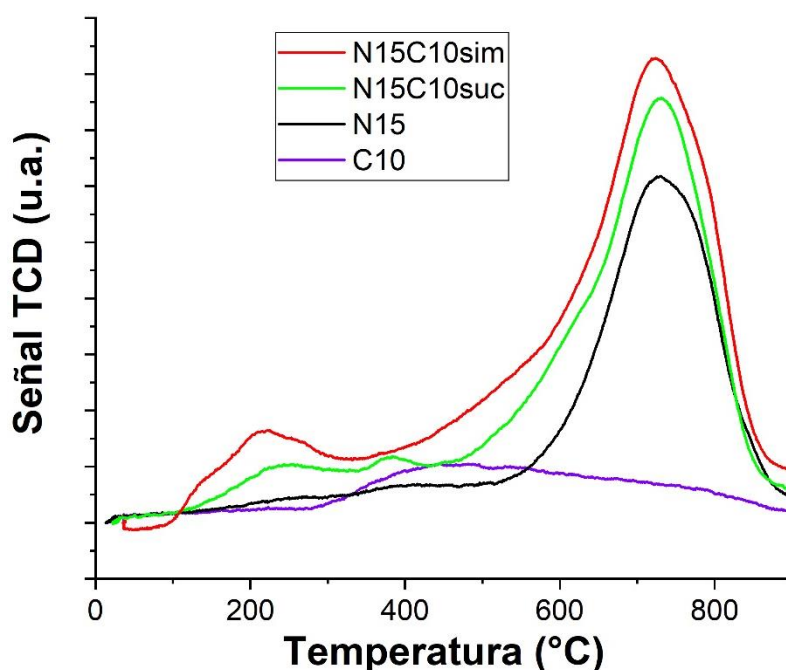


Figura 5.10: TPR de las muestras reducidas hasta 900 °C.

El comportamiento de los catalizadores N15C10 es distinto. En estos casos, la reducción comienza a menor temperatura (~100°C) respecto del N15 y el C10. Esto indica la presencia de un efecto combinado entre ambos óxidos impregnados, es decir CeO_2 y NiO. Las curvas TPR de estos casos presentan dos zonas de reducción, una entre los 100°C y los 400°C y otra zona que empieza alrededor de los 550 °C y termina a los 900°C. La zona a menor

temperatura corresponde a la reducción superficial del CeO_2 promovida por la activación de H_2 sobre el NiO [29]. A la vez, esta reducción da lugar a la formación de vacancias de O y a la formación de una solución sólida Ni-O-Ce [30]. El pico a alta temperatura se asoció a la reducción química de las cristalitas de NiO que interactúan fuertemente con el soporte y al CeO_x en contacto con Al_2O_3 . Comparando las curvas de reducción del N15C10sim y el N15C10suc se observan diferencias en la tendencia de la curva para cada catalizador tanto a bajas como a altas temperaturas. Adicionalmente se observa un corrimiento a menores temperaturas de la zona de reducción correspondiente al catalizador impregnado en forma simultánea. Esto sugiere que la interacción entre los óxidos metálicos y el soporte son distintas. Los valores de consumo de hidrógeno correspondientes a los catalizadores N15C10sim, N15C10suc, N15 y C10 se muestran en la tabla 5.4.

Tabla 5.4: Consumo experimental y teórico de H_2 .

Muestra	Consumo teórico de H_2 ($\mu\text{mol/g}$)			Consumo experimental de H_2 ($\mu\text{mol/g}$)
	$\text{Ce}^{4+} \rightarrow \text{Ce}^{3+}$	$\text{Ni}^{2+} \rightarrow \text{Ni}^0$	Total	Total
N15C10sim	357	2402	2759	2641 (2175)*
N15C10suc	357	2402	2759	2312 (2127)*
C10	357	-	357	42
N15	-	2453	2453	1542

*consumo experimental de H_2 correspondiente al pico de 700 °C.

El consumo teórico de H_2 se calculó suponiendo reducción total de Ni^{2+} a Ni^0 y reducción del soporte de Ce^{4+} a Ce^{3+} . Estos valores se compararon con los valores obtenidos de consumo experimental de H_2 determinados a partir de las curvas de TPR. Se constató que los valores experimentales de consumo de H_2 en cada catalizador son menores que los valores teóricos. Esto permite afirmar que el NiO no se reduce totalmente. Sin embargo, se puede ver que el grado de reducción del catalizador N15C10sim es mayor que el N15C10suc. La adición simultánea de CeO_2 y Ni aumenta la reducibilidad del catalizador provocando una disminución de la interacción entre el Ni y la alúmina, y facilitando la formación de la fase CeAlO_3 .

De acuerdo con la Tabla 5.3, la cantidad de Ni que se agrega dentro de la estructura de la $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ es mayor en el caso N15C10sim que en el N15C10suc. La posterior reducción a 900 °C induce la formación de la fase CeAlO_3 y la expulsión del Ni^{2+} de la estructura de la alúmina. A partir de los valores de consumo experimental de H_2 presentes en la tabla 5.4, se observa una mayor reducibilidad de las especies de Ni que interactúan con la fase CeAlO_3 . Esto es consecuencia de la incorporación del CeO_2 dentro de la estructura de red de Al_2O_3 . Estas

últimas afirmaciones están de acuerdo con investigaciones previas que han demostrado que la formación de la fase CeAlO_3 disminuye la interacción entre el Ni y el Al_2O_3 aumentando el número de sitios activos [20].

5.3.6. Desorción a temperatura programada (TPD- CO_2)

A partir de los ensayos de TPD se determinó la basicidad por la interacción entre el CO_2 y la superficie reducida del catalizador. Las mediciones realizadas se muestran en la figura 5.11. Se compara a los catalizadores N15C10 (sim y suc) con los óxidos impregnados por separado (C10 y N15).

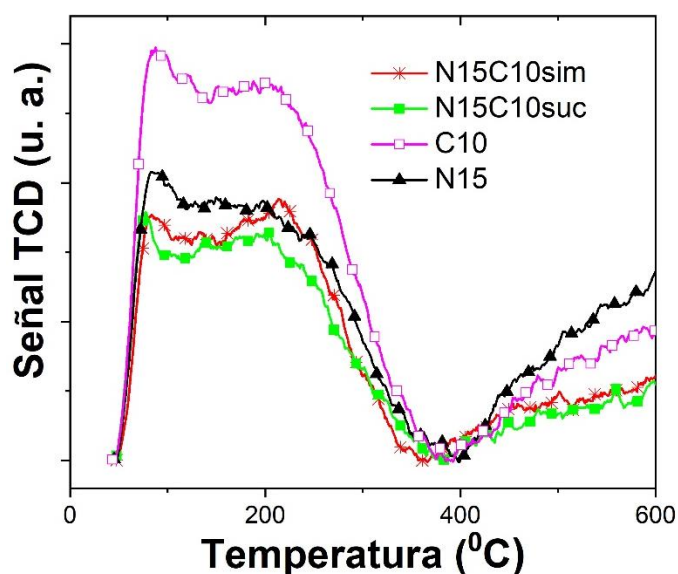


Figura 5.11: TPD- CO_2 de los catalizadores analizados.

Se identifican tres tipos de sitios básicos característicos. Los sitios que tienen especies adsorbidas que desorben a temperaturas menores a 200 °C, corresponden a sitios de basicidad baja o débiles; los que desorben especies a temperaturas entre 200 °C y 450 °C corresponden a sitios moderados, y los sitios de basicidad alta o fuertes, corresponden a temperaturas mayores a 450 °C [31]. La desorción a temperaturas bajas se atribuye a la presencia de carbonatos bidentados; a temperaturas entre 200 y 450 °C a la adsorción de hidrógeno-carbonatos y carbonatos monodentados; y a temperaturas altas, se atribuyen a otras especies asociadas con H fuertemente enlazado [32].

El perfil de TPD- CO_2 del catalizador C10 muestra tres zonas predominantes de basicidad ubicados a 75 °C, a 180 °C y a 750 °C. Corresponden a zonas de basicidad débil, moderada y fuerte, respectivamente.

En el caso del catalizador N15, se observa una zona de basicidad débil a temperaturas de aproximadamente 85 °C. La cantidad de CO₂ adsorbido decrece a medida que la temperatura aumenta. Este catalizador presenta predominantemente sitios de basicidad débil y moderada.

Para el caso de los catalizadores N15C10, la cantidad de ceria impregnada sobre el catalizador es similar a la cantidad impregnada sobre la muestra C10. Sin embargo, la menor área de CO₂ observada para estos catalizadores en comparación con el C10 permite afirmar que parte del CeO₂ no se encuentra disponible debido a la simultánea presencia de Ni. A la vez, se observa un corrimiento de la curva N15C10sim a menores temperaturas, en la zona entre 250 °C y 390 °C, respecto del catalizador N15C10suc. Esta deriva permite afirmar que la interacción del CO₂ con el catalizador es menos fuerte para el caso simultáneo, que para el caso sucesivo. Esta diferencia en las especies CO₂ adsorbidas sobre sitios básicos moderados está relacionada con los pares metal-oxígeno en la superficie del CeO₂ [33]. Los valores de desorción de CO₂ obtenidos se muestran en la tabla 5.5.

A partir de la convolución de los picos, se pudo calcular la distribución de los sitios de adsorción débiles y moderados presentes en cada catalizador. Los valores se pueden observar en la tabla 5.5. La figura 5.12 muestra la convolución de cada pico para cada muestra medida.

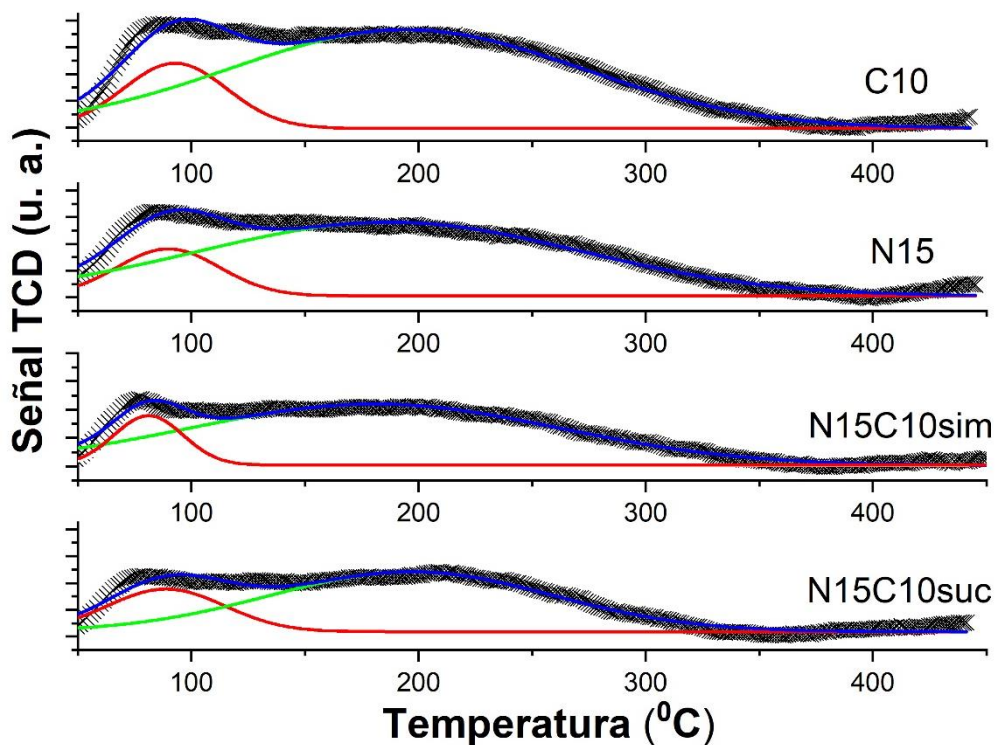


Figura 5.12: TPD-CO₂ de los catalizadores analizados. La curva azul corresponde a la medida de desorción de CO₂, la curva roja corresponde a la convolución del pico de desorción debido a los sitios de interacción débiles y la verde, a la convolución del pico de desorción dado por los sitios de interacción moderados

Tabla 5.5: Naturaleza y distribución de los sitios básicos calculados en la TPD-CO₂

Muestra	Desorción de CO ₂ (μmol CO ₂ /g catalizador)		
	Débil (<150 °C)	Moderado (150-450 °C)	Total (<450 °C)
N15C10sim	71	155	226
N15C10suc	66	144	210
N15	94	160	254
C10	121	232	353

5.4. Actividad catalítica

Los catalizadores sintetizados fueron evaluados estimando la conversión de CO₂ y la selectividad a CH₄ para diferentes temperaturas. Como paso previo a los ensayos catalíticos, las muestras fueron reducidas con una mezcla de H₂ (5%)/Ar hasta 600 °C. Las mediciones se realizaron en un rango de temperaturas entre 150 °C y 450 °C con un flujo de H₂ de 20 mL/min, He 25 mL/min y CO₂ 5mL/min. La velocidad espacial fue de aproximadamente 21500 h⁻¹. Los resultados obtenidos para la conversión y selectividad se muestran en las figura 5.13.

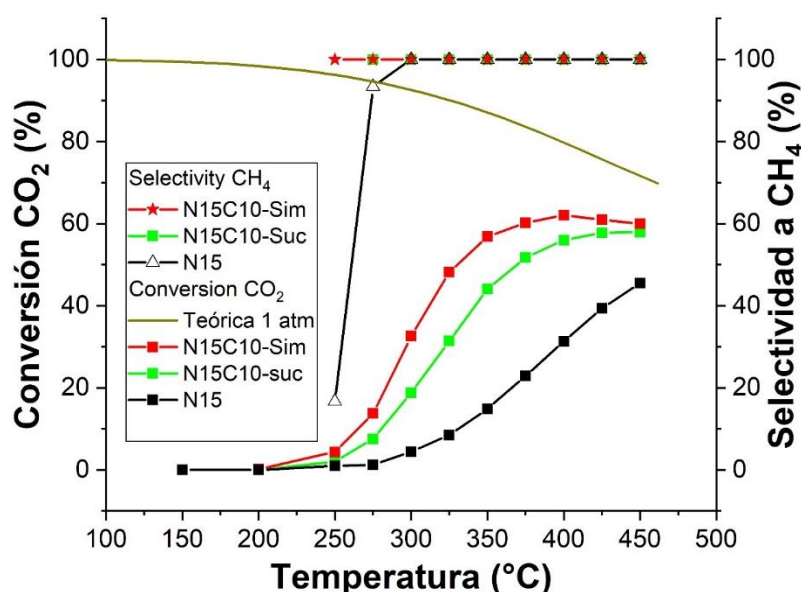


Figura 5.13: actividad catalítica de los catalizadores sintetizados.

El catalizador N15 presenta una conversión de CO₂ que crece progresivamente con la temperatura. La selectividad a CH₄ aumenta desde ~ 20% a 250 °C hasta ~ 99% a 350 °C. Los catalizadores N15C10, independientemente del método de preparación, muestran mayor conversión y selectividad que N15. Cuando se comparan entre sí los catalizadores N15C10, se observa una diferencia de actividad dependiendo del método de preparación. El catalizador N15C10sim presenta mayor conversión de CO₂ (~ 62 % a temperatura de 400 °C) que el

catalizador N15C10suc (~ 59%, a temperatura de 450 °C). A la vez, las T20 y T50 son menores en el caso del catalizador N15C10sim (T20 ~ 275 °C y T50 ~ 325 °C), que las del catalizador N15C10suc (T20 ~ 300 °C y T50 ~ 375 °C)

Ambos catalizadores presentan una selectividad a CH₄ de 100 %. Por lo tanto, el agregado de CeO₂ en N15C10 mejora la selectividad respecto de N15. El mejor catalizador obtenido fue el sintetizado mediante impregnación simultánea de las soluciones de Ni y Ce.

5.4.1. Caracterizaciones de los catalizadores medidos

5.4.1.1. Difracción de rayos X (XRPD)

La figura 5.14 muestra los difractogramas correspondientes a los catalizadores medidos en la sección anterior.

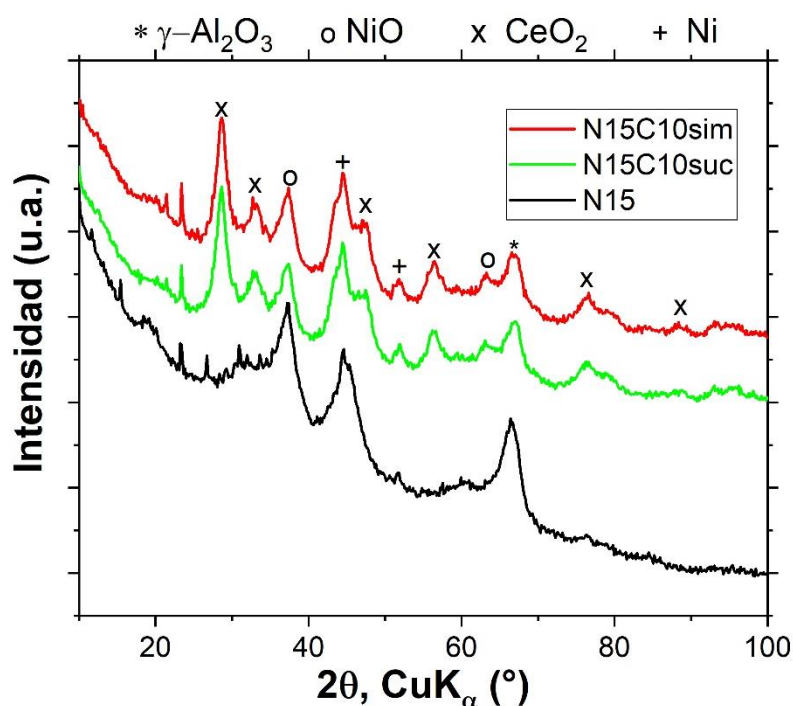


Figura 5.14: Difractograma correspondiente a los catalizadores luego del proceso de medición de actividad catalítica.

Al igual que en el caso de los catalizadores reducidos a 600 °C (Figura 5.6) se observan las fases correspondientes al NiO (PDF 01-075-0179), CeO₂ (PDF 01-089-8436), Ni (PDF 70-0989) y γ -Al₂O₃ (PDF 04-0880). El pico correspondiente al NiO (2 θ ~37°) presenta una mayor intensidad en el caso del catalizador N15 comparado con los catalizadores N15C10. En cambio en los catalizadores N15C10 el pico más intenso se lo asigna al Ni metálico (2 θ ~44°). Esto permite afirmar que el CeO₂ juega un papel importante en la reducción del NiO a Ni metálico. Sin embargo, es importante detallar, que en todos los casos se sigue observando el

pico correspondiente a la fase NiO a $2\theta \sim 37^\circ$, lo que demuestra que la reducción del NiO no es completa. Esta observación coincide con lo consignado en la Tabla 5.4, donde el consumo de H_2 luego de la activación de los catalizadores no es suficiente para reducir todo el NiO a Ni.

A partir de la fórmula de Scherrer, se determinó el tamaño de cristalita correspondiente al Ni en cada catalizador medido. Para ello, se utilizó el pico a $2\theta \sim 52^\circ$. Los valores de ancho de pico y de tamaño de cristalita se muestran en la tabla 5.6.

A partir de los valores obtenidos, se afirma que no se observa un crecimiento del tamaño de la cristalita luego de que el catalizador fue empleado para la conversión de CO_2 a CH_4 durante 9 h desde $200^\circ C$ hasta $450^\circ C$.

Tabla 5.6: Cálculos de tamaño de cristalita correspondientes a los catalizadores medidos.

Muestra	Ancho del pico ($^\circ$)	Tamaño de cristalita (nm)
N15	*	*
N15C10sim	1,33	10
N15C10suc	1,22	11

*El tamaño de cristalita para este caso no se pudo determinar adecuadamente debido a la dificultad para calcular el ancho del pico

5.4.1.2. Microscopía electrónica de transmisión

Se observó la morfología de los catalizadores N15 y N15C10sim luego de la medición usando para ello microscopía electrónica de transmisión. Las imágenes correspondientes al campo claro (Figura 5.15 A) y campo oscuro (Figura 5.15 B) del catalizador N15 se muestran a continuación.

En ambas imágenes se pueden observar las cristalitas de Ni y NiO presentes sobre la superficie del catalizador. Se estimó el tamaño de cristalita, encontrándose valores promedios de 10 nm. Estos valores coinciden con los valores obtenidos mediante XRPD (sección 5.4.1.1).

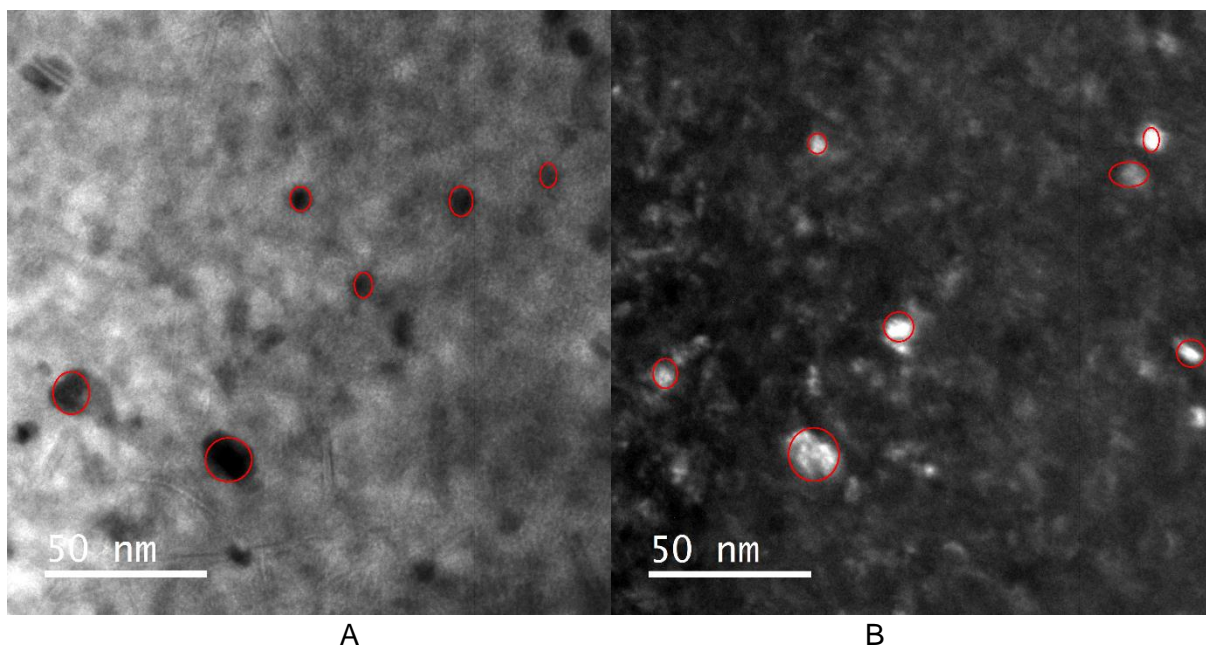


Figura 5.15: A) Imagen de campo claro del catalizador N15 medido y B) Imagen de campo oscuro del catalizador N15 medido. En ambas imágenes se marcan las cristalitas de Ni.

La figura 5.16 muestra el diagrama de difracción de electrones correspondiente a la zona de la figura 5.15.

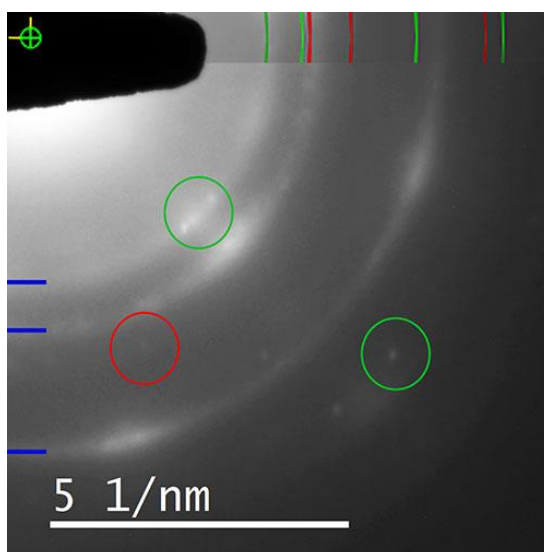


Figura 5.16: Difracción de electrones correspondiente a la zona de la figura 5.14. En azul se marcan los anillos de difracción correspondientes a la $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$. Se encuentran marcados en verde y en rojo los segmentos de los anillos correspondientes al NiO y al Ni respectivamente.

En la figura de difracción de electrones se distinguió la presencia de una serie de anillos de difracción correspondientes al soporte de alúmina así como puntos aislados correspondientes a las nanopartículas de Ni y NiO.

Este mismo análisis con TEM se realizó sobre otra zona del catalizador N15. La figura 5.17 muestra la imagen de campo claro del catalizador. En esta misma imagen se ven marcadas las cristalitas correspondientes a Ni o a NiO. Se determinó el tamaño de las mismas, encontrándose valores entre promedios de 10 nm a 15 nm.

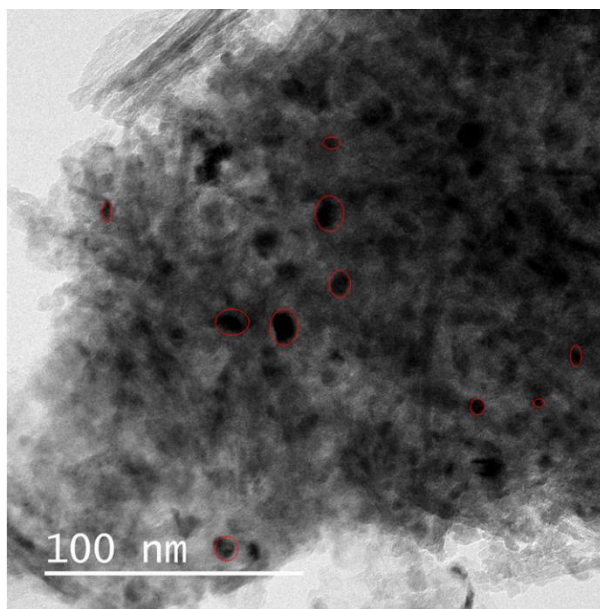


Figura 5.17: Imagen de campo claro del catalizador N15

Por último, empleando microscopía electrónica de transmisión se analizó la microestructura del catalizador N15C10sim luego de la reacción de metanación. La figura 5.18 A muestra la imagen de campo claro correspondiente al catalizador. Mediante el análisis de difracción de electrones de la figura 5.18 B, se identificaron las fases presentes en el catalizador N15C10sim. Los primeros anillos se adjudicaron a las fases CeO_2 y Ni FCC. Las cristalitas más grandes corresponden a Ni y las más pequeñas a CeO_2 . Se observan que estas fases están en íntimo contacto y que hay cristalitas de Ni accesibles para la reacción. El tamaño de la partícula de Ni que se pudo identificar fue de 35 nm.

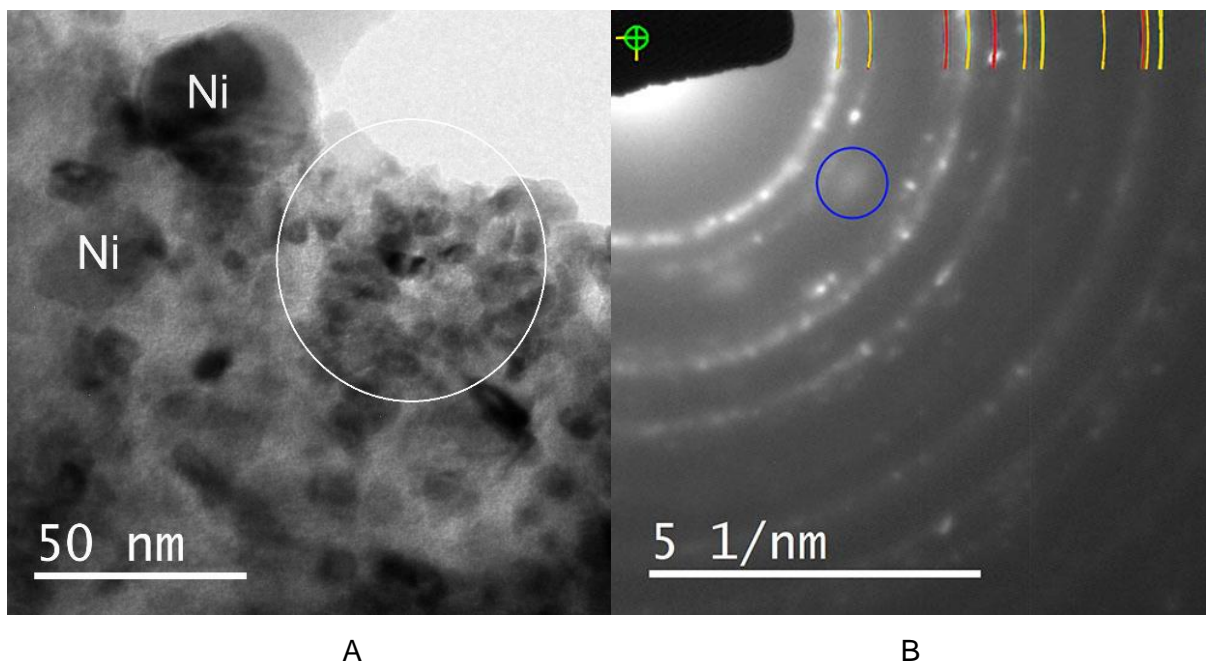


Figura 5.18: A) Imagen de campo claro del catalizador N15C10sim medido. Se aprecian las cristalitas de Ni-NiO y la zona correspondiente a las cristalitas de CeO₂. B) Diagrama de difracción de electrones del catalizador N15C10sim. Las líneas rojas y las amarillas corresponden a los anillos de Ni y de CeO₂ respectivamente.

5.5 Conclusiones

En este capítulo se analizó una de las estrategias para obtener catalizadores con menor cantidad de CeO₂ y similar actividad que en el capítulo 4. En ese sentido se propuso por un lado, emplear un soporte estructural con alta área, de disponibilidad comercial y calidad industrial, como esqueleto para dispersar tanto la fase activa Ni como el CeO₂. Por otro lado, se modificó el método de preparación del catalizador (impregnación simultánea versus impregnación sucesiva) buscando disminuir la cantidad de CeO₂ necesaria para promover la extensión de la interface entre Ni y CeO₂, sin perder actividad catalítica.

El catalizador preparado por impregnación simultánea de NiO y CeO₂ sobre Al₂O₃ exhibió la mayor conversión comparada con el catalizador N15C10suc, teniendo ambos excelente selectividad a CH₄. En el caso del catalizador N15, tanto los menores valores de conversión de CO₂ a cada temperatura estudiada como también menor selectividad a CH₄ a temperaturas menores que 300 °C, muestran el rol clave del CeO₂ en mejorar la actividad del catalizador. La caracterización de los catalizadores permite observar diferencias en sus propiedades y en la disposición de las fases activas sobre el soporte de Al₂O₃ en función del método de impregnación utilizado. El catalizador Ni15C10sim presenta mayor área específica que Ni15C10suc y mayor cantidad de Ni incorporado en la estructura de Al₂O₃, lo que resulta de una mayor extensión de la interface NiO-Al₂O₃. Las curvas de TPR-H₂ mostraron un mayor

consumo de H₂ a menores temperaturas para el catalizador Ni15C10sim, siendo esta reducción asociada a la interface CeO₂-NiO. Por su parte, los análisis de TPD-CO₂ mostraron similar perfil de basicidad independientemente del método de impregnación, aunque el catalizador Ni15C10sim presentó mayor cantidad especies CO₂ lábiles a temperaturas menores a 400 °C. Los análisis TEM confirmaron que en el catalizador Ni15C10sim las cristalitas de Ni están disponibles para la disociación de la molécula de H₂ y cercanas a las nanocristalitas de CeO₂ capaces de adsorber CO₂.

Por lo tanto, la combinación de mayor área específica, mayor incorporación de Ni²⁺ en Al₂O₃, promoción de la reducción a baja temperatura, presencia de especies CO₂ adsorbidas más lábiles de basicidad moderada y cercanía de estas especies adsorbidas a las nanopartículas de Ni, hacen que el catalizador Ni15C10sim sea más activo para la reacción de hidrogenación de CO₂ que Ni15C10suc. Este catalizador mostró una conversión de ~60% a 375-400 °C y selectividad de ~99% con 15% p/p de carga de Ni y solo 15 % p/p de carga de CeO₂. En el capítulo 6, se optimizará la cantidad de Ni y de CeO₂ agregados al soporte para mejorar la conversión de CO₂, manteniendo alta selectividad a CH₄.

5.6. Referencias

- [1] J. R. Rostrup-Nielsen, K. Pedersen, y J. Sehested, «High temperature methanation: Sintering and structure sensitivity», *Appl. Catal. Gen.*, vol. 330, pp. 134-138, oct. 2007, doi: 10.1016/j.apcata.2007.07.015.
- [2] K. Stangeland, D. Y. Kalai, H. Li, y Z. Yu, «Active and stable Ni based catalysts and processes for biogas upgrading: The effect of temperature and initial methane concentration on CO₂ methanation», *Appl. Energy*, vol. 227, pp. 206-212, oct. 2018, doi: 10.1016/j.apenergy.2017.08.080.
- [3] F. Feng, G. Song, J. Xiao, L. Shen, y S. V. Pisupati, «Carbon deposition on Ni-based catalyst with TiO₂ as additive during the syngas methanation process in a fluidized bed reactor», *Fuel*, vol. 235, pp. 85-91, ene. 2019, doi: 10.1016/j.fuel.2018.07.076.
- [4] M. A. A. Aziz, A. A. Jalil, S. Triwahyono, y M. W. A. Saad, «CO₂ methanation over Ni-promoted mesostructured silica nanoparticles: Influence of Ni loading and water vapor on activity and response surface methodology studies», *Chem. Eng. J.*, vol. 260, pp. 757-764, ene. 2015, doi: 10.1016/j.cej.2014.09.031.
- [5] Z. Zhang *et al.*, «Impacts of nickel loading on properties, catalytic behaviors of Ni/γ-Al₂O₃ catalysts and the reaction intermediates formed in methanation of CO₂», *Int. J. Hydrog. Energy*, vol. 44, n.º 18, pp. 9291-9306, abr. 2019, doi: 10.1016/j.ijhydene.2019.02.129.
- [6] P. Riani, E. Spennati, M. V. Garcia, V. S. Escribano, G. Busca, y G. Garbarino, «Ni/Al₂O₃ catalysts for CO₂ methanation: Effect of silica and nickel loading», *Catal. Hydrog. Purif.*, vol. 48, n.º 64, pp. 24976-24995, jul. 2023, doi: 10.1016/j.ijhydene.2023.01.002.
- [7] A. Ferreira y J. Branco, «Methanation of CO₂ over nanostructured nickel-4f block element bimetallic oxides», *Int. J. Hydrog. Energy*, vol. 44, feb. 2019, doi: 10.1016/j.ijhydene.2019.01.160.

- [8] C. Liang *et al.*, «Methanation of CO₂ over Ni/Al₂O₃ modified with alkaline earth metals: Impacts of oxygen vacancies on catalytic activity», *Int. J. Hydrog. Energy*, vol. 44, n.º 16, pp. 8197-8213, mar. 2019, doi: 10.1016/j.ijhydene.2019.02.014.
- [9] M.-J. Kim *et al.*, «Effect of surface properties controlled by Ce addition on CO₂ methanation over Ni/Ce/Al₂O₃ catalyst», *Int. J. Hydrog. Energy*, vol. 45, n.º 46, Art. n.º 46, sep. 2020, doi: 10.1016/j.ijhydene.2020.06.144.
- [10] G. Garbarino, P. Riani, L. Magistri, y G. Busca, «A study of the methanation of carbon dioxide on Ni/Al₂O₃ catalysts at atmospheric pressure», *Int. J. Hydrog. Energy*, vol. 39, n.º 22, pp. 11557-11565, jul. 2014, doi: 10.1016/j.ijhydene.2014.05.111.
- [11] L. D. Hart y E. Lense, *Alumina Chemicals: Science and Technology Handbook*. John Wiley & Sons, 1990.
- [12] M. Trueba y S. P. Trasatti, «γ-Alumina as a Support for Catalysts: A Review of Fundamental Aspects», *Eur. J. Inorg. Chem.*, vol. 2005, n.º 17, pp. 3393-3403, 2005, doi: 10.1002/ejic.200500348.
- [13] A. Cárdenas-Arenas *et al.*, «Isotopic and in situ DRIFTS study of the CO₂ methanation mechanism using Ni/CeO₂ and Ni/Al₂O₃ catalysts», *Appl. Catal. B Environ.*, vol. 265, p. 118538, may 2020, doi: 10.1016/j.apcatb.2019.118538.
- [14] H. Liu, X. Zou, X. Wang, X. Lu, y W. Ding, «Effect of CeO₂ addition on Ni/Al₂O₃ catalysts for methanation of carbon dioxide with hydrogen», *J. Nat. Gas Chem.*, vol. 21, n.º 6, pp. 703-707, nov. 2012, doi: 10.1016/S1003-9953(11)60422-2.
- [15] L. Zhou, Q. Wang, L. Ma, J. Chen, J. Ma, y Z. Zi, «CeO₂ Promoted Mesoporous Ni/γ-Al₂O₃ Catalyst and its Reaction Conditions For CO₂ Methanation», *Catal. Lett.*, vol. 145, n.º 2, pp. 612-619, feb. 2015, doi: 10.1007/s10562-014-1426-y.
- [16] W. Nie, X. Zou, X. Shang, X. Wang, W. Ding, y X. Lu, «CeO₂-assisted Ni nanocatalysts supported on mesoporous γ-Al₂O₃ for the production of synthetic natural gas», *Fuel*, vol. 202, pp. 135-143, ago. 2017, doi: 10.1016/j.fuel.2017.04.026.
- [17] Y. Wu *et al.*, «Ni nanocatalysts supported on mesoporous Al₂O₃ –CeO₂ for CO₂ methanation at low temperature», *RSC Adv.*, vol. 10, n.º 4, pp. 2067-2072, 2020, doi: 10.1039/C9RA08967E.
- [18] M. Ding *et al.*, «Enhancement of methanation of bio-syngas over CeO₂-modified Ni/Al₂O₃ catalysts», *Biomass Bioenergy*, vol. 85, pp. 12-17, feb. 2016, doi: 10.1016/j.biombioe.2015.11.025.
- [19] W. Gac, W. Zawadzki, M. Rotko, G. Słowik, y M. Greluk, «CO₂ Methanation in the Presence of Ce-Promoted Alumina Supported Nickel Catalysts: H₂S Deactivation Studies», *Top. Catal.*, vol. 62, n.º 5, pp. 524-534, jun. 2019, doi: 10.1007/s11244-019-01148-3.
- [20] K. Kamonsuangkasem, S. Therdthianwong, A. Therdthianwong, y N. Thammajak, «Remarkable activity and stability of Ni catalyst supported on CeO₂-Al₂O₃ via CeAlO₃ perovskite towards glycerol steam reforming for hydrogen production», *Appl. Catal. B Environ.*, vol. 218, pp. 650-663, dic. 2017, doi: 10.1016/j.apcatb.2017.06.073.

- [21] A. Alarcón, J. Guilera, J. A. Díaz, y T. Andreu, «Optimization of nickel and ceria catalyst content for synthetic natural gas production through CO₂ methanation», *Fuel Process. Technol.*, vol. 193, pp. 114-122, oct. 2019, doi: 10.1016/j.fuproc.2019.05.008.
- [22] G. De Piano, J. J. Andrade Gamboa, A. M. Condó, S. Bengió, y F. C. Gennari, «Bimetallic Ni-Fe catalysts for methanation of CO₂: Effect of the support nature and reducibility», *Appl. Catal. Gen.*, vol. 634, p. 118540, mar. 2022, doi: 10.1016/j.apcata.2022.118540.
- [23] M. Thommes *et al.*, «Physisorption of gases, with special reference to the evaluation of surface area and pore size distribution (IUPAC Technical Report)», *Pure Appl. Chem.*, vol. 87, n.º 9-10, Art. n.º 9-10, oct. 2015, doi: 10.1515/pac-2014-1117.
- [24] V. J. Ingram-Jones, R. C. T. Slade, T. W. Davies, J. C. Southern, y S. Salvador, «Dehydroxylation sequences of gibbsite and boehmite: study of differences between soak and flash calcination and of particle-size effects», *J. Mater. Chem.*, vol. 6, n.º 1, pp. 73-79, ene. 1996, doi: 10.1039/JM9960600073.
- [25] A. Boumaza *et al.*, «Transition alumina phases induced by heat treatment of boehmite: An X-ray diffraction and infrared spectroscopy study», *J. Solid State Chem.*, vol. 182, n.º 5, pp. 1171-1176, may 2009, doi: 10.1016/j.jssc.2009.02.006.
- [26] A. Odaka, T. Yamaguchi, T. Fujita, S. Taruta, y K. Kitajima, «Cation dopant effect on phase transformation and microstructural evolution in M²⁺-substituted γ -alumina powders», *J. Mater. Sci.*, vol. 43, n.º 8, pp. 2713-2720, abr. 2008, doi: 10.1007/s10853-008-2485-5.
- [27] L. Yang, L. Pastor-Pérez, S. Gu, A. Sepúlveda-Escribano, y T. R. Reina, «Highly efficient Ni/CeO₂-Al₂O₃ catalysts for CO₂ upgrading via reverse water-gas shift: Effect of selected transition metal promoters», *Appl. Catal. B Environ.*, vol. 232, pp. 464-471, sep. 2018, doi: 10.1016/j.apcatb.2018.03.091.
- [28] P.-P. Li, W.-Z. Lang, K. Xia, L. Luan, X. Yan, y Y.-J. Guo, «The promotion effects of Ni on the properties of Cr/Al catalysts for propane dehydrogenation reaction», *Appl. Catal. Gen.*, vol. 522, pp. 172-179, jul. 2016, doi: 10.1016/j.apcata.2016.05.007.
- [29] Y. Li, B. Zhang, X. Tang, Y. Xu, y W. Shen, «Hydrogen production from methane decomposition over Ni/CeO₂ catalysts», *Catal. Commun.*, vol. 7, n.º 6, Art. n.º 6, jun. 2006, doi: 10.1016/j.catcom.2005.12.002.
- [30] T. A. Maia y E. M. Assaf, «Catalytic features of Ni supported on CeO₂-ZrO₂ solid solution in the steam reforming of glycerol for syngas production», *RSC Adv.*, vol. 4, n.º 59, pp. 31142-31154, jul. 2014, doi: 10.1039/C4RA02886D.
- [31] Q. Pan, J. Peng, T. Sun, S. Wang, y S. Wang, «Insight into the reaction route of CO₂ methanation: Promotion effect of medium basic sites», *Catal. Commun.*, vol. 45, pp. 74-78, feb. 2014, doi: 10.1016/j.catcom.2013.10.034.
- [32] Q. Pan, J. Peng, S. Wang, y S. Wang, «In situ FTIR spectroscopic study of the CO₂ methanation mechanism on Ni/Ce_{0.5}Zr_{0.5}O₂», *Catal. Sci. Technol.*, vol. 4, n.º 2, Art. n.º 2, ene. 2014, doi: 10.1039/C3CY00868A.
- [33] Y. Liu, Y. Wu, Z. Akhtamberdinova, X. Chen, G. Jiang, y D. Liu, «Dry Reforming of Shale Gas and Carbon Dioxide with Ni-Ce-Al₂O₃ Catalyst: Syngas Production Enhanced over Ni-CeO_x Formation», *ChemCatChem*, vol. 10, n.º 20, pp. 4689-4698, 2018, doi: 10.1002/cctc.201800829.

Capítulo 6

Optimización de los parámetros de actividad catalítica de los catalizadores de Ni-CeO₂ soportados sobre Alúmina

En este capítulo se presentarán los estudios relacionados con catalizadores Ni-CeO₂ con composiciones distintas de Ni y CeO₂ depositados sobre Alúmina y preparados mediante impregnación simultánea. Estos catalizadores fueron estudiados para establecer la influencia de la composición en las características texturales, microestructurales, estructurales y de composición química, como también reducibilidad y basicidad de la superficie. Luego estas propiedades se correlacionaron con la actividad de los catalizadores frente a la reacción de metanación, buscando comprender las interacciones entre fase activa, promotor y soporte para poder seleccionar aquel que con la menor cantidad de CeO₂ presenta mayor actividad catalítica. El mejor catalizador fue testeado para la reacción de metanación de CO₂ por largos tiempos de operación, para evaluar la estabilidad e identificar posibles procesos de degradación. El estudio de completa con la evaluación de la energía de activación.

6.1. Introducción

En el capítulo anterior se evaluó el comportamiento catalítico de muestras con NiO y CeO₂ impregnadas sobre un soporte inerte de fases metaestables de Al₂O₃. A partir de los resultados obtenidos, se constató que el catalizador N15C10 impregnado en forma simultánea presentaba mayor conversión de CO₂ y mayor selectividad a CH₄ que el catalizador impregnado en forma sucesiva en el rango de temperatura entre 200 y 450 °C. Para el presente capítulo se sintetizaron catalizadores Ni-CeO₂ mediante impregnación simultánea, modificando la composición de Ni y de Ce, tratando de minimizar la cantidad de CeO₂. Para ello se sintetizaron muestras cuyo % p/p de Ni y de Ce fue N10C10, N15C10, N15C15, N20C15, N10C20, N15C20 N20C20 y N30C20. Para facilitar las comparaciones de las caracterizaciones y de las mediciones de desempeño catalítico, se agrupó a los catalizadores en tres grupos: el grupo 1 corresponde a los catalizadores con 10% p/p de Ce, N10C10 y N15C10. El grupo 2, presenta catalizadores con 15% p/p de Ce (N15C15 y N20C15). El grupo 3, son los catalizadores con 20% p/p de Ce (N10C20, N15C20, N20C20 y N30C20).

6.2. Caracterización

6.2.1. Difracción de rayos X (XRPD) de los catalizadores calcinados

Las muestras calcinadas fueron caracterizadas por difracción de rayos X. Los difractogramas correspondientes a los estados oxidados se muestran en la figura 6.1 A y B.

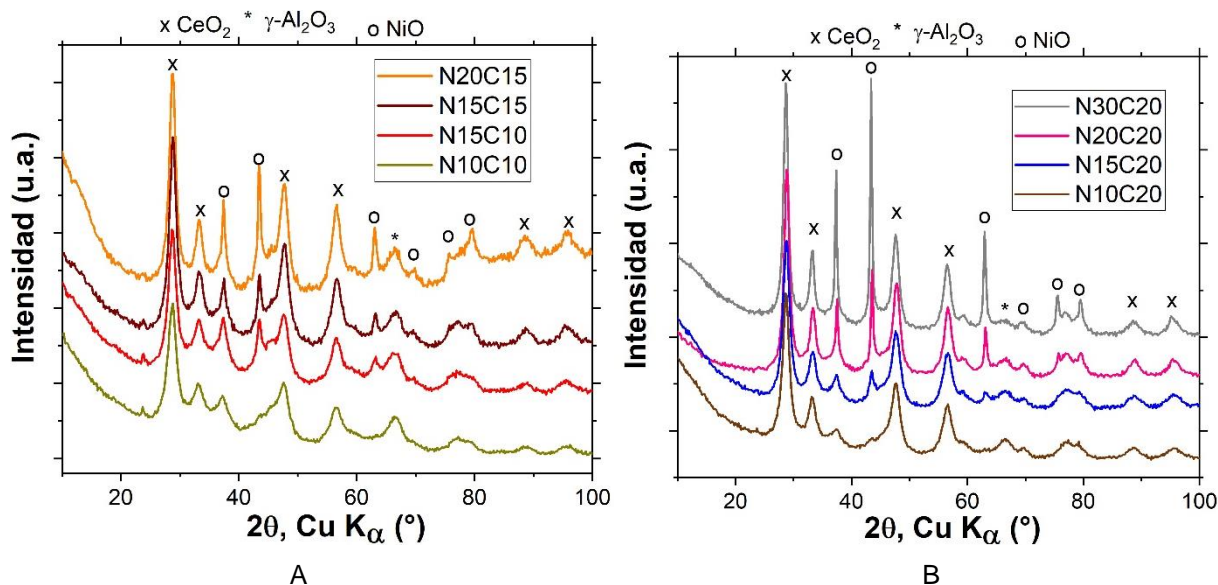


Figura 6.1: A) y B) Difractogramas de los catalizadores calcinados a 600 °C.

A partir de dichas figuras, se pueden identificar las fases CeO_2 y NiO. Los picos a $2\theta \sim 28,5^\circ$, $2\theta \sim 33,1^\circ$, $2\theta \sim 47,5^\circ$ y $2\theta \sim 56,3^\circ$, corresponden al CeO_2 (PDF 01-089-8436). A la vez, se observan los picos correspondientes a la fase cúbica NiO (PDF 01-075-0179) a $2\theta \sim 37,2^\circ$ y $2\theta \sim 43,7^\circ$. El corrimiento del pico a $2\theta \sim 66,7^\circ$ es por efecto del Ni^{2+} introducido dentro de la estructura del soporte Al_2O_3 , tal como se describió en la sección 5.3.3. Se observa una disminución en la intensidad de este pico, a medida que aumenta el contenido de Ce y Ni presente en cada catalizador. Por ejemplo, en la figura 6.1 B se observa una disminución apreciable de la intensidad del pico de la $\gamma-Al_2O_3$ a medida que aumenta la concentración de los metales impregnados. Así mismo se nota un aumento de la intensidad de los picos de Ni conforme aumenta el contenido de Ni en los catalizadores.

6.2.2. Caracterización textural por fisisorción de N_2

Los catalizadores sintetizados fueron caracterizados mediante isothermas de adsorción y desorción de N_2 . Las imágenes correspondientes a estas isothermas se muestran en la figura 6.2 A y B. Todos los catalizadores analizados presentaron isothermas de adsorción de tipo IV con *loop* de histéresis del tipo H3 [1]. A partir del método de BJH, se determinó que el material presenta predominantemente mesoporos con tamaños medios de poro entre 3,8 y 6,1 nm.

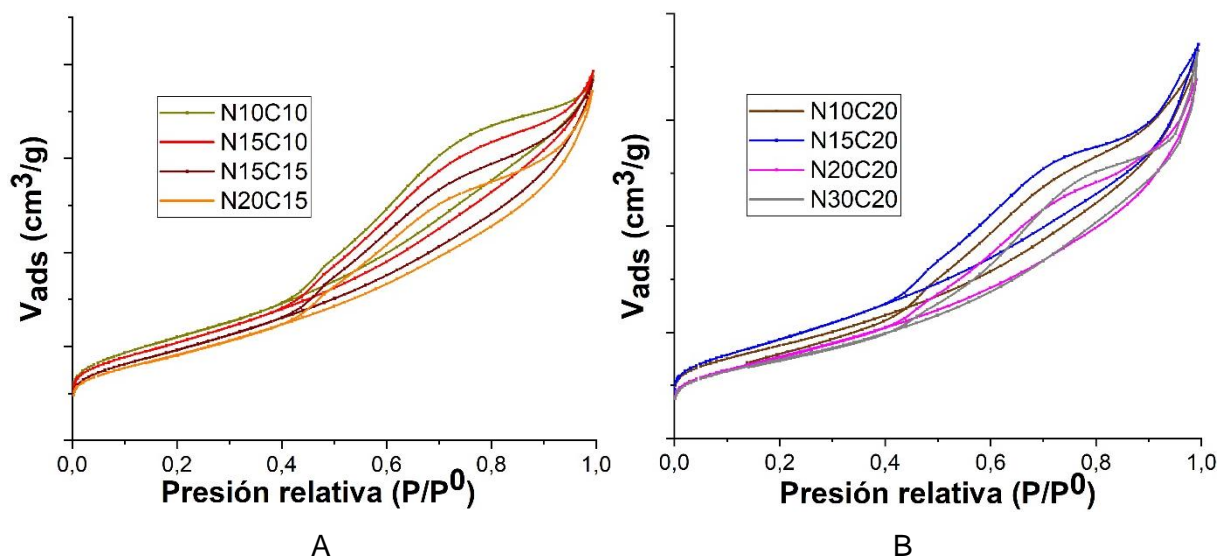


Figura 6.2: A) y B). Isothermas de adsorción de los catalizadores sintetizados.

Los valores correspondientes al área superficial, al tamaño medio de poro así como al volumen de microporos se muestran en la tabla 6.1. Se observa que a medida que aumenta la concentración de Ni y Ce en cada catalizador, disminuye el área superficial disponible para la fisorción de N_2 . Adicionalmente se realizaron mediciones de EDXS de cada catalizador, para corroborar que la relación promedio de Ni y Ce presente en cada muestra es cercana a la nominal.

Tabla 6.1: Caracterización textural por fisorción de los catalizadores sintetizados.

Muestra	Área superficial específica (m^2/g) ^a	Tamaño medio de poro (nm)	Volumen de microporos (cm^3/min)	Volumen total de poros (cm^3/min)	Relación Ni/Ce*
N10C10	198	3,8/5,4	0,02	0,28	1,14
N15C10	188	3,8/5,4	0,02	0,28	1,57
N15C15	176	3,8/4,8	0,02	0,28	1,12
N20C15	163	3,8	0,01	0,27	1,38
N10C20	157	3,8	0,01	0,26	0,54
N15C20	171	3,8/5,1	0,02	0,27	0,77
N20C20	144	3,8/5,4	0,01	0,24	0,96
N30C20	134	3,6/6,0	0,01	0,24	1,55

* Determinado mediante EDXS promediando 5 mediciones.

6.2.3. Reducción a temperatura programada (TPR)

Para determinar rangos de temperaturas de consumo de hidrógeno y la cantidad de hidrógeno involucrada, se caracterizaron los catalizadores mediante ensayos de reducción a temperatura programada. Para ello se limpió la superficie del catalizador mediante pulsos de O_2 a $450\text{ }^\circ\text{C}$ y se evaluó el comportamiento bajo una atmósfera de H_2 5% en Ar desde temperatura ambiente hasta los $900\text{ }^\circ\text{C}$. Las curvas de TPR obtenidas se muestran en la figura 6.3 A y B.

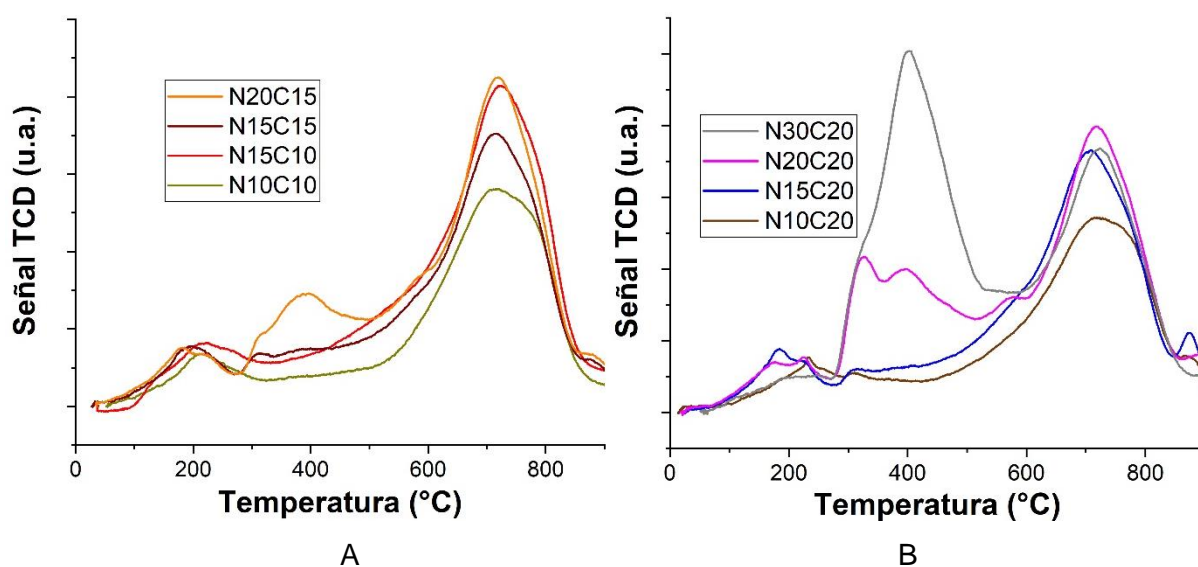


Figura 6.3: A) y B) TPR de las muestras reducidas hasta $900\text{ }^\circ\text{C}$.

En las figuras se observan de dos a tres zonas de reducción dependiendo de la concentración de Ni presente en la muestra. En el caso de los catalizadores con concentraciones de Ni de 10 %p/p (N10Cy) y 15 %p/p (N15Cy) se observan dos picos, mientras que en los catalizadores con Ni 20 % p/p se observan tres picos. El primer pico a $\sim 200\text{ }^\circ\text{C}$ corresponde a la reducción de la ceria debida a dos factores: la activación del H_2 dada por NiO, y la formación de vacancias en la ceria. Diferentes autores han sugerido que la reducción del oxígeno adsorbido es el responsable del consumo de hidrógeno a bajas temperaturas. A la vez, esta reducción está relacionada con dos fenómenos simultáneos: la formación de una solución sólida Ni-O-Ce y la formación de vacancias [2-4]. Las muestras con contenido N20 y N30 presentan una zona de reducción a temperaturas de $\sim 400\text{ }^\circ\text{C}$ correspondiente a la reducción de NiO que interactúa débilmente con el soporte. Por último, a temperaturas de $\sim 700\text{ }^\circ\text{C}$, se observa una tercera zona, correspondiente a la reducción de las cristalitas de NiO que interactúan fuertemente con el soporte, y con el CeO_2 en contacto con Al_2O_3 . Este último pico se desplaza a menores temperaturas a medida que aumenta la

cantidad de Ni. Los valores correspondientes al consumo teórico y experimental de H₂ en cada uno de los catalizadores se visualizan en la tabla 6.2. El consumo teórico de H₂ se calculó suponiendo reducción total de Ni²⁺ a Ni⁰ y reducción del soporte de Ce⁴⁺ a Ce³⁺.

Tabla 6.2: Consumo teórico y experimental de los catalizadores.

Muestra	Consumo teórico de H ₂ (μmol/g)			Consumo experimental de H ₂ (μmol/g)
	Ce ⁴⁺ →Ce ³⁺	Ni ²⁺ →Ni ⁰	Total	Total
N10C10	339	1618	1957	1789 (1650)*
N15C10	336	2402	2738	2641 (2175)*
N15C15	496	2368	2864	2724 (2107)*
N20C15	492	3135	3627	3309 (2804)*
N10C20	664	1584	2248	1820 (1739)*
N15C20	657	2351	3008	2948 (2288)*
N20C20	649	3100	3749	3292 (2081)*
N30C20	632	4531	5163	4490 (4318)*

*consumo experimental de H₂ correspondiente al pico de ~700 °C

A partir de los resultados obtenidos, se constató que los valores experimentales de consumo de H₂ en cada catalizador son menores que los valores teóricos. Esto permite afirmar que en ninguno de los casos ocurre reducción total del NiO ni del Ce⁴⁺ a Ce³⁺.

6.2.4. Desorción a temperatura programada

A todos los catalizadores sintetizados se les realizó un ensayo de desorción de CO₂ a temperatura programada, en forma análoga a los ensayos realizados en los capítulos anteriores. De esta forma se buscó determinar la cantidad y la fortaleza de los sitios básicos presentes en cada uno de los catalizadores.

Los sitios cuyas especies se desorben a temperaturas menores a 200 °C, corresponden a sitios de basicidad baja; los que desorben a temperaturas entre 200 °C y 450 °C corresponden a sitios moderados, y los sitios de basicidad alta, corresponden a temperaturas mayores a 450 °C. Estas regiones se asocian, respectivamente, a sitios básicos de Lewis del tipo débil, moderados y fuertes.

El CO₂ adsorbido en los catalizadores puede formar 5 especies predominantes por debajo de los 450 °C, de acuerdo con la literatura [5]. Los carbonatos bidentados predominan en las regiones de sitios débiles, los hidrógeno-carbonatos y carbonatos monodentados predominan

en las zonas de sitios básicos moderados [5, 6]. Lo sitios básicos moderados son aquellos que participan de la reacción de metanación de CO_2 . Las mediciones realizadas se muestran en la figura 6.4 A y B.

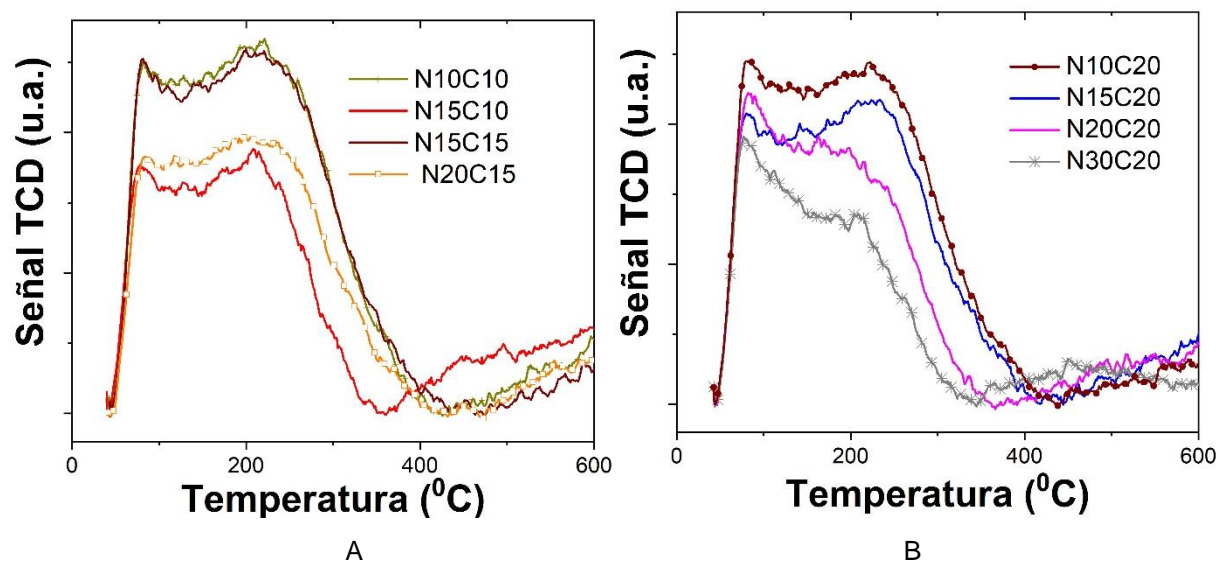


Figura 6.4: A) y B) Desorción a temperatura programada de los catalizadores.

Se puede ver que los catalizadores N10C10 y N15C15 presentan una mayor cantidad de sitios de basicidad moderados asociados con la desorción de CO_2 a temperaturas entre los 200 °C y los 400 °C. En el caso de los catalizadores NxC_{20} , se observa que a medida que aumenta la cantidad de Ni impregnada sobre estos catalizadores, disminuye la cantidad de sitios básicos disponibles para la adsorción y desorción de CO_2 . Esto se ve reflejado en el desplazamiento hacia la izquierda de la curva de desorción desde concentraciones más bajas de Ni a concentraciones más altas. De los catalizadores analizados, el N15C15 presenta un mejor compromiso entre cantidad de Ni y CeO_2 , teniendo además la mayor capacidad de adsorción de CO_2 .

6.3. Actividad catalítica

Para analizar la actividad catalítica de los catalizadores sintetizados se midió la conversión de CO_2 y la selectividad a CH_4 bajo condiciones análogas a las descritas en el capítulo 5. Es decir, en condiciones de flujo de H_2 de 5 mL/min, de CO_2 de 20 mL/min y de He de 25 mL/min y en un rango de temperaturas entre 200 y 450 °C. La velocidad espacial fue de aproximadamente 21500 h^{-1} . Los catalizadores se caracterizaron en función de las temperaturas a la cuales la conversión de CO_2 alcanzada fue de 20 % (T20) y 50 % (T50). Los catalizadores N20C15, N15C20, N20C20 y N30C20 presentan los menores valores de T20 (~260 °C) y T50 (~300 °C). El catalizador N15C15, presenta valores ligeramente mayores

de T20 (~275 °C) y T50 (~305 °C). Las muestras N15C10, N10C10 y N10C20 presentan los valores mayores de T20 (~280 °C) y T50 (~350 °C). Las figuras 6.5 A y B muestran los resultados obtenidos de la conversión de CO₂ de las muestras analizadas, así como la curva teórica (línea continua) correspondiente a la reacción de metanación a 1 atm.

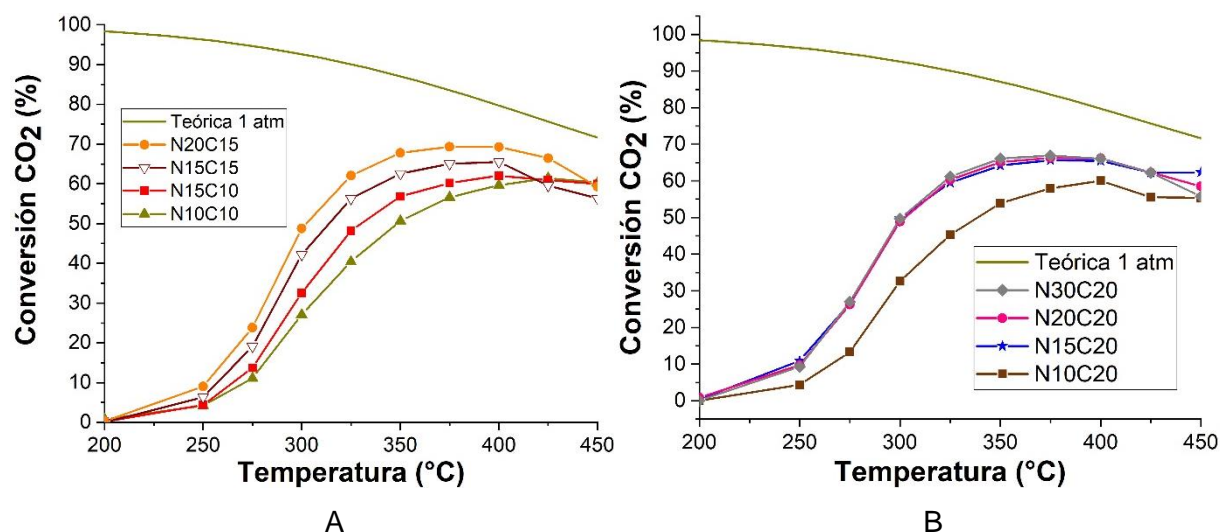


Figura 6.5: A) y B) Conversión de CO₂ de los catalizadores sintetizados.

Como se aprecia en las figuras 6.5 A y B los catalizadores N15C15, N20C15, N15C20, N20C20 y N30C20, presentan los valores más altos de conversión de CO₂ (entre 65 y 69 % a 375 °C). Las figuras 6.6 A y B muestran los valores de selectividad a CH₄. En todos los catalizadores analizados se observan valores mayores a 99% para temperaturas superiores o iguales a 250 °C.

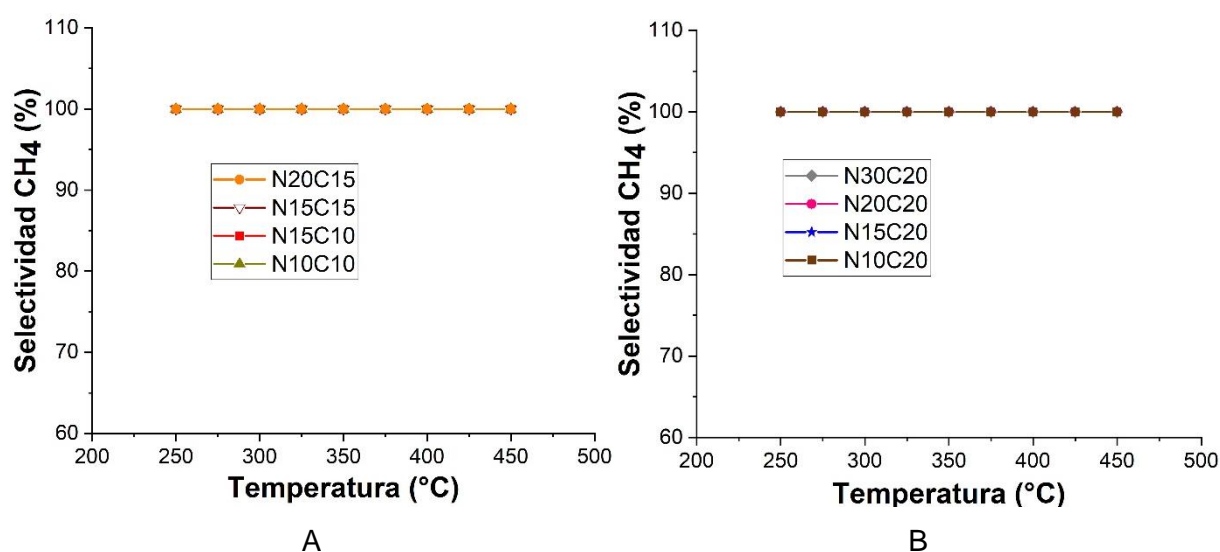


Figura 6.6: A) y B) Selectividad a CH₄ de los catalizadores medidos.

Para realizar el análisis de estabilidad se seleccionó el catalizador N15C15. Esta elección se basó en que este catalizador requiere menor cantidad de CeO_2 (y por ende se estima menor costo) comparado con el resto de los catalizadores con similares conversiones de CO_2 sintetizados sobre alúmina; además, el catalizador N15C15 presenta mayor adsorción de CO_2 en la zona de basicidad media y buena reducibilidad a baja temperatura, es decir sin NiO libre que interaccione débilmente con el soporte.

La muestra fue pre-tratada siguiendo el mismo protocolo descrito anteriormente en este capítulo. Para realizar la medición, se fijó la temperatura del reactor a $375\text{ }^\circ\text{C}$ y se hizo circular un flujo gas consistente en H_2 , 5 mL/min, CO_2 , 20 mL/min y He, 25 mL/min durante 85 horas. Los parámetros de actividad catalítica obtenidos se grafican en la figura 6.7.

El N15C15 presentó una buena estabilidad con valores promedios de conversión de CO_2 de aproximadamente 68 % y de selectividad a CH_4 mayor a 99 %.

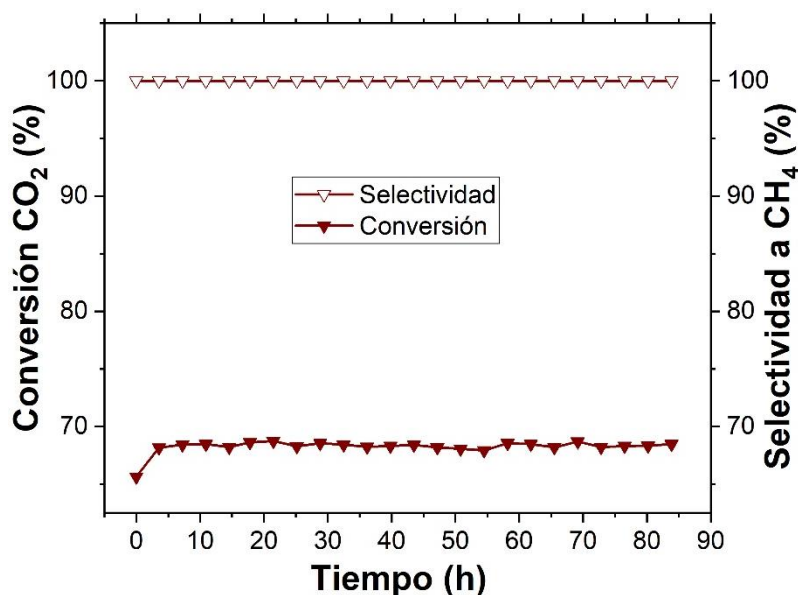


Figura 6.7: Estabilidad del catalizador N15C15 a largos tiempos de operación.

6.4. Caracterización de los catalizadores medidos

6.4.1. Difracción de Rayos X (XRPD)

Se caracterizaron a los catalizadores medidos mediante difracción de rayos X, tal como se muestra en la figura 6.8.

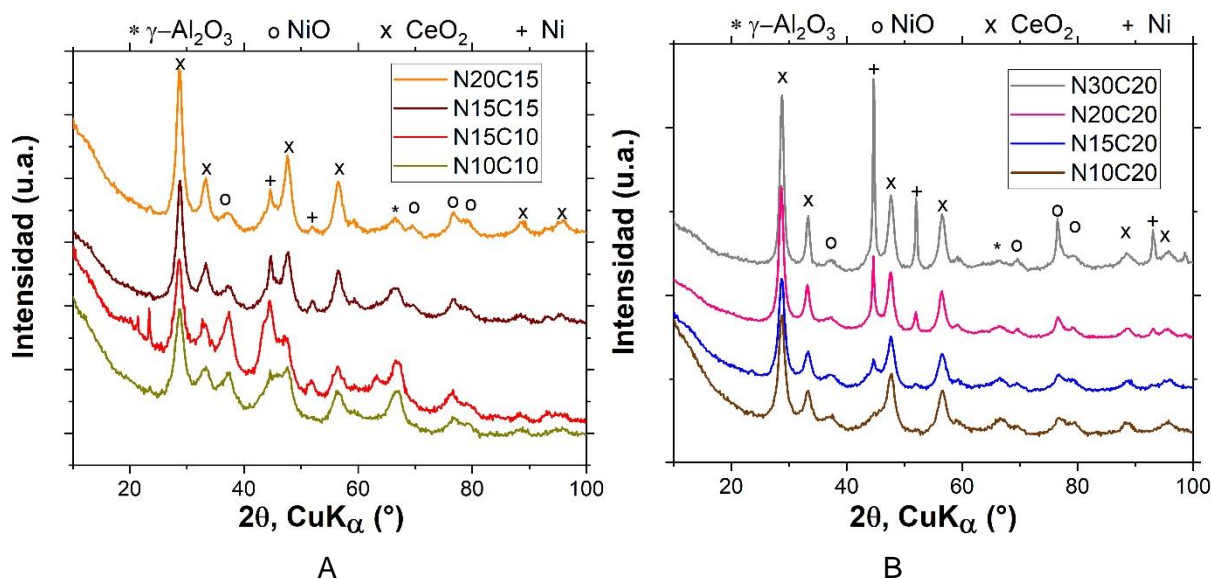


Figura 6.8: A) y B) Difractogramas correspondiente a los catalizadores medidos con diferente contenido de Ni y CeO_2 .

Se observan las fases NiO (PDF 01-075-0179), CeO_2 (PDF 01-089-8436), Ni (PDF 70-0989) y $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ (PDF 04-0880). En todos los catalizadores, se observa el pico de difracción correspondiente al Ni metálico ($2\theta \sim 44^\circ$). Tal como se ve en la figura 6.8 B, la intensidad del pico de Ni aumenta a medida que aumenta la cantidad de Ni en cada catalizador. Sin embargo, es importante acotar, que en todos los casos se sigue observando el pico correspondiente a la fase NiO a $2\theta \sim 37^\circ$. Esto permite afirmar que la reducción del NiO luego de la reducción en flujo de H_2 5%/Ar hasta 600°C no es completa.

A partir de la fórmula de Scherrer, se determinó el tamaño de la cristalita de Ni en cada catalizador medido, usando para ello el pico correspondiente a $2\theta \sim 52^\circ$. Los valores de ancho de pico y de tamaño de la cristalita se muestran en la tabla 6.3.

Tabla 6.3: Tamaño de cristalita de Ni presente en los catalizadores medidos.

Muestra	Ancho del pico ($^\circ$)	Tamaño de cristalita (nm)
N10C10	*	*
N15C10	1,33	10
N15C15	1,16	12
N20C15	1,10	12
N10C20	*	*
N15C20	1,39	10
N20C20	0,96	14
N30C20	0,42	33

* No se pudo determinar el ancho de pico debido a su baja intensidad.

Se observa un crecimiento del tamaño de la cristalita a medida que aumenta la concentración de Ni presente en cada catalizador. Las partículas de Ni presentan un mayor tamaño conforme aumenta la carga de este metal en cada catalizador.

A partir del pico $2\theta \sim 28,5^\circ$ correspondiente al CeO_2 , se estimaron sus tamaños de cristalita para cada uno de los catalizadores en estado oxidado y reducido. Los valores obtenidos se muestran en la Tabla 6.4.

Tabla 6.4: Tamaño de cristalita de CeO_2 presente en los catalizadores oxidados y medidos.

Muestra	Estado oxidado		Catalizadores medidos	
	Ancho del pico ($^\circ$)	Tamaño de cristalita (nm)	Ancho del pico ($^\circ$)	Tamaño de cristalita (nm)
N10C10	2,47	19	2,45	19
N15C10	2,22	21	2,29	21
N15C15	2,08	23	2,11	23
N20C15	1,81	26	1,88	25
N10C20	2,05	23	1,98	24
N15C20	1,99	24	1,99	24
N20C20	1,49	32	1,46	32
N30C20	1,36	35	1,17	41

Se observa que el tamaño de cristalita del CeO_2 luego de la medición no crece apreciablemente respecto del tamaño calculado en el estado oxidado. A la vez, se puede afirmar que como los tamaños de partículas son nanométricos y no se aprecia crecimiento cristalino considerable, se da una gran interacción entre el soporte, el CeO_2 y el NiO.

6.4.2. Espectroscopía Raman

Se realizaron mediciones de espectroscopía Raman sobre los catalizadores N15C10sim, N15C10suc y N15C15 tal cual se muestran en la figura 6.9. Se busca obtener información sobre los defectos estructurales en el CeO_2 y su relación con el método de preparación (simultáneo versus sucesivo) y con la interface Ni- CeO_2 .

Los catalizadores Ni- CeO_2 presentan un pico alrededor de los 460 cm^{-1} . Esta banda corresponde al modo F_{2g} de la fase tipo fluorita del CeO_2 y refleja las vibraciones de los átomos de oxígeno alrededor del catión Ce^{4+} . A los valores de 223 cm^{-1} y de $550\text{-}640 \text{ cm}^{-1}$ se observan las bandas correspondientes a los defectos de la estructura de CeO_2 [8]. Esta última banda, a $550\text{-}640 \text{ cm}^{-1}$, presenta dos contribuciones. La primera, corresponde a la presencia de vacancias de oxígeno (D1, centrada a 580 cm^{-1}) y a la formación de cationes Ce^{3+} , mientras que la segunda banda, corresponde a la sustitución del catión Ni^{2+} dentro de la estructura del CeO_2 (D2 a 620 cm^{-1}).

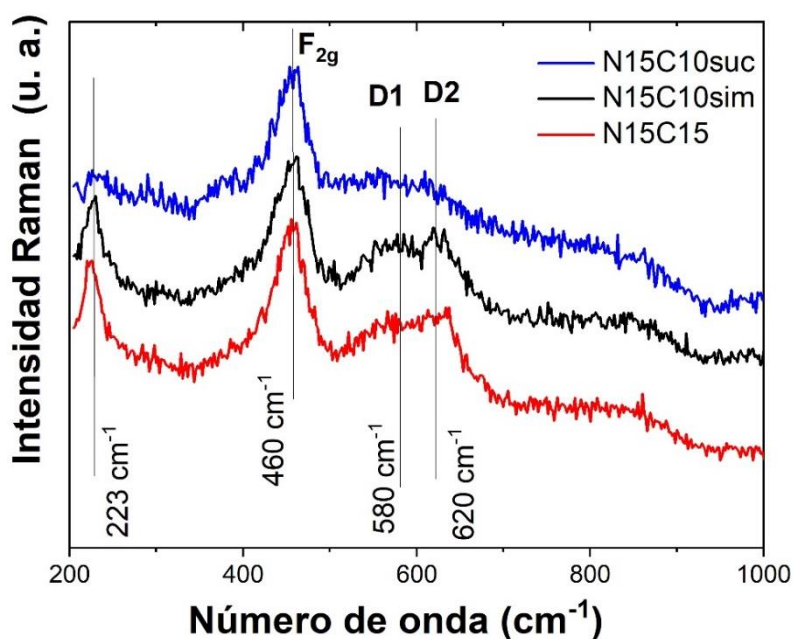


Figura 6.9: Espectroscopía Raman de los catalizadores.

Sin embargo, para el caso del catalizador N15C10suc, la intensidad de esta banda tipo D es insignificante. Esto indica que para este catalizador, se forma menor cantidad de vacancias de oxígeno en CeO_2 y el dopado de la estructura de CeO_2 con Ni^{2+} es menor. Estas observaciones confirman que la interacción entre el Ni y el CeO_2 lleva a un cambio estructural significativo, que se refleja en la mayor actividad presente en los catalizadores impregnados en forma simultánea, respecto de los catalizadores impregnados en forma sucesiva.

6.4.3. Microscopía electrónica de transmisión (TEM)

A partir de los resultados obtenidos, se analizó el catalizador N15C15 luego de la medición de estabilidad, mediante microscopía electrónica de transmisión. Las imágenes obtenidas empleando campo claro y campo oscuro se muestran en la figura 6.10 A y B, respectivamente. En ambas imágenes se distingue la presencia de partículas de Ni y de CeO_2 sobre el soporte de $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$. No se observan cambios estructurales significativos luego de las 85 horas de operación continua de la reacción, como formación de carbono amorfo o filamentos o decoración de la nanopartículas metálicas, lo que indica que el catalizador es estable.

Sobre la zona de la imagen de la figura 6.10, se realizó un análisis de difracción de electrones. La imagen correspondiente se muestra en la figura 6.11.

En este patrón de difracción de electrones se aprecian las fases correspondientes a CeO_2 , NiO y Ni. La presencia de CeO_2 actúa como un promotor que evita la deposición de carbono y el sinterizado del material.

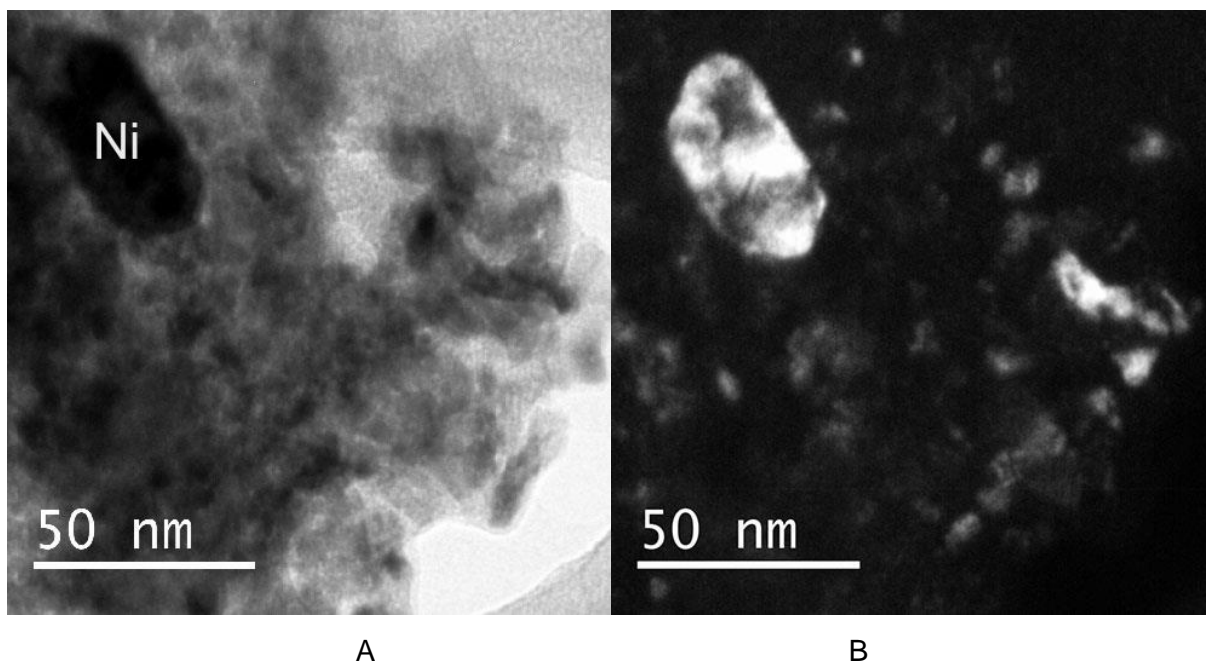


Figura 6.10: A) Imagen de campo claro correspondiente al catalizador N15C15 y B) figura de campo oscuro correspondiente al catalizador N15C15. Se puede ver la partícula de Ni iluminada así como varias reflexiones correspondientes al CeO_2 .

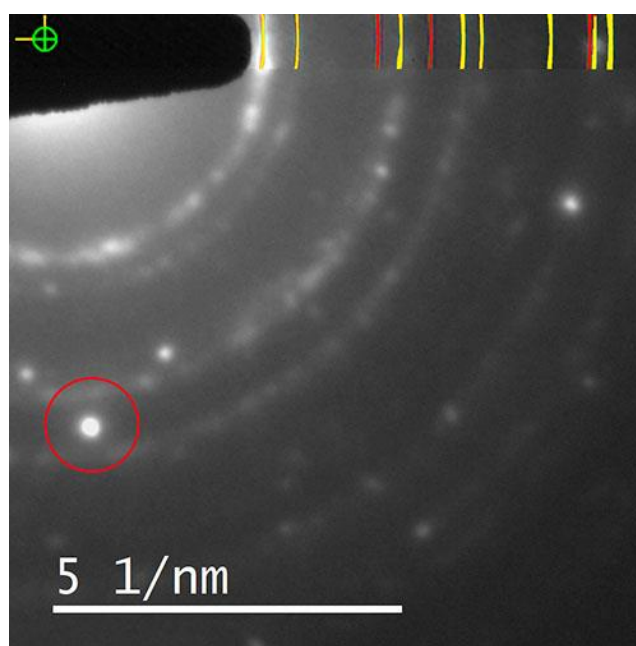


Figura 6.11: Difracción de electrones correspondiente a la zona de la figura 6.10. Las líneas rojas y amarillas corresponden a los anillos de Ni y de CeO_2 respectivamente. La reflexión indicada con el círculo rojo, corresponde a la partícula de Ni identificada en la figura 6.10.

6.4.4. Cálculo de la Energía de activación

Se procedió a estimar la energía de activación para el catalizador N15C15. Para ello, usando el mismo protocolo de pre-tratamiento, se determinó la conversión de CO₂ manteniendo la misma proporción relativa de gases (He 50%, CO₂ 10%, H₂ 40%), pero variando el flujo total y la temperatura. Siguiendo el análisis desarrollado por Iglesias [9], se midió la reacción catalítica en el rango de temperaturas entre 300 °C y 330 °C, dado que en este rango la reacción no se encuentra afectada por la reacción inversa dada por el equilibrio químico y se opera bajo condiciones que evitarían el control difusional [10]. En la figura 6.12, se muestra la conversión de CO₂ como función del tiempo espacial a diferentes temperaturas.

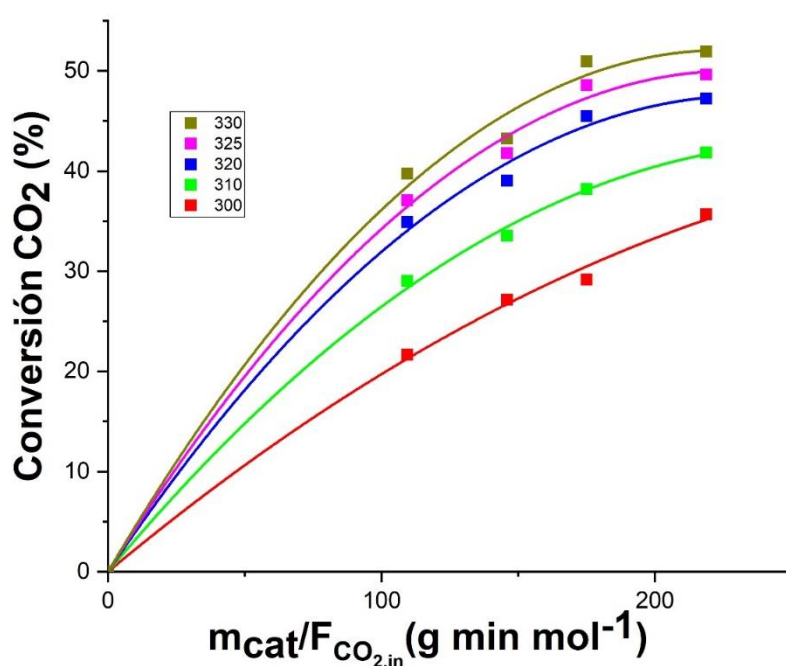


Figura 6.12: Ajuste polinómico correspondiente a las mediciones de conversión de CO₂ bajo distintas condiciones de flujo.

Los puntos experimentales se ajustaron mediante una expresión polinómica. La derivada de esta expresión extrapolada a 0 ($\frac{W}{F_{CO_2,in}} = 0$), dio como resultado valores iniciales de reacción a cada temperatura.

$$-r_{CO_2}^0 = \left(\frac{dX_{CO_2}}{d\left(\frac{W}{F_{CO_2,in}}\right)} \right)_{\frac{W}{F_{CO_2,in}}=0} = k_{ap} \cdot f(C_{CO_2}^0, C_{H_2}^0) \quad (1)$$

Combinando esta expresión con la ecuación de Arrhenius, y aplicando logaritmos se llegó a la ecuación 2:

$$\ln(-r_{CO_2}^0) = \ln\left(\frac{dx_{CO_2}}{d\left(\frac{W}{F_{CO_2,in}}\right)}\right)_{\frac{W}{F_{CO_2,in}}=0} = \ln[A_0 \cdot f(C_{CO_2}^0, C_{H_2}^0)] - \frac{E_a}{R} \left(\frac{1}{T}\right) \quad (2)$$

Los valores de energía aparente de activación (E_a) se obtienen a partir de la pendiente del gráfico de $\ln(-r_{CO_2}^0)$ en función de $1/T$ (figura 6.13).

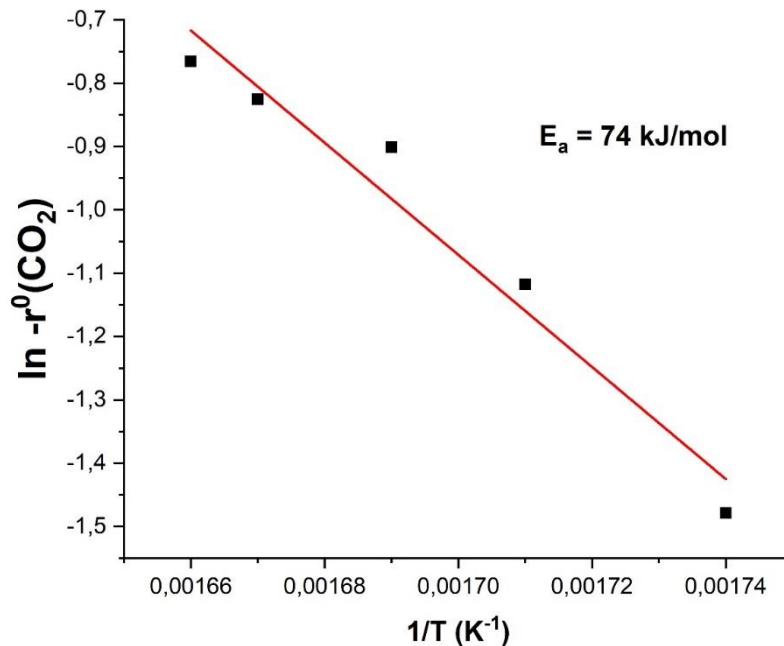


Figura 6.13: Cálculo de la energía de activación.

La energía de activación obtenida para la reacción de metanación de CO₂ empleando el catalizador N15C15 fue de 74 kJ/mol. Este valor obtenido es consistente con los informados por diversos autores para los catalizadores de Ni y/o de Ni-CeO₂ depositados sobre diversos soportes, tal como se muestra en la Tabla 6.5.

Para la reacción de metanación se han postulado dos tipos de mecanismos: uno asociativo y uno disociativo. El primer caso corresponde al caso asociativo, donde CO₂ y H_{ad} se adsorben formando especies oxigenadas intermedias, que luego se hidrogenan para formar metano. En el segundo caso el CO₂ se disocia en CO_{ad} y O_{ad} y la progresiva hidrogenación del CO_{ads} da lugar a la formación de CH₄ [15]. Para la metanación de CO₂ en catalizadores Ni/CeO₂ se ha postulado que ocurre una adsorción asociativa de CO₂ y de H_{ad} sin evidencia de la presencia de CO como intermediario de reacción [16].

Estudios anteriores han demostrado que en el proceso de metanación sobre este catalizador se combinan dos tipos de sitios activos: los sitios de vacancias localizados en la interface NiO/CeO₂ que son los lugares donde ocurre la adsorción de CO₂, y los sitios de Ni reducidos para la disociación de H₂ [17].

Tabla 6.5: Comparación de valores de energía de activación.

Muestra	Energía de activación (kJ/mol)	Referencias
N15C15*	74	Esta tesis
Ni (5% p/p)/CeO ₂	113	[9]
Ni (5% p/p)/Ce _{0,85} Zr _{0,15} O ₂	121	[9]
Ni (9,5% p/p)/ γ -Al ₂ O ₃	80	[11]
Ni (14-17 % p/p)/Al ₂ O ₃	97	[12]
(76,9 % p/p) NiO/ (14,8 %p/p) Al ₂ O ₃ / (8,3 % p/p) CeO ₂	108	[13]
Ni (5% p/p)/CeO ₂	112	[14]

Por medio de las TPR analizadas en la sección 5.3.5, se comprobó la formación de una mayor cantidad de vacancias en el caso del catalizador impregnado en forma simultánea respecto del catalizador impregnado mediante la técnica sucesiva. A la vez, la impregnación simultánea de Ni y CeO₂ promueve la formación de una mayor interface Ni-O-Ce que en el caso de la impregnación sucesiva. Este mismo análisis se encuentra corroborado por las mediciones de espectroscopia Raman de los catalizadores N15C15 y N15C10 (sección 6.4.2).

6.5. Conclusiones

Se investigó el comportamiento catalítico para la reacción de Sabatier de los catalizadores preparados por impregnación simultánea y con diferentes composiciones de Ni y CeO₂ (NxCy) sobre γ -Al₂O₃.

Para ello se caracterizaron a los catalizadores sintetizados mediante diversas técnicas. El análisis de fisisorción de N₂ permitió corroborar que todos los catalizadores presentan altas áreas específicas (150-180 m²/g). Adicionalmente se observa que a medida que aumenta el contenido metálico de cada uno de los catalizadores, disminuye el área superficial específica. Todas las muestras presentaron isotermas de tipo IV con *loop* de histéresis tipo H3. El análisis de poros por el método BJH, permitió determinar que todas las muestras son predominantemente mesoporosas.

En cuanto a la reducibilidad de cada catalizador, el primer pico correspondiente a la curva de H₂-TPR permitió constatar la formación de vacancias de oxígeno y de Ce³⁺ lo que favorece la formación de la solución sólida Ni-O-Ce. Adicionalmente, en los catalizadores con contenido de Ni mayor o igual a 20 %p/p, se observó una segunda zona de reducción correspondiente al NiO libre que interactúa débilmente con el soporte. Es decir, el excedente de Ni participa poco de la reacción al interactuar débilmente con el soporte y con el CeO₂. El mejor catalizador que no presenta este pico, es el N15C15. El análisis de las curvas de TPD-CO₂ permitió

observar que el catalizador N15C15 presenta mayores cantidades de sitios básicos moderados comparados con el resto de los catalizadores analizados.

La evaluación del comportamiento de estos catalizadores para la metanación de CO₂ mostró mejores valores de actividad catalítica para las muestra N15C15, N20C15, N15C20, N20C20 y N30C20 comparado con el resto de los catalizadores medidos (conversión de CO₂ ~65-70 % y selectividad a CH₄ mayores a 99%). Los estudios con espectroscopia Raman del catalizador N15C15, permitieron relacionar la mayor actividad catalítica presente en este catalizador con una mayor cantidad de vacancias de oxígeno en la estructura de la celda CeO₂ así como la formación de Ce³⁺, y al dopado de las celdas de CeO₂ con Ni²⁺.

El test de estabilidad del catalizador N15C15 dio como resultado valores de conversión de CO₂ del 68% y selectividad a CH₄ mayor a 99% durante las 85 horas de operación. Los análisis de TEM permitieron observar la presencia de nanopartículas de Ni y de CeO₂ depositadas sobre la superficie del soporte, estando ambas especies nanométricas en un entorno cercano. No se registró presencia de material sinterizado ni de residuos carbonosos que puedan asociarse a un potencial deterioro del catalizador.

Se estimó para el catalizador N15C15 seleccionado, un valor de energía de activación de 74 kJ/mol. Este valor se encuentra dentro del orden de magnitud de los catalizadores soportados sobre Al₂O₃ reportados en bibliografía. El mecanismo de reacción propuesto para este caso corresponde a uno del tipo adsorción asociativa de CO₂ y de H_{ad} sin evidencia de la presencia de CO como intermediario de reacción.

6.6. Referencias

- [1] M. Thommes *et al.*, «Physisorption of gases, with special reference to the evaluation of surface area and pore size distribution (IUPAC Technical Report)», *Pure Appl. Chem.*, vol. 87, n.º 9-10, Art. n.º 9-10, oct. 2015, doi: 10.1515/pac-2014-1117.
- [2] G. De Piano, J. J. Andrade Gamboa, A. M. Condó, S. Bengió, y F. C. Gennari, «Bimetallic Ni-Fe catalysts for methanation of CO₂: Effect of the support nature and reducibility», *Appl. Catal. Gen.*, vol. 634, p. 118540, mar. 2022, doi: 10.1016/j.apcata.2022.118540.
- [3] Y. Li, B. Zhang, X. Tang, Y. Xu, y W. Shen, «Hydrogen production from methane decomposition over Ni/CeO₂ catalysts», *Catal. Commun.*, vol. 7, n.º 6, Art. n.º 6, jun. 2006, doi: 10.1016/j.catcom.2005.12.002.
- [4] T. A. Maia y E. M. Assaf, «Catalytic features of Ni supported on CeO₂-ZrO₂ solid solution in the steam reforming of glycerol for syngas production», *RSC Adv.*, vol. 4, n.º 59, pp. 31142-31154, jul. 2014, doi: 10.1039/C4RA02886D.
- [5] Q. Pan, J. Peng, S. Wang, y S. Wang, «In situ FTIR spectroscopic study of the CO₂ methanation mechanism on Ni/Ce_{0.5}Zr_{0.5}O₂», *Catal. Sci. Technol.*, vol. 4, n.º 2, Art. n.º 2, ene. 2014, doi: 10.1039/C3CY00868A.

- [6] P.-P. Li, W.-Z. Lang, K. Xia, L. Luan, X. Yan, y Y.-J. Guo, «The promotion effects of Ni on the properties of Cr/Al catalysts for propane dehydrogenation reaction», *Appl. Catal. Gen.*, vol. 522, pp. 172-179, jul. 2016, doi: 10.1016/j.apcata.2016.05.007.
- [7] Q. Pan, J. Peng, T. Sun, S. Wang, y S. Wang, «Insight into the reaction route of CO₂ methanation: Promotion effect of medium basic sites», *Catal. Commun.*, vol. 45, pp. 74-78, feb. 2014, doi: 10.1016/j.catcom.2013.10.034.
- [8] Y. Liu, Y. Wu, Z. Akhtamberdinova, X. Chen, G. Jiang, y D. Liu, «Dry Reforming of Shale Gas and Carbon Dioxide with Ni-Ce-Al₂O₃ Catalyst: Syngas Production Enhanced over Ni-CeO_x Formation», *ChemCatChem*, vol. 10, n.º 20, pp. 4689-4698, 2018, doi: 10.1002/cctc.201800829.
- [9] I. Iglesias, A. Quindimil, F. Mariño, U. De-La-Torre, y J. R. González-Velasco, «Zr promotion effect in CO₂ methanation over ceria supported nickel catalysts», *Int. J. Hydrog. Energy*, vol. 44, n.º 3, Art. n.º 3, ene. 2019, doi: 10.1016/j.ijhydene.2018.11.059.
- [10] D. A. M. Monti y A. Baiker, «Temperature-programmed reduction. Parametric sensitivity and estimation of kinetic parameters», *J. Catal.*, vol. 83, n.º 2, pp. 323-335, oct. 1983, doi: 10.1016/0021-9517(83)90058-1.
- [11] A. Quindimil *et al.*, «Intrinsic kinetics of CO₂ methanation on low-loaded Ni/Al₂O₃ catalyst: Mechanism, model discrimination and parameter estimation», *J. CO₂ Util.*, vol. 57, p. 101888, mar. 2022, doi: 10.1016/j.jcou.2022.101888.
- [12] I. Champon, A. Bengaouer, A. Chaise, S. Thomas, y A.-C. Roger, «Carbon dioxide methanation kinetic model on a commercial Ni/Al₂O₃ catalyst», *J. CO₂ Util.*, vol. 34, pp. 256-265, dic. 2019, doi: 10.1016/j.jcou.2019.05.030.
- [13] Y. Li, Q. Zhang, R. Chai, G. Zhao, Y. Liu, y Y. Lu, «Structured Ni-CeO₂-Al₂O₃/Ni-Foam Catalyst with Enhanced Heat Transfer for Substitute Natural Gas Production by Syngas Methanation», *ChemCatChem*, vol. 7, n.º 9, pp. 1427-1431, 2015, doi: 10.1002/cctc.201500086.
- [14] Z. Bian, Y. M. Chan, Y. Yu, y S. Kawi, «Morphology dependence of catalytic properties of Ni/CeO₂ for CO₂ methanation: A kinetic and mechanism study», *Catal. Today*, vol. 347, pp. 31-38, may 2020, doi: 10.1016/j.cattod.2018.04.067.
- [15] B. Miao, S. S. K. Ma, X. Wang, H. Su, y S. H. Chan, «Catalysis mechanisms of CO₂ and CO methanation», *Catal. Sci. Technol.*, vol. 6, n.º 12, Art. n.º 12, jun. 2016, doi: 10.1039/C6CY00478D.
- [16] L. Shen, J. Xu, M. Zhu, y Y.-F. Han, «Essential Role of the Support for Nickel-Based CO₂ Methanation Catalysts», *ACS Catal.*, vol. 10, n.º 24, pp. 14581-14591, dic. 2020, doi: 10.1021/acscatal.0c03471.
- [17] A. Cárdenas-Arenas *et al.*, «Isotopic and in situ DRIFTS study of the CO₂ methanation mechanism using Ni/CeO₂ and Ni/Al₂O₃ catalysts», *Appl. Catal. B Environ.*, vol. 265, p. 118538, may 2020, doi: 10.1016/j.apcatb.2019.118538.

Conclusiones

Capítulo 7

Conclusiones generales

A lo largo de esta tesis se han planteado una serie de hipótesis con el fin de diseñar un catalizador mejorado, que emplee níquel como fase activa, para promover la reacción de Sabatier. El interés en este proceso radica en la posibilidad de almacenar la energía eléctrica generada por fuentes renovables, para su posterior transporte a diferentes sectores de uso final, donde la energía renovable no tendría fácil acceso (como la industria o los medios de transporte liviano y pesado). Para ello se planteó la posibilidad de usar el H_2 producido a partir fuentes renovables y combinarlo con el CO_2 proveniente de diferentes fuentes emisoras (cementeras, plantas de potencia), para generar productos con valor agregado como el metano (en este contexto, gas natural sintético). Esta reacción es espontánea termodinámicamente a temperatura ambiente y presión atmosférica, pero presenta importantes limitaciones cinéticas. Por ello, el desarrollo de catalizadores activos, selectivos y estables constituye un desafío a la hora de optimizar este proceso.

Esta tesis presenta dos partes. En la primera parte se sintetizaron catalizadores bimetálicos basados en níquel usando para ello dos tipos de soportes, uno comercial y otro de síntesis propia que contiene una fase promotora base CeO_2 . Es decir, por un lado, se modificó la actividad catalítica del níquel mediante su aleación con otro metal. Por otro, se cambió la naturaleza del soporte para analizar su influencia sobre la interacción metal-soporte, la reducibilidad y la basicidad de la superficie del catalizador, todos factores que influyen su actividad catalítica. Además, dada la dificultad de obtener nanopartículas bimetálicas de Ni-Fe con composición uniforme, se analizó otro método de síntesis de dichas nanopartículas, lo que puede afectar no solo la composición de las mismas sino también la interacción metal-soporte.

En la segunda parte, se sintetizaron catalizadores partiendo de la base de que el Ni y su interacción con el soporte que contiene la fase promotora CeO_2 , juegan un papel importante en la reacción de metanación. Sin embargo, como fundamentalmente la superficie del catalizador es la zona activa para la catálisis, se puede maximizar la interface metal-fase promotora CeO_2 minimizando la cantidad de CeO_2 en el volumen del soporte. Por eso, se propuso dispersar Ni y CeO_2 sobre un soporte básico de alta área específica, de disponibilidad comercial y de bajo costo, como la alúmina.

Inicialmente, se sintetizó el soporte $\text{Ce}_{0,8}\text{Zr}_{0,2}\text{O}_2$ (CZ) mediante el método de co-precipitación. Se pudo comprobar la incorporación de Zr^{4+} a la estructura del CeO_2 , la cual favorece la estabilidad estructural y la generación de vacancias de oxígeno en la estructura CZ del soporte. Para analizar la influencia del soporte sobre la actividad catalítica, se sintetizaron catalizadores mediante la dispersión de Ni y de las partículas de Ni_xFe_y sobre el soporte CZ preparado y sobre un soporte comercial de sílice (S).

Para depositar los metales activos sobre estos soportes, se implementaron dos métodos diferentes. En un primer caso, se utilizó el método de impregnación húmeda. De acuerdo con el análisis por XRPD, se observó la presencia de las fases NiFe_2O_4 y NiO en el estado oxidado. Esto evidencia que los precursores de Ni y Fe reaccionan entre ellos durante el procedimiento de impregnación seguido de calcinación. Cuando estos catalizadores fueron reducidos, se comprueba la efectiva formación de una aleación del tipo $\text{Ni}_{1-x}\text{Fe}_x$. La cantidad de Fe incorporada dentro de la estructura del Ni, depende fundamentalmente de la composición nominal Ni:Fe agregada a cada catalizador. Se mostró que la composición global de las nanopartículas es cercana a la nominal, pero cada nanopartícula tiene una composición variable. En un segundo caso, se sintetizaron las nanopartículas por separado buscando formar la aleación, y luego se las adhirió al soporte mediante mezclado, usando un surfactante (método SNP).

Luego de la síntesis, los difractogramas de rayos X muestran la ausencia de picos de difracción correspondientes a las nanopartículas bimetálicas. Esto se debió probablemente, a que el tamaño de la cristalita es muy pequeño como para dar un difractograma de un material cristalino. La posterior reducción hasta $600\text{ }^\circ\text{C}$, asegura la presencia de las fases metálicas Ni y aleaciones Ni-Fe. Las nanopartículas obtenidas por este método presentan una composición cercana a la nominal.

Los análisis de reducción a temperatura programada para el caso de las muestras sintetizadas por impregnación sobre CZ, permitieron verificar la presencia de dos zonas de reducción: una primera zona de reducción hasta los $300\text{ }^\circ\text{C}$, y una segunda zona de reducción entre los $300\text{ }^\circ\text{C}$ y los $600\text{ }^\circ\text{C}$. Los picos de la primera zona se asociaron a la reducción del soporte promovida por el NiO con la consecuente generación de vacancias y la simultánea formación de una solución sólida Ce-Ni-O. Los picos de la segunda zona de reducción se adjudicaron principalmente a la reducción de NiO a Ni, así como la reducción de las especies Fe-Ni-O para muestras que contienen Fe. En todos los catalizadores con Fe, la reducción de las especies Fe-O es incompleta.

Las muestras $\text{Ni}_x\text{Fe}_y/\text{S}$ preparadas por impregnación, presentan un solo pico de reducción. El consumo de hidrógeno parece aumentar a medida que aumenta la cantidad de Fe presente en la muestra. En este caso, el pico de reducción se asocia a la reducción de NiFe_2O_4 y de NiO a Ni y a la aleación $\text{Ni}_{1-x}\text{Fe}_x$. Es importante aclarar que en ningún caso la cantidad de H_2

consumido alcanza para reducir completamente a las especies Fe-O. XPS demuestra la fuerte interacción de NiO con el soporte, mediante la formación de una fase Ni-Si-O.

Los estudios de basicidad se llevaron a cabo realizando ensayos de desorción de CO₂ a temperatura programada (TPD-CO₂). Estos estudios pudieron mostrar la presencia de CO₂ adsorbido en sitios de basicidad moderada en los catalizadores NxFy/CZ. Este CO₂ adsorbido es esencial para la reacción de metanación de CO₂. En particular, los carbonatos monodentados (interacción moderada) se forman en sitios de oxígeno adyacentes a Ce³⁺ y Ce⁴⁺. Estos sitios tienen diferente reactividad, siendo los carbonatos monodentados, aquellos que presentan mayor capacidad para hidrogenarse y generar metano [1]. En ese sentido, la mayor cantidad de Ni en el catalizador N10/CZ comparado con los NxFy/CZ, favorece su incorporación dentro de la estructura Ni-Ce-O, promoviendo la generación de vacancias de oxígeno y de Ce³⁺. Es muy probable que el aumento en la actividad del N10/CZ se deba a un aumento en la densidad de carbonatos monodentados asociados con la formación de Ce³⁺. A la vez, es posible que la menor energía de unión de estos carbonatos, favorezcan el aumento en la hidrogenación del CO₂.

La reacción de metanación requiere que los sitios de basicidad moderada, se encuentren localizados cerca de los sitios activos Ni (Ni_{1-x}Fe_x). De esta forma, los sitios metálicos activos podrían proporcionar H*. Esto permite afirmar que, la densidad de carbonatos, la fuerza de unión de las especies de CO₂ adsorbidas y la proximidad con las nanopartículas metálicas son factores claves a la hora de promover un aumento en la efectividad de la reacción de metanación.

En resumen, se puede decir que el CO₂ adsorbido sobre los sitios básicos de la superficie del catalizador se combina con el H_{ads} dando lugar a la formación de especies carbonatadas intermedias. Estas especies luego se hidrogenan para generar metano. En este escenario es claro que la presencia de especies oxidadas Fe-O así como de la aleación Ni_{1-x}Fe_x, disminuyen la disponibilidad de sitios de adsorción de CO₂ en la superficie del catalizador. Se pudo mostrar que la presencia de estos óxidos de hierro disminuye el contacto disponible entre el H adsorbido y los carbonatos monodentados, dando lugar a la progresiva disminución de la actividad de los catalizadores NxFy/CZ a medida que se aumenta la cantidad de Fe. Esto permite justificar porque el catalizador N10/CZ presenta mayor actividad catalítica que los catalizadores NxFy/CZ.

En cambio, en el análisis de TPD-CO₂ correspondiente a los catalizadores NxFy/S, sólo se pudieron detectar sitios de basicidad fuerte. Estos sitios no intervienen en la reacción de metanación a la temperatura evaluada.

Los catalizadores NxFy/CZ mostraron mayor actividad catalítica comparados con aquellos NxFy/S. Se pudo constatar que la actividad catalítica disminuía a medida que aumentaba el contenido de Fe. Este mejor comportamiento de los catalizadores bimetalicos NxFy/CZ

respecto a $NxFy/S$, se asoció tanto a la promoción de la reducibilidad a bajas temperaturas así como a la alta densidad de sitios de basicidad débiles y moderados.

El agregado de Fe al Ni no mostró un efecto beneficioso, independientemente del soporte. De hecho, el catalizador que presentó mejor desempeño fue el monometálico Ni10/CZ (~68% de conversión de CO_2) preparado por impregnación, alcanzando selectividades a CH_4 > al 98% entre 250 y 400 °C. Este resultado se debió a que este catalizador no presenta especies residuales Fe-O luego de la reducción, que limiten la interface Ni/ CeO_2 .

El ensayo de estabilidad a tiempos largos de operación permitió observar que el catalizador N10/CZ presentó una conversión de CO_2 y selectividad a CH_4 estable en el tiempo, con valores aproximados de 68% y 99%, respectivamente. No se observó sinterizado del material ni depósitos carbonosos.

En la búsqueda de nanopartículas $NxFy$ con composición homogénea, se evaluó la actividad para los catalizadores SNP. Si bien el método de síntesis empleado permite producir nanopartículas de composición química cercana a la nominal en cada partícula, estos catalizadores presentaron menor actividad que los catalizadores sintetizados mediante impregnación. Esta disminución en los valores de conversión de CO_2 y de selectividad a CH_4 se asoció a la menor interacción presente entre las nanopartículas metálicas y el soporte. En el caso de las muestras impregnadas, las nanopartículas metálicas se encuentran ancladas al soporte, ya que fueron obtenidas a partir de la reducción de nanopartículas oxídicas $NiFe_2O_4$, mientras que en las muestras SNP las nanopartículas aparecen adheridas a la superficie.

En la segunda parte de la tesis, se buscó disminuir el contenido de ceria de los catalizadores tratando de mantener los mismos valores de actividad catalítica que presentaron los catalizadores depositados sobre CZ. Para ello, se dispersó el Ni y el CeO_2 , sobre un soporte comercial de alúmina de alta área y de disponibilidad comercial. Se utilizaron dos estrategias de síntesis buscando maximizar la interface Ni/ CeO_2 a la vez que se disminuye la cantidad de CeO_2 utilizada. Además se optimizó la proporción Ni/ CeO_2 agregada sobre el soporte de alúmina.

Primero, se sintetizaron catalizadores mediante impregnación simultánea y sucesiva de NiO y CeO_2 depositados sobre un soporte comercial de $\gamma-Al_2O_3$. Se lo denominó N15C10sim al catalizador impregnado en forma simultánea, y N15C10suc al catalizador impregnado en forma sucesiva. Se compararon estos catalizadores sintetizados con el catalizador N15 impregnado sobre el soporte. El catalizador N15C10sim presentó mayor área superficial específica (188 m^2/g frente a 155 m^2/g). Además, la extensión de la interfaz superficial NiO- Al_2O_3 en N15C10sim potenció la incorporación de Ni^{2+} en $\gamma-Al_2O_3$ modificando la relación Ni/Ce sobre la superficie, sin cambios relevantes en el tamaño de las cristalitas de Ni. La reducibilidad del N15C10sim fue mayor a la del N15C10suc y se encontró favorecida a

menores temperaturas. Esto último se debe a la presencia de vacancias de oxígeno en la interface NiO-CeO₂ y a la introducción parcial de Ni²⁺ dentro de la celda de CeO₂. A la vez, el catalizador N15C10sim presentó una mayor labilidad de especies CO₂ adsorbidas sobre sitios moderados.

El catalizador preparado por impregnación simultánea de NiO y CeO₂ sobre Al₂O₃ exhibió la mayor conversión comparada con el catalizador N15C10 impregnado en forma sucesiva. Ambos catalizadores presentaron excelente selectividad a CH₄. En el caso del catalizador N15, tanto los menores valores de conversión de CO₂ como de selectividad a CH₄ a temperaturas inferiores a 300 °C muestran el rol clave del CeO₂ en la mejora de la actividad del catalizador.

A partir de estos resultados, se sintetizaron diversos catalizadores de distinta composición de Ni y CeO₂ depositados sobre alúmina, buscando optimizar la actividad catalítica de los mismos

Todos los catalizadores presentan altas áreas específicas (150-180 m²/g), las cuales disminuyen a medida que aumenta la carga de Ni y CeO₂. Durante la interacción con hidrógeno, se favorece tanto la formación de vacancias de oxígeno como la formación de la solución sólida Ni-O-Ce. Adicionalmente, en los catalizadores con contenido de Ni mayor o igual a 20 % p/p, se observó una segunda zona de reducción correspondiente al NiO libre que interactúa débilmente con el soporte. Estas interacciones entre el Ni y el soporte dependen tanto de la extensión de la interface NiO-CeO₂ como de NiO-Al₂O₃. Los catalizadores N15C10 y N15C15 muestran un equilibrio entre las interacciones débiles (<280 °C) y moderadas (300-450 °C). Además, la naturaleza y la distribución de los sitios básicos disponibles para la absorción de CO₂ son importantes para lograr un alto rendimiento de metanación. Entre los catalizadores basados en Ni-CeO₂ estudiados, el N15C15 muestra una combinación de alta densidad de sitios básicos moderados, reducibilidad promovida a baja temperatura y un balance entre la cantidad de Ni y CeO₂.

Los resultados mostraron mejores valores de actividad catalítica para las muestras N15C15, N20C15, N15C20, N20C20 y N30C20 comparadas con el resto de los catalizadores medidos (conversión de CO₂ ~65-70 % y selectividad a CH₄ mayores a 99%).

El test de estabilidad del catalizador N15C15 dio como resultado valores de conversión de CO₂ del 68% y selectividad a CH₄ mayor a 99% durante las 85 horas de operación. Mediante un análisis de TEM se observó la presencia de nanopartículas de Ni y de CeO₂ depositadas sobre la superficie del soporte. No se registró presencia de material sinterizado ni de residuos carbonosos, y en los catalizadores se observó que las nanopartículas de Ni y las de CeO₂ ambas están en el entorno cercano. Esto permite afirmar que el catalizador es estructuralmente estable durante todo el proceso de operación.

A partir de los resultados obtenidos se propone a futuro completar las investigaciones realizadas con las siguientes actividades:

- Realizar estudios de actividad catalítica de los catalizadores en condiciones de mayor presión a fin de favorecer la conversión de CO₂. De acuerdo al análisis termodinámico mostrado en el capítulo 4 [2] y debido a que la reacción de metanación tiene asociada una reducción del volumen, ésta se beneficia con un el aumento de la presión total del sistema. Por lo tanto manteniendo la relación estequiométrica de gases iniciales y la temperatura constante, se espera una mejora de la conversión de CO₂ al aumentar la presión.
- Evaluar la actividad catalítica de las muestras empleando condiciones más severas de operación. En la tesis, se han obtenido catalizadores cuya actividad para la reacción de metanación de CO₂ ha sido promisorio (N10/CZ y N15C10 sobre el soporte comercial γ -Al₂O₃). Para poder tener mayor certeza sobre su aplicabilidad en condiciones fluidodinámicas más exigentes, sería necesario evaluar estos dos catalizadores usando mayor cantidad de muestra y mayor caudal de gas (velocidad espacial mayor).
- Sintetizar los catalizadores Ni-CeO₂ sobre alúmina modificando el método de dispersión de las nanopartículas de Ni y de la fase promotora CeO₂. Una opción podría ser la síntesis mediante el método *solution combustion synthesis* [3, 4] de un catalizador de Ni soportados sobre CeO₂. Este catalizador nos podría servir para comparar su actividad con la que presentaron aquellos catalizadores sintetizados sobre ceria-zirconia. Otra posibilidad podría involucrar el uso combinado del método de co-precipitación [5] para la síntesis del soporte conjuntamente con el método de impregnación de metales. Por ejemplo, se podría sintetizar un soporte de CeO₂ y alúmina comercial mediante co-precipitación, y sobre este soporte impregnar el metal activo Ni. Mediante estos cambios en los métodos de síntesis se buscaría generar mayor dispersión metálica, aumentar los sitios activos para la disociación de CO₂ y disminuir la influencia del agua en el mecanismo de reacción de metanación de CO₂ [6–9]. A la vez, un cambio en la interface entre los metales activos, la fase promotora CeO₂ y el soporte del catalizador, favorecería la reacción de hidrogenación de CO₂ tal como se puede ver en las caracterizaciones por TEM realizadas en el capítulo 3, Sección 3.5.4.
- Otra alternativa interesante consistiría en dopar el óxido de Cerio con un metal de forma tal de estabilizar la estructura y generar mayor cantidad de vacancias. Por ejemplo, se podría pensar en el agregado de Zr⁴⁺ a la estructura del CeO₂. Tal como se analizó en el capítulo 6 sección 6.4.4., en los catalizadores se combinan

dos tipos de sitios activos: los sitios de vacancias localizados en la interface NiO/CeO₂ que son los lugares donde ocurre la adsorción de CO₂, y los sitios de Ni reducidos para la disociación de H₂. En ese sentido, el agregado del metal podría contribuir a este efecto además de generar un mayor aumento de los sitios de adsorción de CO₂ en los catalizadores [6].

7.1. Referencias

- [1] Q. Pan, J. Peng, S. Wang, y S. Wang, «In situ FTIR spectroscopic study of the CO₂ methanation mechanism on Ni/Ce_{0.5}Zr_{0.5}O₂», *Catal. Sci. Technol.*, vol. 4, n.º 2, pp. 502-509, ene. 2014, doi: 10.1039/C3CY00868A.
- [2] J. Gao *et al.*, «A thermodynamic analysis of methanation reactions of carbon oxides for the production of synthetic natural gas», *RSC Adv.*, vol. 2, n.º 6, pp. 2358-2368, feb. 2012, doi: 10.1039/C2RA00632D.
- [3] S. Specchia, C. Galletti, y V. Specchia, «Solution Combustion Synthesis as intriguing technique to quickly produce performing catalysts for specific applications», en *Studies in Surface Science and Catalysis*, E. M. Gaigneaux, M. Devillers, S. Hermans, P. A. Jacobs, J. A. Martens, y P. Ruiz, Eds., en *Scientific Bases for the Preparation of Heterogeneous Catalysts*, vol. 175. Elsevier, 2010, pp. 59-67. doi: 10.1016/S0167-2991(10)75008-4.
- [4] P. Summa *et al.*, «Solution combustion synthesis as an alternative synthesis route for novel Ni-Mg-Al mixed-oxide catalyst for CO₂ methanation», *J. CO₂ Util.*, vol. 60, p. 101983, jun. 2022, doi: 10.1016/j.jcou.2022.101983.
- [5] E. Osorio-Restrepo, M. Cañón-Alvarado, y C. E. Daza, «Ce-promoted Ni/Ca-Al(O) coprecipitated catalysts with efficient synthetic natural gas generation at low temperatures», *Fuel*, vol. 351, p. 128916, nov. 2023, doi: 10.1016/j.fuel.2023.128916.
- [6] A. Cárdenas-Arenas *et al.*, «Isotopic and in situ DRIFTS study of the CO₂ methanation mechanism using Ni/CeO₂ and Ni/Al₂O₃ catalysts», *Appl. Catal. B Environ.*, vol. 265, p. 118538, may 2020, doi: 10.1016/j.apcatb.2019.118538.
- [7] A. Quindimil *et al.*, «Intrinsic kinetics of CO₂ methanation on low-loaded Ni/Al₂O₃ catalyst: Mechanism, model discrimination and parameter estimation», *J. CO₂ Util.*, vol. 57, p. 101888, mar. 2022, doi: 10.1016/j.jcou.2022.101888.
- [8] J. A. Hernandez Lalinde, P. Roongruangsree, J. Ilsemann, M. Bäumer, y J. Kopyscinski, «CO₂ methanation and reverse water gas shift reaction. Kinetic study based on in situ spatially-resolved measurements», *Chem. Eng. J.*, vol. 390, p. 124629, jun. 2020, doi: 10.1016/j.cej.2020.124629.
- [9] «On the kinetics of the methanation of carbon dioxide on coprecipitated NiAl(O)_x», *Appl. Catal. B Environ.*, vol. 181, pp. 504-516, feb. 2016, doi: 10.1016/j.apcatb.2015.07.026.

Participaciones en congresos y publicaciones

Participaciones en congresos

- Presentación oral: “Determinación de los parámetros de actividad de los catalizadores Ni-Fe depositados sobre $Ce_{0,8}Zr_{0,2}O_2$ ”, XXII Congreso Argentino de Catálisis, Marzo 2022. Autores: De Piano, Gabriel, Andrade Gamboa, Julio José, Condó, Adriana, Gennari, Fabiana Cristina.
- Presentación Oral: “Catalytic impact of bimetallic Fe-Ni nanoparticles over different supports for CO_2 methanation”, XXIX International Material Research Congress 2021. Autores: De Piano, Gabriel, Andrade Gamboa, Julio José, Condó, Adriana, Gennari, Fabiana Cristina.
- Catalizadores basados en níquel para la transformación de CO_2 a gas natural sintético. Congreso Interuniversitario I+D+i, Mendoza, 24-26 Noviembre 2021. Autores: F. C. Gennari, P. Arneodo Larochette, Gabriel De Piano, M. L. Grasso.
- Tecnologías para captura y transformación de CO_2 : síntesis, estudio y evaluación en condiciones de servicio. XXVI Jornadas de investigación de la Secretaría de Investigación, Internacionales y posgrado, UNCuyo, Mendoza, Noviembre 2020. Autores: F. C. Gennari, P. ArneodoLarochette, G. De Piano y otros
- Presentación Oral “Síntesis y caracterización de catalizadores bimetalicos Ni-Fe soportados sobre $Ce_{0,8}Zr_{0,2}O_2$ para su empleo en la metanación de CO_2 ”, Congreso Argentino de Catálisis 2019, Universidad Nacional del Litoral, Santa Fe, Argentina. Autores: De Piano, Gabriel; Andrade-Gamboa, JulioJosé; Condó, Adriana; Gennari, Fabiana Cristina.



Bimetallic Ni-Fe catalysts for methanation of CO₂: Effect of the support nature and reducibility

Gabriel De Piano^{a,b}, Julio J. Andrade Gamboa^{a,c}, Adriana M. Condó^{a,c}, Silvina Bengió^a, Fabiana C. Gennari^{a,b,c,*}

^a Consejo Nacional de Investigaciones Científicas y Técnicas (CONICET), Centro Atómico Bariloche (CNEA), Av. Bustillo 9500, R8402AGP, S.C. de Bariloche, Río Negro, Argentina

^b Universidad Nacional de Cuyo (Facultad de Ciencias Exactas y Naturales), Padre Contreras 1300, Mendoza, Argentina

^c Universidad Nacional de Cuyo (Instituto Balseiro)-Centro Atómico Bariloche (CNEA), Av. Bustillo 9500, R8402AGP, S.C. de Bariloche, Río Negro, Argentina

ARTICLE INFO

Keywords:

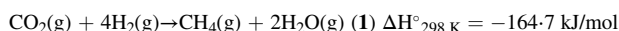
Bimetallic catalyst
Ni-Fe nanoparticles
CeO₂ based catalyst
CO₂ methanation
Metal-support interaction

ABSTRACT

A series of Ni-Fe bimetallic catalysts supported on high surface area of Ce_{0.8}Zr_{0.2}O₂ (CZ) and SiO₂ (S) were prepared by impregnation (10 wt% of metal charge) with different Ni:Fe ratios (10:0, 9:1, 3:1 and 1:1) and the effect of Fe content on promotion of CO₂ methanation was investigated. Hydrogen reduction favors Fe incorporation into the Ni structure, forming Ni_{1-x}Fe_x alloys, whereas some Fe-O species remain unreduced. Ni-Fe/CZ catalysts showed a promoted reducibility at low temperature as well as high density of weak and medium basic sites in comparison with Fe-Ni/S catalysts. Activity tests revealed that CO₂ conversion and CH₄ selectivity increases with the decrease of Fe content. In the bimetallic catalysts, the presence of unreduced Fe-O species restricts the contact between hydrogen supplied by Ni_{1-x}Fe_x and adsorbed CO₂. Superior activity of Ni/CZ was associated to the close location of medium basic sites and Ni nanoparticles to activate hydrogen. Microstructural studies of Ni/CZ catalyst after prolonged operation demonstrated the absence of carbon deposition and good Ni availability on the CZ surface.

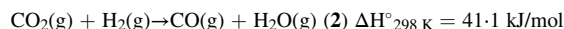
1. Introduction

Carbon dioxide is the main cause of global warming and its presence in the atmosphere increased from 228 ppm in the pre-industrial era to 415 ppm in 2019 [1]. To reverse this situation, decarbonization of electrical and thermal generation sectors is priority as they are responsible for two-fifths of global CO₂ emissions. One alternative to achieve the reduction of the CO₂ emissions is the massive implementation of renewable energy [2]. However, the fluctuating supply of wind and solar energy requires energy storage systems to stabilize the electrical grid. In this context, the storage of energy surplus in the form of hydrogen, an energy vector, constitutes an attractive solution to the intermittency of renewable energies and could improve the penetration of these energies in other sectors such as transport [3]. To avoid the hydrogen storage stage, an alternative is its direct conversion to methane through the Sabatier reaction or methanation:



This concept is known as Power to Gas (PtG) and combines the H₂ produced from renewable energies with CO₂ emitted from stationary sources (i.e. power plants, incinerators, cement plants) to produce CH₄ (called synthetic natural gas, SNG) [4]. In this way it is possible to transfer excess electricity from the electricity grid to the natural gas distribution network.

Methanation reaction (1) is highly exothermic ($\Delta H^\circ_{298\text{K}} = -164.7$ kJ/mol), thermodynamically favorable ($\Delta G^\circ_{298\text{K}} = -114.2$ kJ/mol), and can occur between 150 °C and 500 °C in a wide range of pressures. However, the closed-shell structure of CO₂ renders its transformation a challenge, and the design of innovative catalysts to achieve adequate rates and selectivity to CH₄ is crucial. At atmospheric pressure, CO₂ methanation and the reverse water-gas shift reaction (RWGSR, (2)) occur simultaneously on the most active metals from VIII group:



Among them, nickel-based catalysts are the most attractive due to their high activity and selectivity to methane, and their relative low cost

* Correspondence to: Av. Bustillo 9500, R8402AGP, S.C. de Bariloche, Río Negro, Argentina.

E-mail address: gennari@cab.cnea.gov.ar (F.C. Gennari).

<https://doi.org/10.1016/j.apcata.2022.118540>

Received 11 December 2021; Received in revised form 10 February 2022; Accepted 14 February 2022

Available online 16 February 2022

0926-860X/© 2022 Elsevier B.V. All rights reserved.

[5]. However, since Ni exhibits deactivation by carbon deposition, carbide formation or sintering during exothermic methanation reaction, its direct commercial applicability is limited [6,7]. To overcome these problems, doping Ni with a second metal, especially with Fe, is postulated to enhance the catalytic activity and stability of nickel-based catalysts [8–15]. The Fe addition improves the catalytic activity of Ni-based catalysts by electronic modification of Ni, forming Ni-Fe alloy nanoparticles. Theoretical modeling using density functional theory (DFT) simulations predicts that Ni-Fe alloys possess improved C-O dissociation energies, leading to an excellent activity compared to Ni and Fe [15]. However, there is not a unique role of Fe on the catalyst performance. Experimental studies of Ni-Fe/Al₂O₃ xerogel catalyst exhibited the best catalytic performance in terms of conversion of CO₂ and yield for CH₄ [12]. This behavior was associated with its optimal CO dissociation energy and the weak metal support interaction. Mebrahtu et al. observed that the formation of Ni-Fe alloy over γ -Al₂O₃ nanosheets increased the metal dispersion and metallic surface area. The main effect of iron was related with a promotion of the surface basicity for activation of CO₂, which was determined from the close vicinity of Fe and Ni nanoparticles [16]. Ray et al. [17] studied different Fe-Ni-Cu compositions (15 wt%) supported on Al₂O₃ and found that Ni-Fe(3:1)/Al₂O₃ had a higher catalytic activity than Ni/Al₂O₃. These authors suggest that the surface Ni₇₅Fe₂₅ activity plays a pivotal role producing a superior catalyst. In addition, other beneficial effects of Fe were observed such as enhanced NiO reducibility, Ni dispersion and thermal stability under aging condition [18–20].

Modifying the nature of the support also influences the catalyst performance. Catalytic activities of Ni(30 wt%)/ZrO₂ and bimetallic MNi/ZrO₂ (M = Fe, Co, Cu) were evaluated at 0.5 MPa. Compared with Co and Cu, Fe was efficient to enhance the catalytic activity of Ni/ZrO₂, being 30:3 wt% the most adequate Ni:Fe content for the catalyst. The role of Fe was not only to improve the metal dispersion and degree of reduction of Ni, but also to enhance the partial reduction of zirconia [21]. Pandey et al. [10,11] studied CO₂ methanation using Ni-Fe catalysts (3:1) on different supports (Al₂O₃, SiO₂, ZrO₂, TiO₂ and Nb₂O₅). They found that the efficiency of the catalysts depends on the nature of the support and the best performance is obtained with Al₂O₃ due to the ability of the support to adsorb CO₂ and the formation of a Ni-Fe alloy. On the other hand, Tada et al. [22] prepared Ni nanoparticles (NPs) on different supports (CeO₂, Al₂O₃, TiO₂, MgO), and the Ni/CeO₂ catalyst showed the highest CO₂ conversion at low temperature. This was associated with the high adsorption of species derived from CO₂, promoted by the reduction of surface Ce. Various of the previous investigations showed that the optimum Ni:Fe ratio was to be around 3 [9,11,17].

Reducible supports such as CeO₂ and CeO₂-ZrO₂ are advantageous due to their unique redox properties. Doping CeO₂ with Zr⁴⁺ is an effective way to improve the degree of reduction. In fact, the incorporation of Zr⁴⁺ into CeO₂ forming different solid solutions (Ce_{2-x}Zr_xO₂) promotes the formation of oxygen vacancies which can facilitate CO₂ activation [23,24]. The first study on the catalytic activity and stability of Ni/Ce_{0.8}Zr_{0.2}O₂ catalysts with 5–15 wt% Ni content was performed by Ocampo et al. [25]. These authors postulated that the dispersion of Ni and the high oxygen storage capacity of the support were responsible for the good performance of the catalyst, promoted by the presence of Zr. Aldana et al. [26] compared the methanation activity of Ni-based ceria-zirconia catalysts prepared by sol-gel versus impregnation. Particular interactions between Ni and ceria-zirconia support seemed to be a key parameter for the high activity and stability of sol-gel catalyst. The role of the preparation of Ni-based ceria-zirconia catalysts with accurate particle size control on the activity and stability for the CO₂ methanation was also reported in other studies [27,28]. Recently, it was shown that the incorporation of Zr into CeO₂ forming Ce_{0.85}Zr_{0.15}O₂ favored its reducibility, nickel availability and oxygen storage capacity. All these characteristics induce an improvement in the catalytic performance of the catalyst containing Zr [29]. The reaction route of CO₂ methanation on Ni/Ce_{0.5}Zr_{0.5}O₂ catalysts was studied by in-situ FTIR spectroscopy

and it was proposed that CO₂ adsorption on medium basic sites results in enhanced CO₂ methanation activity [30]. The importance of weak basic sites on the adsorption of CO₂ and its effect on the Ni-based ceria-zirconia activity was also shown by *operando* IR spectroscopy [26].

Few investigations have been done using the CeO₂-based-supported bimetallic catalysts. Frontera et al. studied the activity of Ni and Ni-Fe alloys impregnated on a gadolinium-doped CeO₂ support (GDC), using 30 wt% of metal loading [31]. Ni/GDC showed higher catalytic activity than bimetallic catalysts. This behavior of Ni/GDC was attributed to three factors: the presence of oxygen vacancies induced by GDC support, the greater basicity of the catalysts with a higher Ni loading, and Ni-GDC interaction. In the case of Ni-Fe/GDC, different Ni-Fe alloys were formed leading to a decrease of coordinately unsaturated oxygen sites, with a negative effect on the catalyst performance. In other investigation, Pastor Pérez et al. studied the addition of Fe and Co as promoters (3 wt%) of Ni(15 wt%) supported CeO₂-ZrO₂ (1.5:1) catalysts for CO₂ methanation reaction [32]. These catalysts showed different degree of activity promotion depending on the type of dopant. The effect of Fe on the activity was observed at low temperature (200 °C), while Co benefited the CO₂ conversion at medium-high temperatures (275–350 °C). In both cases, no evidence about the alloying formation was presented. The Co-Ni based catalyst was the most efficient, with excellent activity, selectivity to CH₄ and stability for long term runs. Taking into account these results [31,32], to clarify the influence of the formation of Ni-Fe alloys and their interaction with the support, as well as the support redox properties and basicity on the catalyst performance, further investigation is required.

To the authors' knowledge, there are no systematic investigations about the CO₂ methanation using variable composition of Ni-Fe supported on high surface area Ce_{2-x}Zr_xO₂ catalysts. Motivated by this fact, bimetallic Ni-Fe nanoparticles (NPs) with different compositions were dispersed by wet impregnation (total metal loading of 10 wt%) on high surface area supports of Ce_{0.8}Zr_{0.2}O₂ (CZ, reducible support) and SiO₂ (S, irreducible support). The selection of Ce_{2-x}Zr_xO₂ as support was based on investigations summarized before where the beneficial role of CZ on methanation was indicated [6,23,25,26,29], and also in our experience to produce nanostructured Ce_{0.8}Zr_{0.2}O₂ with high surface area by controlled synthesis procedures [33]. The catalysts synthesized were characterized by several techniques such as X-ray Powder Diffraction (XRPD), N₂ physisorption, CO-chemisorption, Scanning Electron Microscopy (SEM) and High resolution Transmission Electron Microscopy (HRTEM) with Energy Dispersive X-ray spectroscopy (EDXS), hydrogen Temperature Programmed Reduction (H₂-TPR), carbon dioxide Temperature Programmed Desorption (CO₂-TPD), X-ray Photoelectron Spectroscopy (XPS) and Fourier Transform Infrared Spectroscopy (FTIR), and tested for CO₂ methanation to elucidate the catalytic performance between 150 °C and 400 °C. The effect of the second metal on the physicochemical properties and catalytic performance of the catalysts was also investigated.

2. Experimental

2.1. Sample preparation

Nanostructured supports based on CeO₂-ZrO₂ mixed oxides, with nominal composition Ce_{0.8}Zr_{0.2}O₂ (CZ), were synthesized by coprecipitation technique. An aqueous solution of Ce(NO₃)₃·6H₂O (Acros, 99.5%) and ZrO(NO₃)₂·xH₂O (Acros, 99.5%) was dropwise added to an ammonia solution-H₂O₂ (Acros, 30% vol.) was added to complete cerium oxidation and the solution was kept under stirring. Additional details of the synthesis procedure were previously reported [33]. Finally, the support was dried at 120 °C and calcined in air at 600 °C for 5 h. Commercial SiO₂ (S) was purchased and used as received (Sigma-Aldrich, high purity grade, Davisil®). Nanoparticles of Ni (N) and Ni-Fe (N-F) were dispersed onto the CZ and SiO₂ (S) support by impregnation, using aqueous solutions of Ni(NO₃)₂·6H₂O (Aldrich,

99.99%) and $\text{Fe}(\text{NO}_3)_3 \cdot 9\text{H}_2\text{O}$ (Aldrich, 99.99%). Afterward, N/CZ, N-F/CZ and N-F/S catalysts were calcined at 600 °C for 5 h. The catalysts are denoted indicating first the N:F weight ratio as N_xF_y (with $x = 9, 7.5$ and 5 wt%, with $x + y = 10$ wt%), followed by the nature of the support (CZ or S). For example, N1F1/CZ corresponds to 5 wt% of Ni and 5 wt% of Fe supported on $\text{Ce}_{0.8}\text{Zr}_{0.2}\text{O}_2$. With the aim of comparing, different Ni loading of 5 wt%, 10 wt% and 12.5 wt% were impregnated on CZ, resulting in catalytic systems referred as N5/CZ, N10/CZ and N12.5/CZ.

2.2. Catalyst characterization

Structural and microstructural characteristics of the catalysts were studied using X-ray Powder Diffraction (XRPD, Bruker D8 Advance). The diffractograms were measured with a 0.15° step, a 5 s count time, a current of 40 mA and a voltage of 40 kV, using $\text{CuK}\alpha$ radiation, Ni filter and a high-resolution position-sensitive detector. Cell parameters of the solid solution $\text{Ce}_x\text{Zr}_{1-x}\text{O}_2$ were calculated with CELREF software [34]. For instrumental breadth calculation, a sample of Al_2O_3 acquired from NIST was used as reference.

Morphological and particle-size-distribution analyses of the catalysts were performed by Scanning Electron Microscopy (SEM, SEM-FIB, Zeiss, Crossbeam 340), employing dispersed powders on a carbon tape. Elemental analyses and mapping of Ni and Ni-Fe were obtained by Energy-Dispersive X-ray Spectroscopy (EDXS) on SEM. Chemical composition of the different catalysts was determined by the average of various measurements on different areas of 100 μm x 100 μm using EDXS on SEM (Table S1). The Ni and Fe contents (in wt%) were measured referred to Ce or Si, depending of the support. The microstructure of the metallic particles was investigated by transmission electron microscopy (TEM) in a Philips CM200 UT and a FEI TECNAI F20 G2 microscopes, operating at 200 kV. The samples were prepared by dispersing the powder in hexane and further depositing a drop of this suspension on a holey carbon-coated copper grid. The composition of the particles was determined by EDXS in the TEM and structural information was obtained from selected-area electron-diffraction (SAED) patterns. For phase identification, simulations of the electron diffraction rings were carried out using the Electron Microscopy Software Java Version (JEMS) [35]. The TEM digital images were acquired and processed using Digital Micrograph™.

Textural properties of the catalysts were examined using a Micromeritics ASAP 2020 analyzer. First, ~0.2 g of sample were degassed at 350 °C for 24 h. Afterward, isotherms of N_2 were measured at -196 °C. From the obtained data, specific surface area and average pore size distribution were calculated by the BET and BJH methods, respectively.

Temperature Programmed Reduction (TPR), CO chemisorption and CO_2 -TPD measurements were carried out in a Micromeritics AutoChem 2910 instrument, using Thermal Conductivity Detector (TCD). For the TPR experiments, ~0.2 g of sample were cleaned by pulsing O_2 in an Ar flow at 450 °C and cooled in Ar flow. Then, a 5% reduction in flow of H_2/Ar at 40 cm^3/min was performed from room temperature (RT) to 600 °C at 5 °C / minute. For CO chemisorption measurements, a similar protocol for the reduction was used, followed by two final steps: cleaning pretreatment with O_2 at 450 °C, reducing the samples under 5% H_2/Ar flow to 600 °C, injecting CO pulses every two minutes at 40 °C (He carrier) and finally purging with He flow at 40 °C for 1 h. To calculate the particle diameter, it was assumed a CO: metal stoichiometry equal to 1:1 and a spherical geometry. For CO_2 -TPD tests, the samples were preliminary cleaned and reduced as it was previously specified in the TPR process. After cleaning with helium, the samples were cooled down to 250 °C. The carrier gas was modified to CO_2 and the samples continued to be cooled down to 40 °C for 30 min. Then, the catalysts were purged with helium until the baseline was constant. Finally, CO_2 desorption curves were measured in the temperature range 40–800 °C, at a ramp rate of 10 °C/min, with helium as a carrier gas flow (25 mL/min).

X-ray photoelectron spectroscopy (XPS) characterization was carried

out to determine the surface composition and the chemical state of the catalysts. Measurements were performed in high vacuum conditions (HV), using a standard Al/Mg twin-anode X-ray gun and a hemispherical electrostatic electron energy analyzer. For the analysis, powders of the catalysts were spread on an adhesive graphitic carbon tape. The overall energy scale was calibrated with the $\text{Si}2p$ peak and the $\text{O}1s$ lattice peak from the SiO_2 compound, at binding energies 103.4 eV and 533 eV, respectively.

2.3. Catalyst evaluation

The CO_2 methanation was studied in the temperature range 150–400 °C at atmospheric pressure using a U quartz reactor, which has an inner diameter of 10 mm and a 2 mm thickness. First, ~140 mg of catalyst was uploaded to the tube reaction with quartz wool. Isothermal conditions were ensured by diluting the catalyst bed with ground glass before loading it into the reactor. A thermocouple was located close to the catalyst inside the tube reactor and the temperature was controlled. In order to activate the catalysts, they were first cleaned and then reduced in situ using a 40 cm^3/min of $\text{H}_2(5\%)/\text{Ar}$ flow from RT to 600 °C at 5 °C / minute. In specific cases, the samples were reduced under severe conditions using pure H_2 flow (2 h at 600 °C). Then, a gas mixture with $\text{H}_2:\text{CO}_2$ ratio of 4:1 and an inert gas flow at specific flow rates were introduced into the reactor controlled by mass flow controllers. Catalytic test were conducted under operating conditions which ensured negligible mass and heat transport limitations. The reaction was studied using an adequate gas hourly space velocity (~21500 $\text{mL}/\text{g}_{\text{catalyst}} \text{h}$). Non-isothermal tests were performed covering a range of temperature from 150 °C to 400 °C, measuring every 50 °C. The samples were cleaned with Helium between temperature ramps. The reactor outlet gas composition was analyzed using online gas chromatography (Agilent 7280a) equipped with a 0.5 cm^3 sample loop, TCD and a flame ionization detector (FID) detector, employing a HP-Plot Q capillary column. The stability of N10/CZ and N7.5F2.5/CZ catalyst was evaluated using the same flow conditions, at 350 °C for 96 h and 30 h respectively. After the stability test, each reported point represents the average of various gas analysis acquired automatically.

The conversion of CO_2 (X_{CO_2}) and the selectivity to CH_4 (S_{CH_4}) were calculated as follows:

$$X_{\text{CO}_2} (\%) = \frac{n_{\text{CO}_2, \text{in}} - n_{\text{CO}_2, \text{out}}}{n_{\text{CO}_2, \text{in}}} \times 100 \quad (1)$$

$$S_{\text{CH}_4} (\%) = \frac{n_{\text{CH}_4}}{n_{\text{CO}_2, \text{in}} - n_{\text{CO}_2, \text{out}}} \times 100 \quad (2)$$

where $n_{\text{CO}_2, \text{in}}$ is the inlet flow rate in mol of CO_2 , $n_{\text{CO}_2, \text{out}}$ is the outlet flow rate of CO_2 in mol and n_{CH_4} and n_{CO} are the outlet flow rates in mol. Carbon balance was always close to $100 \pm 0.5\%$.

Turnover frequency (TOF, rate per active site) was calculated from:

$$\text{TOF} \text{ (s}^{-1}\text{)} = \frac{F_{\text{CO}_2, \text{in}} \times X_{\text{CO}_2}}{D \times n} \quad (3)$$

where ($F_{\text{CO}_2, \text{in}}$) is the flow rate in mol/s of CO_2 gas steam, n is the number of metal particles present in the sample and D is the catalyst metallic dispersion (determined by CO chemisorption).

3. Results and discussion

3.1. Characterization of Ni-Fe impregnated on CZ and S supports in the oxidized and reduced states

Two different sets of catalysts were produced by impregnation of N and N-F nanoparticles (NPs) onto as-synthesized CZ solid solution and commercial S supports. Due to the plausible reducibility of the CZ support, as-synthesized structural properties of CZ were analyzed by XRPD

(see Fig. S1). A single fluorite-like crystal structure isomorphous with CeO_2 , belonging to the space group $Fm\bar{3}m$, was obtained. No evidence of the presence of tetragonal (t-) or monoclinic (m-) ZrO_2 phases was found within the detection limits of the XRPD technique. The calculated lattice parameter ($a = 5.366 \text{ \AA}$) was lower than that of the bulk CeO_2 ($a = 5.410 \text{ \AA}$, PDF 34-0394). This behavior accounts for the shrinkage of the CeO_2 cell due to the partial incorporation of Zr^{4+} according to Vegard's law, where a linear decrease of the lattice parameter with x in $\text{Ce}_{1-x}\text{Zr}_x\text{O}_2$ is expected [36]. The x value calculated was about 0.17, demonstrating the effective Zr^{4+} incorporation into the CeO_2 structure.

Impregnations with different N:F ratios (10 wt% total) were made on as-synthesized CZ support and commercial S (Figs. 1 and 2, respectively). The bimetallic catalysts, both before (Figs. 1A and 2A) and after (Figs. 1B and 2B) reduction, were analyzed by XRPD. The main diffraction peaks associated with CZ were clearly identified as well as the presence of NiO (Fig. 1A, PDF 047-1049) and Ni metal (Fig. 1B, PDF 03-065-2865) in the oxidized and reduced states, respectively (Fig. 1). In the case of S support, its amorphous nature facilitates the clear identification of the main diffraction peaks from Ni-Fe compounds (Fig. 2). The NiO peak intensity at $\sim 43.2^\circ$ decreased with respect to those peaks of the support in the sequence $\text{N9F1} > \text{N3F1} > \text{N1F1}$, in correlation with the Ni content (Figs. 1A and 2A). In order to note this trend more clearly, a magnification of each of these figures in the 2θ range between 30° and 50° is shown (Figs. S2 and S3, respectively). On the other hand, a detailed inspection of the N5F5/CZ and N5F5/S diffraction patterns show the most intense peak of NiFe_2O_4 at 35.8° (PDF 10-325). This peak is wide and low in intensity, indicating both a small grain size and a minor amount of NiFe_2O_4 . These observations are in agreement with the fact that N-F nominal compositions impregnated on the support are a mixture of NiO and NiFe_2O_4 in different proportions, with the greatest amount of NiFe_2O_4 in both N5F5/CZ and N5F5/S catalysts [37]. The formation of minor amounts of Fe_2O_3 cannot be ruled out. The presence of NiFe_2O_4 indicates that from the impregnation of the NPs on the support there was some kind of interaction between the metals.

On the other hand, in the reduced state it was observed a progressive shift in the position of the Ni peaks as Fe content increased, by comparison with the positions of pure Ni (Table 1 and Figs. 1B and 2B). This result can be attributed to the incorporation of Fe into the Ni structure forming a $\text{Ni}_{1-x}\text{Fe}_x$ alloy. For Ni content ≥ 40 at%, the Ni-rich alloys have a FCC cubic structure with a cell parameter $a_x = a_{\text{Ni}} + 0.12x$ [38]. Using this equation and by estimation of the cell parameter with the most intense peak (111) of $\text{Ni}_{1-x}\text{Fe}_x$ (Figs. 1B and 2B), the composition of each alloy was obtained for all catalysts (Table 1). Both N5F5 and N7.5F2.5 catalysts practically presented the Ni_3Fe alloy (PDF 03-065-3244) and the N9F1 showed an alloy that is at least 90 at% in Ni. Moreover, the width of the $\text{Ni}_{1-x}\text{Fe}_x$ peaks increased with the amount of

Fe, which implies a smaller average size of crystallites (Table 1). Thus, after calcination the formation of NiFe_2O_4 was demonstrated for both N5F5 and N7.5F2.5 compositions. Further reduction induces the formation of $\text{Ni}_{1-x}\text{Fe}_x$ alloy with progressive incorporation of Fe as the nominal content increase.

Isotherms of N_2 physisorption were used to investigate the textural properties of the bare and impregnated supports (Fig. 3 and Table 2). Both CZ and S supports are highly porous, with specific surface areas of 121 and $793 \text{ m}^2\cdot\text{g}^{-1}$, respectively. CZ shows a type IV isotherm, the presence of a mesoporous network and a H3 type hysteresis loop without limiting adsorption at high p/p^0 [39]. This indicates the presence of agglomerated particles forming slit shaped pores with non-uniform size and/or shape. In the case of S support, it consists of a rigid 3D network of colloidal structure, including features associated with micro-/mesoporous materials. At low pressures, it exhibits a steep rise associated with micropore filling followed by two steps of capillary condensation at higher pressure. The first step at $P/P_0 = 0.4$ is due to intraparticle mesopores, while the second step at higher partial pressure ($P/P_0 = 0.85$) can be associated with interparticle textural porosity.

BJH method was applied to the desorption branch of the isotherm to obtain information about porosity of the samples (inset plot in Fig. 3). CZ support is a mesoporous material that present a wider pore size distribution (5–50 nm), centered at 14 nm. In the case of S support, it shows two narrow pore size distributions at about 3 and 16 nm. Specific surface areas of the catalysts decrease slightly after metal impregnation with 10 wt% (Table 2), from 121 (793) $\text{m}^2\cdot\text{g}^{-1}$ to 88–72 (335–420) $\text{m}^2\cdot\text{g}^{-1}$ for CZ (S), depending on the Fe content. This trend is due to the penetration of metal particles into the mesoporous network of CZ during impregnation, partially blocking its porosity. In the case of S, metal particles block mainly microporous and part of the mesoporous network. As a general characteristic, both catalysts keep high surface area, type of isotherm and pore distribution after impregnation.

Metal dispersion in reduced NxFy/CZ and NxFy/S catalysts was measured using CO chemisorption (Table 2). All catalysts display similar metal dispersion, ranging between 0.49% and 4.0%. The catalysts with the best metallic dispersion were those with the composition N7.5F2.5, independently of the support nature. This fact is in agreement with previous investigations, where the formation of Ni_3Fe on ZrO_2 and Al_2O_3 supports promotes the metal dispersion [16,21]. The calculated Ni and $\text{Ni}_{1-x}\text{Fe}_x$ particle sizes are between ~ 26 nm to ~ 149 nm for CZ support and between ~ 29 nm to ~ 208 nm for S support. These values of average particle size could be influenced by the different interaction between NPs and support [40]. Moreover, these values are higher than those estimated from XRPD (Table 1), but they are closer to those observed by SEM (Fig. S4). In fact, backscattered electron images obtained of N9F1/S and N7.5F2.5/S catalysts show a wide distribution of Ni-Fe particle sizes

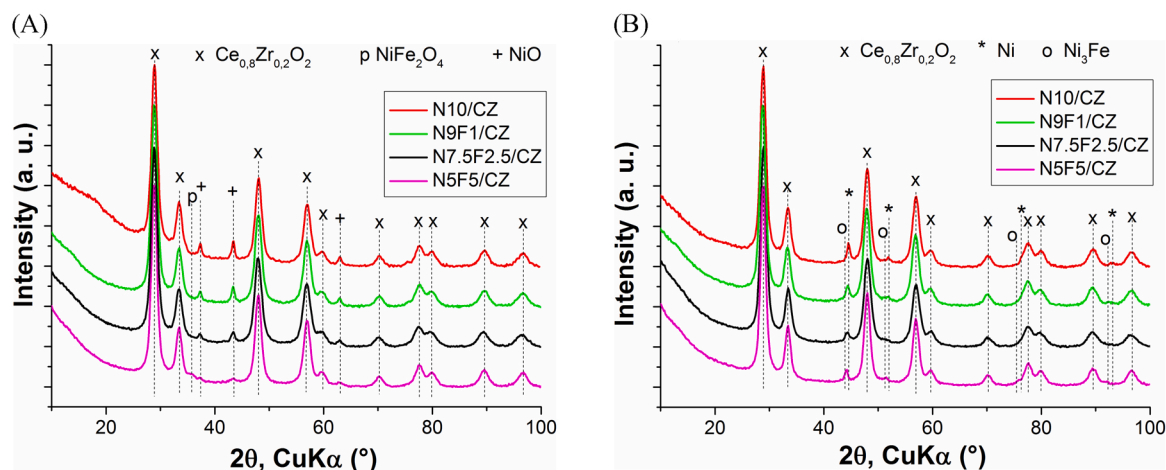


Fig. 1. XRPD patterns of NxFy/CZ catalysts (A) calcined at 600°C , and (B) reduced at 600°C .

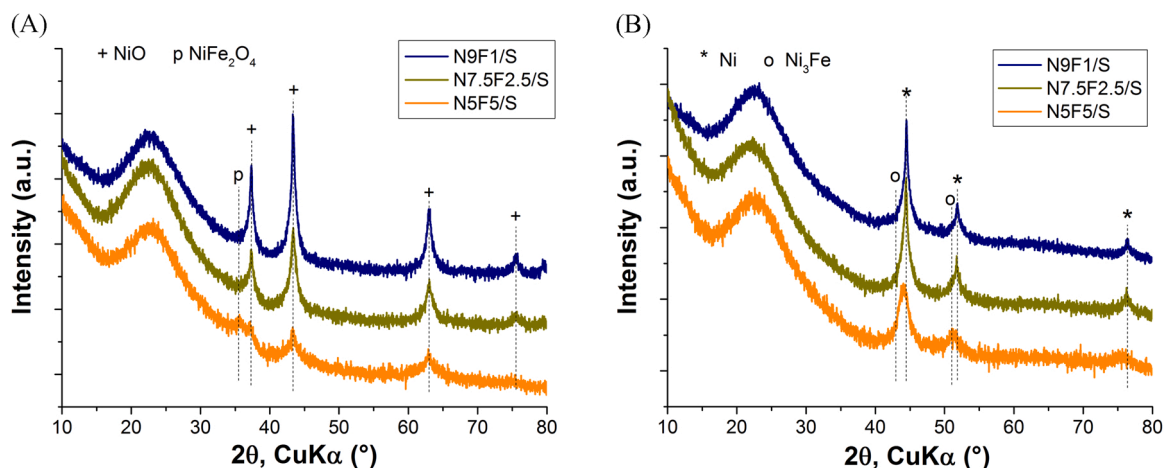


Fig. 2. XRPD patterns of N_xF_y/S catalysts (A) calcined at 600 °C, and (B) reduced at 600 °C.

Table 1

Angular position of the most intense $Ni_{1-x}Fe_x$ peak (111), cell parameter, $Ni_{1-x}Fe_x$ alloy composition, N:F ratio and crystallite size of NPs in the reduced state.

Sample	$2\theta_{(111)}$ (°)	a (Å)	x in $Ni_{1-x}Fe_x$	N:F ratio	Crystallite size (nm) ^a
N5F5/CZ	44.07	3.556	0.26	2.9:1	16
N7.5F2.5/CZ	44.10	3.554	0.24	3.2:1	13
N9F1/CZ	44.39	3.532	0.06	9.4:0.6	14
N10/CZ	44.49	3.525	0	–	17
N5F5/S	44.08	3.555	0.25	3:1	7
N7.5F2.5/S	44.16	3.549	0.2	4:1	10
N9F1/S	44.32	3.537	0.1	9:1	12

^a Determined from Scherrer's formula.

(bright regions) supported on S (dark regions), with sizes from some nanometers to around 100 nm.

To determine the microstructure of the metallic particles, N7.5F2.5/CZ reduced at 600 °C was analyzed by TEM (Fig. 4). The SAED patterns show the typical rings corresponding to the CZ nanometric support with fluorite structure. In addition, several reflections outside the rings were usually observed, as in the example shown in Fig. 4A. In this figure, the reflection indicated by a circle matches a 111 reflection of $Ni_{1-x}Fe_x$ FCC structure. Selecting this reflection to do dark field imaging, several crystallites from the substrate were illuminated from reflections in

neighbor rings, but no metallic particle could be clearly distinguished in the image (Fig. 4B). By doing high resolution imaging in the region indicated by a square in the DF image of Fig. 4B, where the metallic crystallite is supposed to be, the image in Fig. 4C was obtained. The metallic crystallite remains covered by the substrate crystallites. However, doing the Fast Fourier Transform (FFT) of the HRTEM image, the two spots corresponding to the metallic crystallite were present, as indicated in Fig. 4D. The FFT and the SAED pattern in Fig. 4A show the same spots corresponding to the (111) $Ni_{1-x}Fe_x$ plane. Therefore, filtering the HRTEM image, the crystallite can be distinguished from the substrate, as shown in Fig. 4E. The filtering was performed by using a mask to select only the two spots indicated in the FFT and by calculating the inverse FFT. As a consequence, only the (111) $Ni_{1-x}Fe_x$ planes can be observed (fringes) and the shape of the metallic crystallite is revealed. It has a rounded irregular shape with a mean diameter of 25 nm. This size is larger than the mean value of 13 nm obtained by application of the Scherrer formula (Table 1), probably due to the fact that larger particles stand out from the rest when observed by TEM. For the substrate crystallites, a mean diameter of 7 nm was obtained. The filtered HRTEM image in Fig. 4E can be compared with the dark field image in Fig. 4B where now the contour of the metallic crystallite can be visualized. The same cannot be said about the HRTEM image in Fig. 4C, where the metallic crystallite is not clearly visible. To conclude that the metallic crystallite contains also Fe, EDXS was performed. Fig. 4F shows the EDXS spectrum corresponding to the beam located on the metallic crystallite. Peaks of Ce, Zr and O correspond to the surrounding

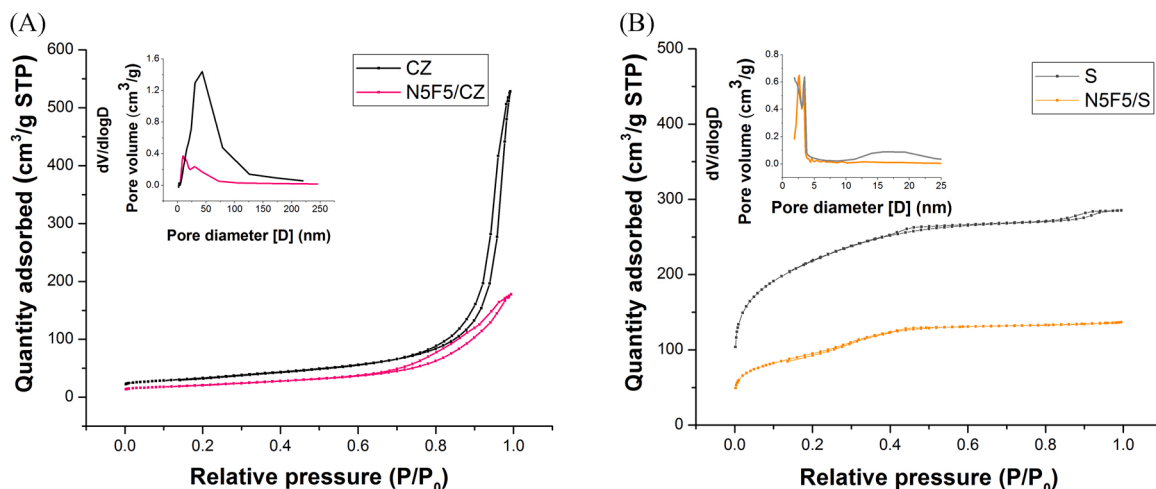


Fig. 3. Representative nitrogen adsorption-desorption isotherms of CZ (A) and S (B) based-catalysts. Inset plot displays the respective pore size distributions.

Table 2
Textural and physicochemical properties of the NxFe/CZ and NxFe/S catalysts.

Sample	Specific surface area (m ² /g) ^a	Average pore size (nm) ^b	Metal dispersion (%) ^c	Average particle size (nm) ^c	Active metal surface (m ² /g sample) ^c	Metal surface area (m ² /g metal) ^c
CZ	121	14	–	–	–	–
N10/CZ	72	14	0.7	149	0.07	0.65
N9F1/CZ	88	17	2.2	49.3	1.5	14.9
N7.5F2.5/CZ	81	13	4.0	26.1	2.7	26.6
N5F5/CZ	72	7	1.9	57.6	1.2	12.4
S	793	3/16	–	–	–	–
N9F1/S	335	2/11	0.49	208	0.33	3.30
SiN3F1	420	3/14	3.59	29	2.39	23.9
SiN1F1	340	2/11	1.87	58	1.24	12.4

^a Obtained from BET method.

^b Obtained from BJH desorption branch of the N₂ physisorption isotherms.

^c Determined by CO chemisorption, assuming CO/M stoichiometry of 1 and spherical geometry of the metal particles.

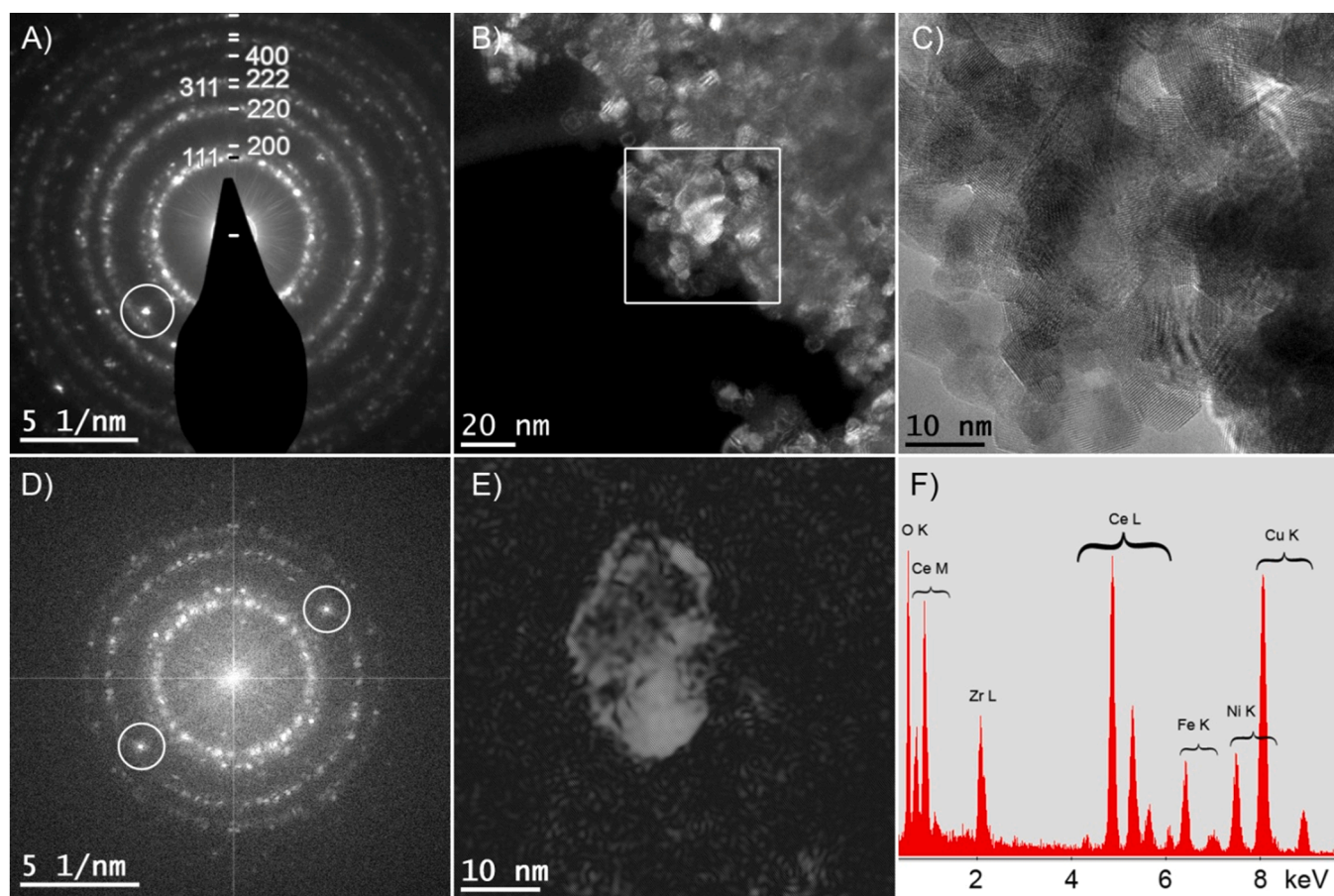


Fig. 4. TEM observation of N7.5F2.5/CZ reduced at 600 °C. A) SAED pattern showing the CZ substrate rings and additional reflections from metallic crystallites (circle). B) Dark field image corresponding circled reflection in A. C) HRTEM image of marked square zone in B. D) FFT of the HRTEM image in C. E) HRTEM image from spots circled in D showing only the (111) lattice planes corresponding to Ni_{1-x}Fe_x. F) EDXS obtained on the metallic crystallite shown in E.

substrate, Ni and Fe correspond to the metallic crystallite and Cu to the supporting grid. From the relative intensity of the Ni and FeK α peaks the composition of the metallic crystallite was obtained. The mean composition between this and other Ni_{1-x}Fe_x particles was $x = (0.38 \pm 0.05)$. This value is much higher than the value of 0.24 obtained from the position of the peaks in XRPD data (Table 1), and is also higher than the nominal composition in N7.5F2.5/CZ. This difference is probably explained by the secondary fluorescence of FeK α peak due to the presence of Cu from the supporting grid [41], since the X-rays with K α energy of Cu produce ionization of Fe [42].

3.2. Reducibility and basicity of Ni-Fe impregnated on CZ and S supports

Considering that hydrogen is one of the reactants in CO₂ methanation reaction, the ability of the catalyst to react with H₂ is expected to play a crucial role in the reaction. First, the reducibility of bare CZ support was analyzed from a TPR measurement (Fig. S5). Hydrogen consumption starts at 250 °C and continues with two broad peaks centered at 450 °C and 750 °C. The first reduction zone can be assigned to both the surface and bulk reduction of Ce_{0.8}Zr_{0.2}O₂, while the second zone can be associated to baseline drift due to sample sintering/compacting. Similar behavior was observed in our previous work on CZ

catalysts [43].

In order to assess the reducibility of all the catalysts, a set of H₂-TPR experiments were carried out (Fig. 5). TPR profiles of NxFe/CZ and NxFe/S catalysts display different behavior depending on the nature of the support, with promoted reducibility in the case of CZ (Fig. 5). In fact, for NxFe/CZ hydrogen consumption starts at lower temperature (~90–100 °C) than the bare support CZ (250 °C, Fig. S5). H₂-TPR curves for NxFe/CZ catalysts show two reduction zones (see Fig. S6), with three main reduction peaks between RT and 600 °C, in good agreement with previous observations for Ni/CeO₂ [44]. In the first reduction zone, two peaks are identified: the first peak at ~140–150 °C, and the second one at ~270 °C. While the first reduction peak seems to be independent of the N-F composition, the second peak shifts to ~300 °C only in the case of N1F1/CZ. These peaks in the low temperature zone are related with the reduction of CZ surface enhanced by H₂ activation onto NiO and influenced by oxygen vacancies in the support [44,45] (see Fig. S6). In fact, the reduction of adsorbed oxygen has been suggested as responsible for the hydrogen consumption at low temperature and related with the formation of Ni-O-Ce solid solution/oxygen vacancies [45]. Considering that N5F5/CZ catalyst contains a minor proportion of Ni²⁺ available to be incorporated into the CZ lattice, the shift in the second reduction peak can be ascribed to the generation of oxygen species due to the partial incorporation of Fe³⁺ [46]. Moreover, in the second reduction zone (Fig. S4), one peak is clearly identified at 390–430 °C for any N-F composition, with a shoulder or an extra peak at 334–344 °C for N7.5F2.5/CZ and N9F1/CZ respectively (Figs. 5A and S6). The peak in the high temperature zone is mainly assigned to the reduction of dispersed NiO crystallites and also the reduction of Ni-Fe-O species. A shift of the reduction peak at higher temperatures indicates that NiO or Ni-Fe-O/Fe-O species interact more strongly with the support, as it was observed for N5F5/CZ.

To corroborate the assignment of each reduction zone for NxFe/CZ, three XRPD patterns for N7.5F2.5/CZ were obtained (Fig. S7): before reduction, after reduction at 300 °C (first reduction zone) and after reduction at 600 °C (second reduction zone). The presence of non-reduced NiO after reduction of N7.5F2.5/CZ at 300 °C confirms that hydrogen consumption in the first reduction zone was mainly associated with surface support reduction/ Ni-O-Ce solid solution formation. At last, Ni metallic was detected after reduction at 600 °C, as it was also verified by TEM (Fig. 4). In particular, N7.5F2.5/CZ reduced at 300 °C was analyzed by electron diffraction to identify the oxides. The SAED patterns showed several reflections outside the CZ rings, most of which match NiO simulated rings as in the example shown in Fig. S8. Some few reflections can be ascribed to NiFe₂O₄ (Fig. S8). This is an extra evidence

of the Ni and Fe interaction to form NiFe₂O₄ during calcination.

For NxFe/S catalysts, the TPR curves show a major peak of hydrogen consumption in the high temperature zone (between 300 °C and 600 °C), which is a typical behavior of supported NiO/SiO₂ [26]. A detailed observation of the reduction peak of NxFe/S (Fig. 5B) allows to establish that it is not symmetric. In fact, the initial rate of hydrogen consumption seems to be higher as the Fe content increases in the catalyst. In addition, the right side of the reduction peak shifts to higher temperatures as the Ni content increases due to stronger interaction with the support. The hydrogen consumption continues up to 600 °C and accounts for the reduction of Ni²⁺ from NiO and/or NiFe₂O₄ interacting strongly with SiO₂. It has been reported that for Ni/SiO₂ system, reduction of the NiO phase is increasingly difficult when the interaction between NiO_x and other oxides phases become stronger, probably due to nickel silicates formation [47]. To analyze this possibility, the Ni2p spectra for N1F1/S as-synthesized and as-reduced at 600 °C are shown (Fig. 6). At least three components have been identified in the Ni2p spectra. The major contribution to the Ni2p peak in both samples is at the binding energy range 855.5–856 eV, compatible with the presence of the nickel oxide Ni₂O₃, the nickel silicate Ni₂SiO₄ [48] and the Ni-Fe oxides [49]. This contribution shows a behavior similar to that observed for the Ni₂SiO₄ compound [47], the satellite peak being less intense compared with the satellite related to the NiO compound. A second component was identified as compatible with the presence of NiO, and in the case of the reduced sample a third component was identified at the binding energy ~ 852.2 eV, compatible with the presence of metallic Ni. A contribution of the O1s peak excited with CuLα was taken into account in the fitting procedure. We conclude that nickel silicates formation is occurring during activation of NxFe/S catalysts and will affect their catalytic activity.

Thermodynamic calculations allow to determine the most favorable hydrogen reduction reactions for the Ni, Fe and Ni-Fe oxides with temperature (Fig. S9) [50]. The values of the change of Gibbs free energy indicate that both the reduction of NiO→Ni and Fe₂O₃→Fe₃O₄ is favored from RT, while the reduction of NiFe₂O₄ → Fe₃O₄ + NiO requires temperatures higher than 190 °C. Moreover, the reduction of Fe₃O₄ → FeO or Fe₃O₄ → Fe requires temperature higher than 700 °C to be favorable from the thermodynamic point of view. However, due to the lack of thermodynamic data for the Ni_{1-x}Fe_x alloys, the possible reduction of Fe₃O₄ + Ni → Fe + Ni_{1-x}Fe_x could not be analyzed. It has been reported that TPR behavior of Fe_{3-x}Ni_x/SiO₂ displays two hydrogen consumption peaks: the first in the range of 300–420 °C related to the dissociative reduction of NiFe₂O₄ → Fe₃O₄ + NiO and the reduction of NiO→Ni, whereas the second peak in the range of 420–645 °C due to reduction of

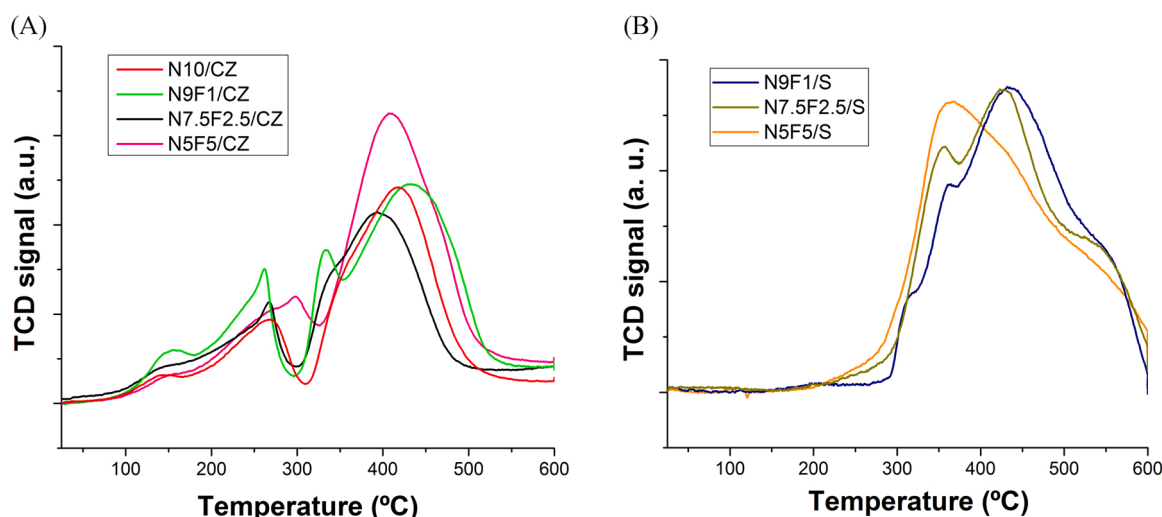


Fig. 5. H₂-TPR profiles of NxFe/CZ (A) and NxFe/S (B) based catalysts.

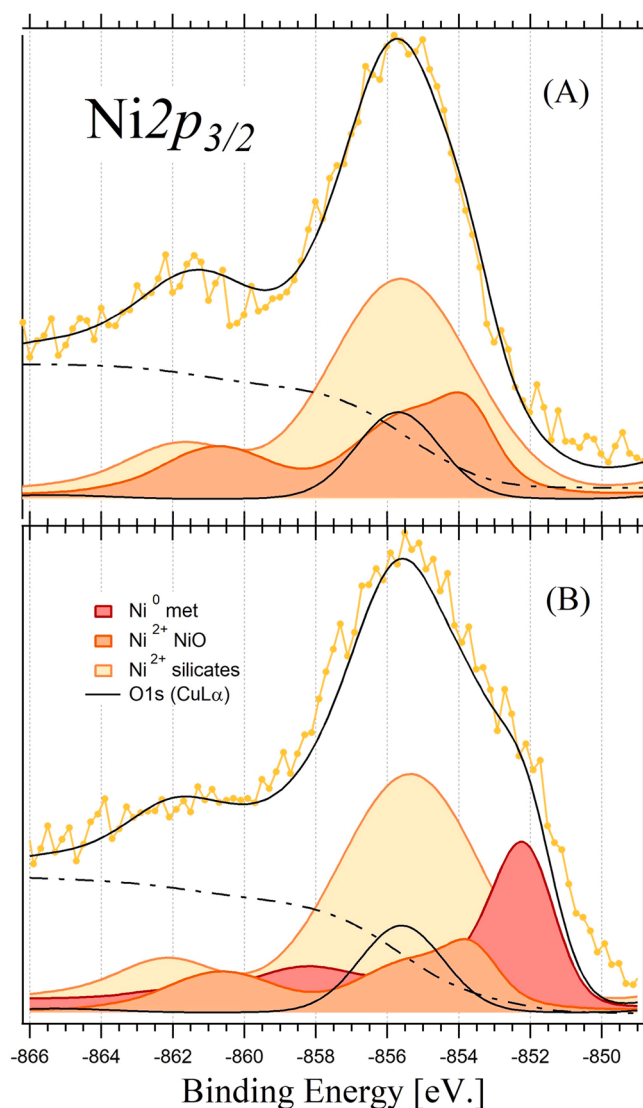


Fig. 6. XPS Ni2p spectra for N5F5/S as prepared (A) and after reduction to 600 °C (B).

$\text{Fe}_3\text{O}_4 + \text{Ni} \rightarrow \text{Fe} + \text{Ni}_{1-x}\text{Fe}_x$ alloy [49]. Taking into account that $\text{Ni}_{1-x}\text{Fe}_x$ alloy formation was observed in the NxFy/S catalysts (Table 1), it is concluded that the last reduction reaction occurred to some extent.

Furthermore, the experimental H_2 consumption estimated from the TPR profiles (Fig. 5) and the theoretical H_2 consumption considering the total reduction of NiO and NiFe_2O_4 oxides to metals were calculated (Table 3). The theoretical amount of H_2 consumed due to CZ reduction ($\text{Ce}^{4+} \rightarrow \text{Ce}^{3+}$) was included and estimated considering its specific

surface area [51]. In general, experimental values of total H_2 consumption obtained up to 600 °C increase with the amount of Fe for CZ support, while it seems to be independent of the NxFy content for S support. In these conditions, complete reduction of NiO to Ni was inferred from the XRPD patterns for both NxFy/CZ and NxFy/S catalysts (Figs. 1B and 2B). In the last case, part of the Ni was used to form Ni-Si-O solid solution (Fig. 6). However, the total amount of H_2 consummated was not enough to completely reduce the Fe oxides of the bimetallic catalysts in any situation. Considering that after calcination (Figs. 1A and 2A) the main phases identified were NiO and NiFe_2O_4 and after reduction it was $\text{Ni}_{1-x}\text{Fe}_x$ (with $x = 0.06$ to $x = 0.26$, Table 1), complete reduction of $\text{NiO} \rightarrow \text{Ni}$ and $\text{NiFe}_2\text{O}_4 \rightarrow \text{Fe}_3\text{O}_4 + \text{Ni}$ occurred, while the reduction of $\text{Fe}_3\text{O}_4 + \text{Ni} \rightarrow \text{Fe} + \text{Ni}_{1-x}\text{Fe}_x$ alloy is favored as temperature is increased. The presence of unreduced Fe-O cannot be ruled out. As an example, for N7.5F2.5/CZ a total of 2433 $\mu\text{mol H}_2 \cdot \text{g}^{-1}$ was consummated, which includes total reduction of NiO and NiFe_2O_4 , partial reduction of Fe oxides as well as reduction of CZ surface (Table 3).

To determine the surface basic sites, CO_2 -TPD measurements were performed for all catalysts (Fig. 7). Three CO_2 desorption regions can be clearly distinguish as a function of temperature: low (< 200 °C), moderate (200–450 °C) and high (> 450 °C). These regions are associated to weak, medium and strong Lewis basic sites, respectively. Catalysts NxFy/CZ exhibit different basic sites from NxFy/S . In fact, NxCZ and NxFy/CZ show high densities of weak and medium basic sites while NxFy/S displays mainly a high density of strong basic sites.

The CO_2 is adsorbed on NxCZ forming mainly five species below 450 °C, with the following stability order: bidentate carbonates (Ce^{4+}) < bidentate carbonates (Ce^{3+}) < hydrogen carbonates < monodentate carbonates ($\text{Ce}^{4+}\text{-Zr}$) < monodentate carbonates (Ce^{3+}) [52,53]. Then, while bidentate carbonates bind on weak sites, hydrogen carbonates and monodentate carbonates bind on medium strength basic sites. Fig. 7A shows that with the increasing of Fe content, the peak attributed to CO_2 signals from hydrogen carbonates and monodentate carbonates slightly shift to higher temperature, which indicates an increase of the binding strength of CO_2 on the medium basic sites. In addition, the density of these CO_2 adsorbed species slightly increases with the Fe content increment from N10/CZ to N5F5/CZ.

In the case of CO_2 adsorbed species on NxFy/S catalysts, peak shifts were not observed but with rising Fe loading an increased density of strong basic sites was found. These strong basic sites would not participate in the methanation reaction conducted from 150 °C to 400 °C.

3.3. Catalytic activity of the NxFy/CZ and NxFy/S catalysts for CO_2 methanation

The catalytic activity of NxFy/CZ and NxFy/S was studied at temperatures ranging from 150 °C to 400 °C. All the catalysts were reduced with $\text{H}_2(5\%)/\text{Ar}$ mixture at 600 °C prior to the methanation tests. The percentage of CO_2 conversion against the reaction temperature is shown in Fig. 8A and B for NxFy/CZ and NxFy/S , respectively. In addition, the relationship between the catalytic properties and the metal active sites

Table 3

Hydrogen consumption for the catalysts after TPR experiments up to 600 °C.

Sample	Theoretical consumption of H_2 ($\mu\text{mol/g}$)			Support [51]	Total	Experimental consumption of H_2 ($\mu\text{mol/g}$)		
	$\text{Ni}^{2+} \rightarrow \text{Ni}^0$	$\text{Fe}^{3+} \rightarrow \text{Fe}^0$				Peaks at low temperature	Peak at high temperature	Total
		$\text{NiFe}_2\text{O}_4 \rightarrow \text{Fe}_3\text{O}_4$	$\text{Fe}_3\text{O}_4 \rightarrow \text{Fe}^0$					
N10/CZ	1703	0	0	239	1942	379	1426	1805
N9F1/CZ	1533	60	477	279	2349	686	1667	2353
N7.5F2.5/CZ	1277	149	1194	252	2872	801	1632	2433
N5F5/CZ	852	298	2388	231	3769	153	2320	2473
CZ	0	0	0	369	369	188	203	391
N9F1/S	1533	60	477	0	2349	1209	0	1209
SiN3F1	1277	149	1194	0	2620	1126	0	1126
N5F5/S	852	298	2388	0	3538	1294	0	1294

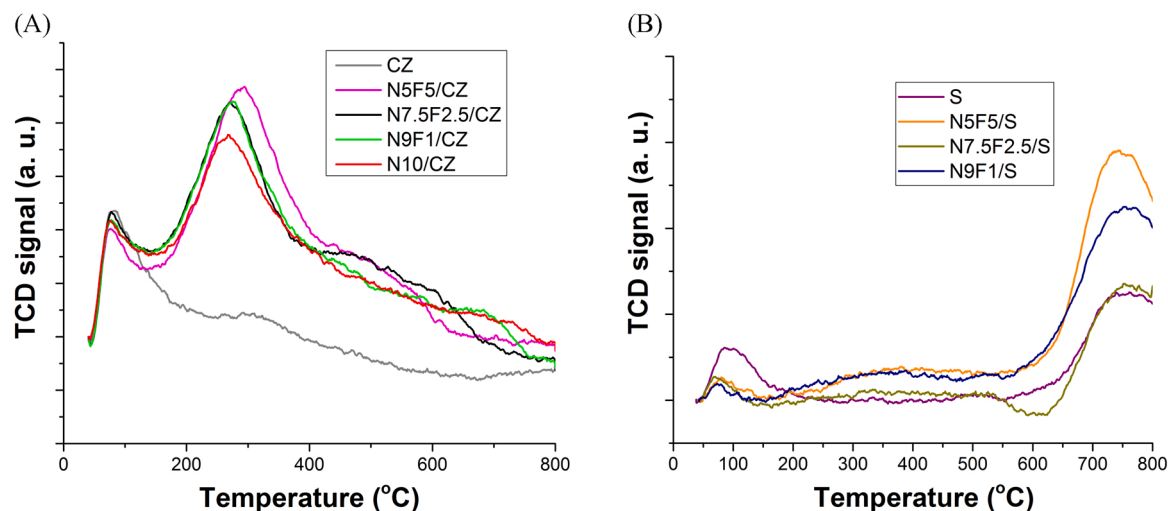


Fig. 7. CO₂-TPD profiles of NxFe/CZ (A) and NxFe/S (B) based catalysts.

was analyzed by calculation of the turnover frequencies (Table 4). Since CO₂ hydrogenation is strongly exothermic, low temperature is thermodynamically beneficial but kinetically disadvantageous due to kinetic restrictions. In spite of their comparable metal dispersion for each metal loading (Table 2), catalysts NxFe/CZ and NxFe/S do not exhibit the same catalytic behavior.

As a general trend, CO₂ conversion for all NxFe catalysts increases as temperature rises, except for N10/CZ catalyst that presented its maximum CO₂ conversion of ~68% at 350 °C. In the case of bimetallic catalysts, a maximum conversion value of 60% (37%) was reached for N9F1/CZ (N9F1/S) at 400 °C. These results point out to the high activity of N10/CZ toward the methanation reaction in comparison with bimetallic catalysts (see Fig. 8A). This result was unexpected, given the previous investigations [8–21] where the addition of Fe to Ni on different supports showed a promotional effect on the catalytic activity. TOF values clearly reflect the intrinsic activity of Ni versus Ni_{1-x}Fe_x active sites, showing that the most active catalyst is N10/CZ, followed by N9F1/CZ and N7.5F2.5/CZ (Table 4). The best result obtained at 350 °C for N10/CZ is superior to previously reported Ni/CZ catalyst prepared by sol gel method [26]. Although the CO₂ conversion follows the order of activity established from the catalytic tests, they do not correlate the order of available metal surface area (Table 2). In the case of Nx/CZ, an increment in the Ni content (N12.5/CZ) does not produce an improvement in the CO₂ conversion (Fig. S10) respect to N10/CZ. In

Table 4

CO₂ conversion (%) and TOF values (s⁻¹) for different catalysts at 300 and 350 °C.

Catalyst	Temperature (°C)				Reference
	300		350		
	X _{CO₂} (%)	TOF (s ⁻¹)	X _{CO₂} (%)	TOF (s ⁻¹)	
N7.5F2.5/CZ	24.8	0.050	36.8	0.110	This work
N9F1/CZ	45.2	0.228	58.2	0.294	This work
N10/CZ	61.5	1.09	70.0	1.24	This work
N3F1/S	12.7	0.039	19.6	0.060	This work
N9F1/S	12.1	0.268	23.3	0.514	This work
Ni-S	–	–	35	0.076	[26]
Ni-CZ _{sol-gel}	–	–	79.7	0.429	[26]
Ni-CZ _{imp}	–	–	59.8	0.313	[26]

addition, CO₂ conversion of Ni5/CZ (Fig. S10) is superior to the values obtained for N7.5F2.5/CZ and N5F5/CZ (Fig. 8), indicating that Fe addition causes a decrease in activity (Table 4). Additionally, selectivity toward CH₄ (Fig. 9A) was found to be more than 99% for the higher Ni content on CZ from 300 °C. For both supports, CH₄ selectivity decreased to lower values as the Fe content increased, showing a negative effect of Fe in the performance of the catalysts (Fig. 9). In these cases CO was formed as the main byproduct, with the detection also of minor amounts

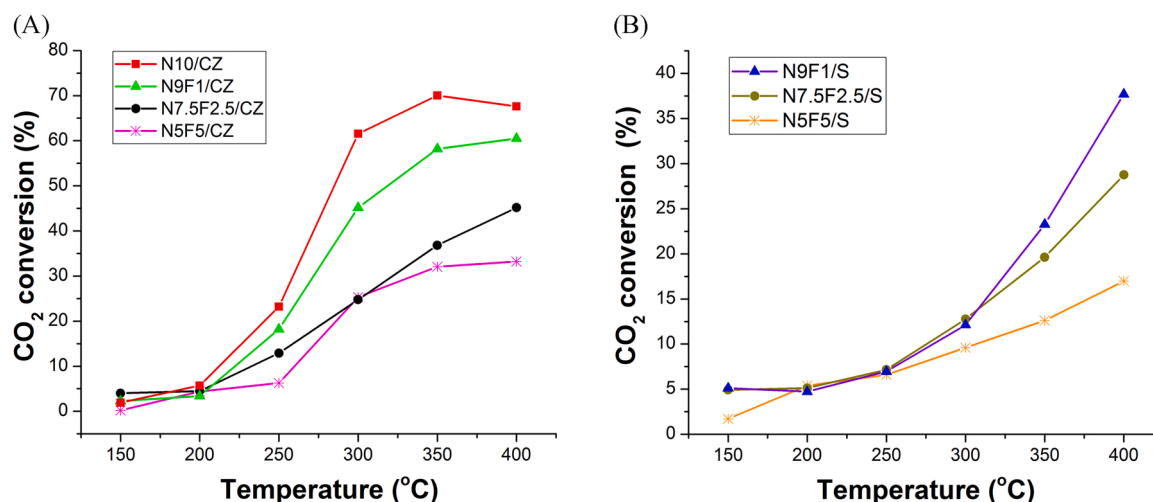


Fig. 8. Catalytic tests of NxFe/CZ (A) and NxFe/S (B). Experimental conditions: T = 150–400 °C; GHSV = 10.000 h⁻¹ and H₂:CO₂ ratio 4:1.

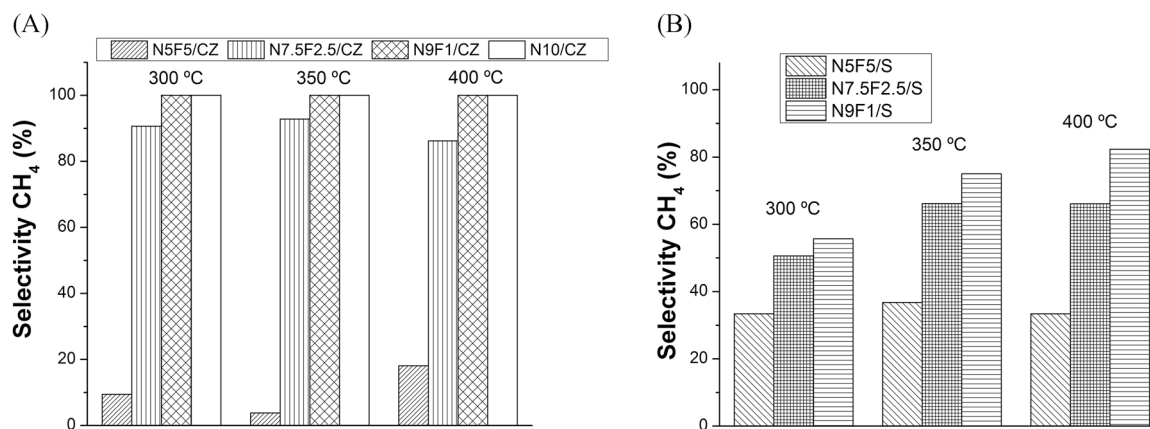


Fig. 9. Comparison of CH₄ selectivity of NxFy/CZ (A) and NxFy/S (B) catalysts. Experimental conditions: T = 150–400 °C; GHSV = 10,000 h⁻¹ and H₂:CO₂ ratio 4:1.

of C₂H₆ for low temperatures on NxFy/S. In the present experimental conditions, the catalyst that gives highest CO₂ conversion at lower temperature (350 °C) with maximum CH₄ selectivity is N10/CZ.

The NxFy/S catalysts display poorer performance in comparison with NxFy/CZ although they possess the highest specific surface area. Probably, the limited catalytic activity of these catalysts is due to a combination of the lack of medium basic sites and the strong metal-support interaction during reduction that promotes nickel silicates formation in detriment of H₂ dissociation (Fig. 6). Thus, the support plays a relevant role toward the activity of the metal sites during CO₂ methanation. In fact, the catalyst N10/CZ achieved the high CO₂ methanation activity over other catalysts even though its metal dispersion and Ni metal particle values are inferior to the values of other catalysts.

The catalytic stability of the two best bimetallic catalysts was evaluated for longer reaction times at 350 °C for 30 h and 96 h (Fig. 10). Relatively stable CO₂ conversion of about ~68% and ~37% was measured in the whole reaction time for N10/CZ (96 h) and N7.5F2.5/CZ (30 h), respectively. The selectivity toward CH₄ is about > 99% throughout the reaction.

The microstructure/structure of N10/CZ after stability test for 96 h was analyzed by TEM to determine if some carbon deposits or Ni decoration were observed (Fig. 11). The SAED patterns showed the nanometric CZ substrate rings with additional reflections which were indexed according to the Ni FCC structure (Fig. 11A). In addition, the simulated first rings corresponding to Ni were included and are indicated with a red color. Their relative intensity is indicated by the yellow peaks. It can be observed that most strong reflections outside the CZ

rings match the Ni rings. Selecting one strong Ni reflection to do dark field imaging, Ni particles between 30 nm and 50 nm size can be observed within the CZ substrate (Fig. 11B). Also, several crystallites from the substrate were illuminated, from reflections in neighbor rings. By doing HRTEM imaging where a Ni particle emerged from the substrate, the image in Fig. 11C was obtained. The surface of the Ni particle was clean and no carbon deposits or decoration were observed. In the Ni particle, the lattice planes corresponding to the (111) Ni planes can be resolved (interplanar distance 0.204 nm, PDF 03-065-2865). The presence of Ni in the analyzed particles was also confirmed by EDXS. The average size of the Ni crystallites was 40 nm. This size is larger than average value of 24 ± 7 nm determined by TEM for the Ni crystallites in N10/CZ reduced at 600 °C (Fig. S11). Moreover, the mean size values of 17 nm and 24 nm were obtained for Ni crystallites before and after stability test, respectively by application of the Scherrer formula (Table 1 and Fig. S12). Then, the variation in crystallite size between the reduction and the stability test has no clear influence on the catalytic activity, as it is inferred by the good stability observed for long-term test of N10/CZ.

Therefore, the promising performance of N10/CZ catalyst in terms of stability is due to its resistance to sintering and/or decoration and the absence of carbon deposition/whisker formation. These facts were also confirmed by XRPD studies and TEM observations, where the NPs crystallite size remained in the same range and the carbon peaks were absent (Figs. 11 and S12).

3.4. Correlation between catalytic performance and catalytic properties

Bimetallic supported CZ and S catalysts were prepared using the same impregnation method and identical Nx/Fy salt precursors, differing only in the nature of the support. Assuming that the Ni or Fe nitrate species were deposited mainly in the pores on the surface of CZ or S, it is concluded that during the calcination process mainly NiO and NiFe₂O₄ oxides were formed on the support surface. In the subsequent reduction step, NiO NPs were reduced to Ni while NiFe₂O₄ NPs were reduced to Ni/Ni_{1-x}Fe_x and Fe₃O₄, although complete Fe-O reduction was not reached. For the high specific surface area supports and for each Nx:Fy composition, the Ni or Ni_{1-x}Fe_x dispersion obtained was similar (between 0.7% and 4.0%), having the N7.5F2.5 catalysts the higher values (Tables 1 and 2). Then, the different catalytic performance observed at each temperature for NxFy/CZ and NxFy/S catalysts is due to others factor such as support nature and/or metal-support interface effects. The influence of the support could be assessed by analyzing their reducibility and basicity.

The reducibility of the high surface NxFy/CZ catalysts started at low temperature (~90–100 °C) in comparison with NxFy/S (> 300 °C). In fact, NxFy/CZ catalysts show two main reduction peaks at ~140–150 °C

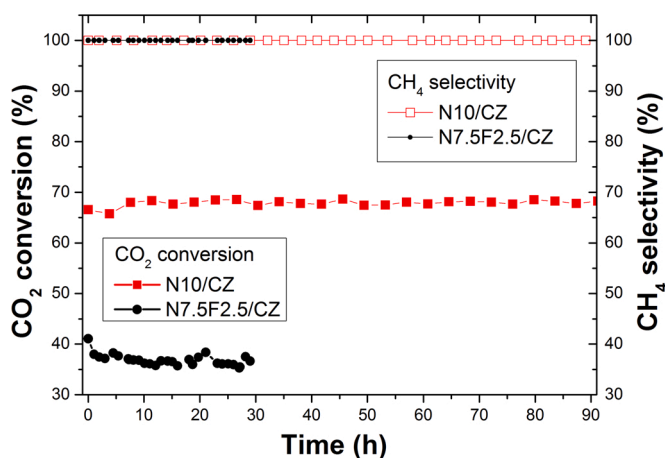


Fig. 10. Stability test for CO₂ methanation over N10/CZ and N7.5F2.5/CZ catalysts. Experimental conditions: T = 350 °C; GHSV = 10,000 h⁻¹ and H₂:CO₂ ratio 4:1.

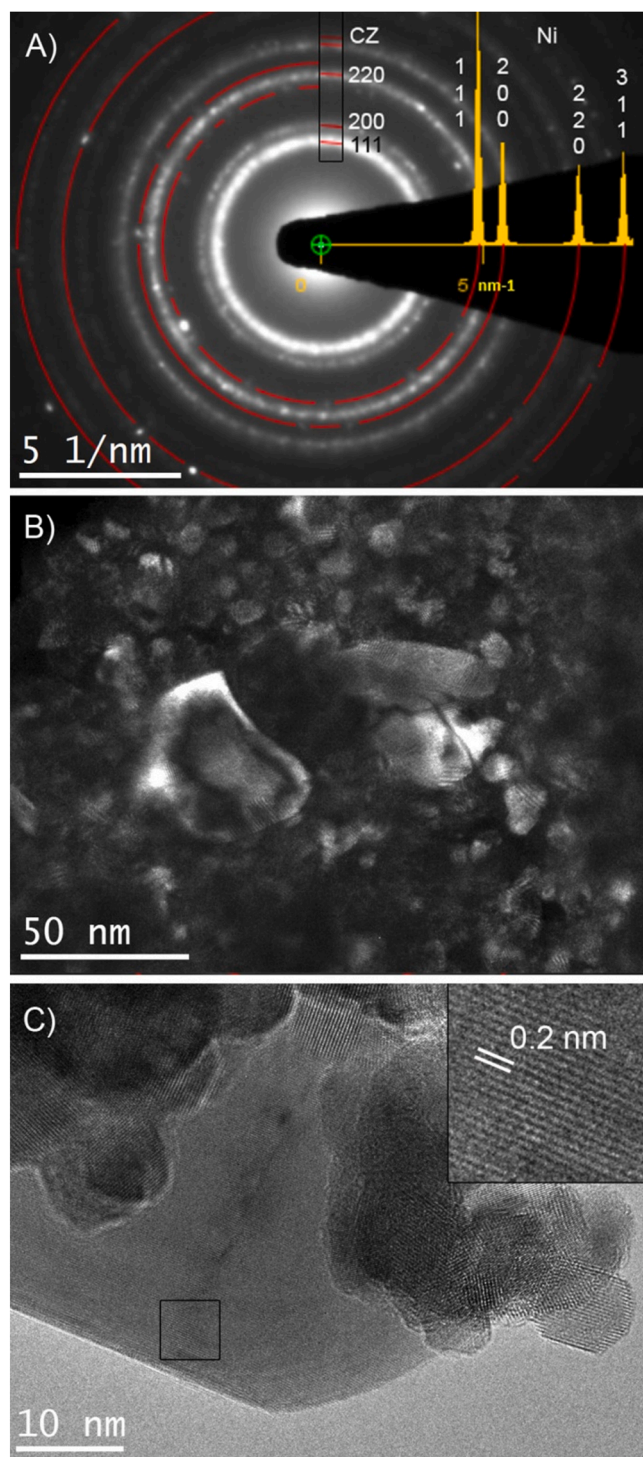


Fig. 11. TEM observation of N10/CZ after stability test for 96 h at 350 °C. A) SAED pattern showing the CZ substrate rings and additional reflections matching the simulated Ni rings (in red). B) Dark field image corresponding to a 111 Ni reflection. C) HRTEM image showing a Ni particle emerging from the CZ substrate. In the inset is the enlarged square on Ni particle and shows (111) planes resolved.

and ~270 °C ascribed to CZ surface reduction, with formation of both oxygen vacancies and surface Ni-O-Ce solid solution [44]. In addition, extra oxygen vacancies could have been formed by the replacement of Ce^{4+} by divalent Ni^{2+} [54]. Similar behavior was reported for Ni/CeO₂ catalysts synthesized by sol-gel method when compared with same catalyst synthesized by impregnation [28]. This fact suggests that both

the high specific surface area of our impregnated $\text{Ni}_x\text{Fy}/\text{CZ}$ catalysts (Table 2) and the incorporation of Zr^{4+} into CeO₂ structure play a role in favor of both the Ni-Ce-O solid solution and the oxygen vacancies formation. These factors facilitate CO₂ activation at the metal-support interface and positively influence the catalytic hydrogenation of CO₂ to CH₄ [23,27]. In contrast, the irreducible nature of SiO₂ and the evidence of a strong metal-support interaction that induce the formation of nickel silicate (Fig. 6), restrict the mechanisms for the posterior methanation.

The reduction of NiO and Ni-Fe-O species supported on CZ is another aspect to be analyzed. TPR curves of $\text{Ni}_x\text{Fy}/\text{CZ}$ catalysts show that Fe addition shifted the reduction peaks to higher temperature respect to N10/CZ (Fig. 4). Moreover, the experimental amount of hydrogen consummated differs progressively from the theoretical value with the increase of Fe content (Table 3), indicating incomplete Fe-O reduction. A previous study found that the reduction peak of Ni₃Fe/Al₂O₃ catalyst shifted to lower temperatures as consequence of a higher reducibility of the Ni₃Fe alloy compared to the Ni catalyst [9]. In contrast, in our N7.5F2.5/CZ catalysts the formation of Ni_{3.2}Fe₁ alloy (Table 1) did not promote the reduction but induces an increment in the metal dispersion (Table 2), without a positive effect on the catalytic activity (Fig. 8). The general behavior for $\text{Ni}_x\text{Fy}/\text{CZ}$ catalysts is that as the Fe content increases, the availability of Ni to form Ni-Ce-O solid solution decreases, affecting the amount of vacancy oxygen formed. In fact, an increase in the Fe content led to a lower CO₂ conversion and a lower selectivity to CH₄ than N10/CZ, with progressive CO formation. Considering that metallic Fe particles are more active in CO_x methanation than the iron oxides (FeO, Fe₂O₃, Fe₃O₄), CO formation can be attributed to reverse water gas shift reaction catalyzed by Fe-O species [55]. Reduction under stronger conditions (2 h at 600 °C, pure H₂) than those applied previously (heating to 600 °C, 5% H₂/Ar flow) was explored to favor the reduction of Fe-O on $\text{Ni}_x\text{Fy}/\text{CZ}$ catalysts (Fig. S13). The N7.5F2.5/CZ catalyst showed a notable enhancement in the CO₂ conversion and CH₄ selectivity (> 99%). Although the modification of reduction conditions also influences metal particle dispersion, surface properties and metal support interaction [56], the improvement in the catalytic behavior observed for N7.5F2.5/CZ after reduction under severe conditions confirms the reduction of residual Fe-O species.

The TPD-CO₂ studies (Fig. 7) show the presence of CO₂ adsorbed on medium basic sites for Ni_x/CZ and $\text{Ni}_x\text{Fy}/\text{CZ}$ catalysts, which are essential in the CO₂ methanation. Two main observations can be made for these catalysts: (i) the increase of Fe content leads to a slight increase of moderate basic site density, suggesting that Fe³⁺ was not totally reduced [18]; (ii) this higher density of basic sites is associated with an increase of the binding energy of moderate basic sites. Although these factors are opposite in terms of the effect of Fe content, both the density and the binding strength of the CO₂ adsorbed on moderate basic sites of these catalysts are able to undergo hydrogenation steps to produce CH₄ [26]. In contrast with the CZ-based catalysts, for $\text{Ni}_x\text{Fy}/\text{S}$ catalysts only strong basic sites are detected which restricts the methanation reaction [7].

From the previous analysis on the reducibility and basicity of the catalysts, some key factors for the methanation mechanism were identified. These factors change with the nature of the support and with the Fe content. The absence of moderate basic sites and the formation of nickel silicate are the main reasons of the low conversion and selectivity obtained for $\text{Ni}_x\text{Fy}/\text{S}$ catalysts. In the case of CZ-based catalysts, an extra examination is necessary. During CO₂ methanation catalyzed by N10/CZ and $\text{Ni}_x\text{Fy}/\text{CZ}$, CO₂ reacted directly with surface oxygen sites, surface hydroxyl sites and an oxygen vacancy site to form bidentate carbonate, hydrogen carbonate and monodentate carbonate [52,53]. While bidentate carbonates are unstable and disappear at 175 °C, hydrogen and monodentate carbonates are the main CO₂ adsorbed species above 200 °C to be hydrogenated via different intermediate formation to produce CH₄ [53,54]. In particular, monodentate carbonates can be formed by CO₂ adsorption on surface oxygen sites adjacent to Ce³⁺ or Ce⁴⁺. These species have different reactivity, being the monodentate

carbonates adsorbed close to Ce(III) the easiest to be hydrogenated [53]. The high availability of Ni in N10/CZ respect to NxFy/CZ favored its incorporation into CZ and promoted the oxygen vacancy/Ce³⁺ formation in the catalysts [57]. Then, the activity of N10/CZ could be promoted by raising the population of monodentate carbonates associated with Ce³⁺. It is not ruled out that the lower binding energy of moderate basic sites observed for N10/CZ (Fig. 7A) could be beneficial for high methanation activity.

The CO₂ methanation requires that these medium basic sites be located close to the Ni or Ni_{1-x}Fe_x alloy centers to supply H* for hydrogenation [18]. Thus, not only the density and binding energy of CO₂ adsorbed species but also their proximity to metal NPs are beneficial factors for high methanation activity. A previous study on Ni-Fe/CeO₂ catalysts showed that part of Fe remained oxidized and these species led to a weakened interaction between metal and intermediate species involved in methanation [58]. In another work, medium basic sites of Ni/CZ catalysts promote the formation of monodentate formate and its hydrogenation during CO₂ methanation pathway [52]. CO₂ is adsorbed on the surface basic sites of the catalyst associatively with H_{ad} supplied by metal particles, forming intermediates species that subsequently are hydrogenated to CH₄. Then, the distinct locations of the CO₂ adsorption sites relative to the active metal sites seems to influence the performance of our NxFy/CZ catalysts. The availability of CO₂ species on the surface could not be fully exploited due to some residual Fe-O species close with Ni_{1-x}Fe_x. In this scenario the Fe-O particles restrict/weaken the contact between H* supplied at the Ni_{1-x}Fe_x NPs and CO₂ adsorbed on catalyst surface, leading to a reduced activity for bimetallic NxFy/CZ compared to N10/CZ.

Finally, prolonged stability tests on N10/CZ and N7.5F2.5/CZ catalysts showed that CO₂ conversion and selectivity to CH₄ remained constant after 90 and 30 h of operation, respectively. The characterization of the N10/CZ catalyst after prolonged use evidences that abundant metal/oxide interfaces are accessible for the methanation. No carbon formation was observed on the catalyst surface or whiskers, neither metal decoration or sharp agglomeration. In this context, H₂ molecules were dissociated on the Ni surface and CO₂ molecules were activated on Ni/CZ surface, both species being very close. The interaction between hydrogen atoms and activated CO₂ was facilitated by increasing the extent of the interface between Ni and CZ by Ni-Ce-O solid solution formation, improving the catalyst performance. This interaction is crucial to promote the redox properties of the CZ, which favor the oxygen mobility and hinder carbon deposition [22,25,31]. In the case of bimetallic NxFy/CZ catalysts, this interaction was negatively affected by the presence of Fe-O species.

4. Conclusions

The methanation reaction allows the conversion of two key components of the energetic matrix: H₂ produced from renewable resources and CO₂ captured from flue gases. Motivated by the design of a low-cost and high-performance catalyst for the CO₂ methanation, modification of the electronic structure of Ni by Fe addition was evaluated using CZ and S as supports. Combination of XRPD, HRTEM and EDXS demonstrated the formation of Ni_{1-x}Fe_x nanoparticles, with different composition depending on the initial NxFy ratio. Catalytic tests showed better performance of NxFy/CZ compared to NxFy/S, with improved activity as the Fe content decreases. This behavior can be related with the promoted reducibility at low temperature as well as high density of weak/medium basic sites of NxFy/CZ catalysts in comparison with NxFy/S. The best catalyst was Ni(10 wt%) supported on Ce_{0.8}Zr_{0.2}O₂ prepared by impregnation method. This result is due to the presence of residual Fe-O species after reduction of NiFe₂O₄ over CZ that hindered the catalytic performance of the NxFy/CZ catalysts. In addition, the lower binding energy of moderate basic sites observed for N10/CZ could improve the catalyst activity for methanation.

Long-term experiments of 96 h at 350 °C revealed a significantly

constant activity (near 68% conversion of CO₂) and selectivity (>99% selectivity toward CH₄) of N10/CZ. In addition, high activity stability was also observed for bimetallic N7.5F2.5/CZ during 30 h. These catalysts showed absence of carbon deposition after long-term treatment as well as no evidence of Ni sintering/decoration.

Finally, an outstanding catalyst with a high activity/selectivity balance and also excellent stability for long term runs in mild temperature (350 °C) was obtained without Fe addition to Ni when high surface CZ is the catalytic support of the CO₂ transformation into CH₄.

CRedit authorship contribution statement

G. De P.: Data Acquisition, Data curation, Investigation, Methodology. **A.C.:** Data curation, Formal analysis, Investigation, Methodology. **S.B.:** Data curation, Formal analysis, Investigation, Methodology. **J. A. G.:** Data curation, Formal analysis, Investigation, Methodology. **F.G.:** Conceptualization, Visualization, Writing – review & editing, Funding acquisition, Supervision. All authors discussed the results and commented on the manuscript.

Declaration of Competing Interest

The authors declare that they have no known competing financial interests or personal relationships that could have appeared to influence the work reported in this paper.

Acknowledgements

The work was supported by CONICET (Consejo Nacional de Investigaciones Científicas y Técnicas), ANPCyT (Agencia Nacional de Promoción Científica y Tecnológica), CNEA (Comisión Nacional de Energía Atómica) and University of Cuyo (UNCuyo-Instituto Balseiro). The authors thank Bernardo Pentke and Carlos Bertoli for the SEM micrographs and EDXS analysis, respectively.

Appendix A. Supporting information

Supplementary data associated with this article can be found in the online version at doi:10.1016/j.apcata.2022.118540.

References

- [1] 415.26 Parts Per Million: CO₂ Levels Hit Historic High. (<https://phys./news/2019-05-million-co2-historic-high.html>). 2019. (Accessed 14 April 2021).
- [2] A. Züttel, P. Mauron, S. Kato, E. Callini, M. Holzer, J. Huang, *Chimia* 69 (2015) 264–268, <https://doi.org/10.2533/chimia.2015.264>.
- [3] I. Dincer, C. Acar, *Int. J. Hydrog. Energy* 40 (2015) 11094–11111, <https://doi.org/10.1016/j.ijhydene.2014.12.035>.
- [4] A. Ajanovic, R. Haas, *On the long-term prospects of power-to-gas technologies*, chapter 19, in: P.D. Lund, J. Byrne, R.R. Haas, D. Flynn (Eds.), *Advances in Energy Systems: the Large-scale Renewable Energy Integration Challenge*, John Wiley & Sons Ltd, 2019.
- [5] P. Frontera, A. Macario, M. Ferraro, P.L. Antonucci, *Catalysts* 7 (2017) 59–87, <https://doi.org/10.3390/catal7020059>.
- [6] F. Ocampo, B. Louis, L. Kiwi-Minsker, A.-C. Roger, *Appl. Catal. A Gen.* 392 (2011) 36–44, <https://doi.org/10.1016/j.apcata.2009.09.005>.
- [7] Su. Su, Khine Ma Bin Miao, Haibin Xu Xin Wang, Siew Hwa Chan, *Catal. Sci. Technol.* 6 (2016) 4048–4058, <https://doi.org/10.1039/c6cy00478d>.
- [8] M.-A. Serrer, K.F. Kalz, E. Saraçi, H. Lichtenberg, J.-D. Grunwaldt, *ChemCatChem* 11 (2019) 5018–5021, <https://doi.org/10.1002/cctc.201901425>.
- [9] B. Mutz, M. Belimov, W. Wang, P. Sprenger, M.-A. Serrer, D. Wang, P. Pfeifer, W. Kleist, J.-D. Grunwaldt, *ACS Catal.* 7 (10) (2017) 6802–6814, <https://doi.org/10.1021/acscatal.7b01896>.
- [10] D. Pandey, G. Deo, *J. Mol. Catal. A Chem.* 382 (2014) 23–30, <https://doi.org/10.1016/j.molcata.2013.10.022>.
- [11] D. Pandey, G. Deo, *Ind. Eng. Chem.* 33 (2016) 99–107, <https://doi.org/10.1016/j.jiec.2015.09.019>.
- [12] S. Hwang, U.G. Hong, J. Lee, J.H. Baik, D.J. Koh, H. Lim, I.K. Song, *Catal. Lett.* 142 (2012) 860–868, <https://doi.org/10.1007/s10562-012-0842-0>.
- [13] C. Mebrahtu, F. Krebs, S. Perathoner, S. Abate, G. Centi, R. Palkovits, *Catal. Sci. Technol.* 8 (2018) 1016–1027, <https://doi.org/10.1039/C7CY02099F>.
- [14] T. Burger, H. Augenstein, F. Hnyk, M. Döblinger, K. Köhler, O. Hinrichsen, *ChemCatChem* 12 (2020) 649–662, <https://doi.org/10.1002/cctc.201901331>.

- [15] M.P. Andersson, T. Bligaard, A. Kustov, K.E. Larsen, J. Greeley, T. Johannessen, C. H. Christensen, J.K. Nørskov, *J. Catal.* 239 (2006) 501–506, <https://doi.org/10.1016/j.jcat.2006.02.016>.
- [16] C. Mebrahtu, S. Abate, S. Chen, A.F. Sierra Salazar, S. Perathoner, F. Krebs, R. Palkovits, G. Centi, *Energy Technol.* 6 (7) (2018) 1196–1207, <https://doi.org/10.1002/ente.201700835>.
- [17] K. Ray, G. Deo, *Appl. Catal. B Environ.* 218 (2017) 525–537, <https://doi.org/10.1016/j.apcatb.2017.07.009>.
- [18] T. Burger, F. Koschany, A. Wennig, O. Thomys, K. Köhler, O. Hinrichsen, *Catal. Sci. Technol.* 8 (2018) 5920–5932, <https://doi.org/10.1039/C8CY01834K>.
- [19] F.H. Meng, P.Z. Zhong, Z. Li, X.X. Cui, H.Y. Zheng, *J. Chem.* 5 (2014) 1–7, <https://doi.org/10.1155/2014/534842>.
- [20] T. Burger, F. Koschany, O. Thomys, K. Köhler, O. Hinrichsen, *Appl. Catal. A Gen.* 558 (2018) 44–54, <https://doi.org/10.1016/j.apcata.2018.03.021>.
- [21] J. Ren, X. Qin, J.Z. Yang, Z.F. Qin, H.L. Guo, J.Y. Lin, Z. Li, *Fuel Process. Technol.* 137 (2015) 204–211, <https://doi.org/10.1016/j.fuproc.2015.04.022>.
- [22] S. Tada, T. Shimizu, H. Kameyama, T. Haneda, R. Kikuchi, *Int. J. Hydrog. Energy* 37 (2012) 5527–5531, <https://doi.org/10.1016/j.ijhydene.2011.12.122>.
- [23] A. Trovarelli, *Catalysis by ceria and related materials*, in: G. J. Hutchings (Ed.), *Catalytic Science Series, 2*, Imperial College Press, London, 2002.
- [24] I. Alessandri, M.A. Bañares, M. Ferroni, L.E. Depero, P. Fornasiero, F.C. Gennari, N. Hickey, M. Martínez-Huerta, T. Montini, *Top. Catal.* 41 (1–4) (2006) 35–42, <https://doi.org/10.1007/s11244-006-0092-8>.
- [25] F. Ocampo, B. Louis, A. Roger, *Appl. Catal. A* 369 (2009) 90–96, <https://doi.org/10.1016/j.apcata.2009.09.005>.
- [26] P.A. Ussa Aldana, F. Ocampo, K. Kobl, B. Louis, F. Thibault-Starzyk, M. Daturi, P. Bazin, S. Thomas, A.C. Roger, *Catal. Today* 215 (2013) 201–207, <https://doi.org/10.1016/j.cattod.2013.02.019>.
- [27] W.L. Vrijburg, J.W.A. van Helden, A. Parastayev, E. Groeneveld, E.A. Pidko, E.J. M. Hensen, *Catal. Sci. Technol.* 9 (2019) 5001–5010, <https://doi.org/10.1039/C9CY01428D>.
- [28] Run-Ping Ye, Qiaohong Li, Weibo Gong, Tongtong Wang, Joshua James Razink, Ling Lin, Ye-Yan Qin, Zhangfeng Zhou, Hertanto Adidharma, Jinke Tange, Armistead G. Russell, Maohong Fan, Yuan-Gen Yao, *Appl. Catal. B Environ.* 268 (2020), 118474, <https://doi.org/10.1016/j.apcatb.2019.118474>.
- [29] I. Iglesias, A. Quindimil, F. Mariño, U. De-La-Torre, J.R. González-Velasco, *Int. J. Hydrog. Energy* 44 (3) (2019) 1710–1719, <https://doi.org/10.1016/j.ijhydene.2018.11.059>.
- [30] Q. Pan, J. Peng, T. Sun, S. Wang, S. Wang, *Catal. Commun.* 45 (2014) 74–78, <https://doi.org/10.1016/j.catcom.2013.10.034>.
- [31] P. Frontera, A. Macario, G. Monforte, G. Bonura, M. Ferraro, G. Dispenza, V. Antonucci, A.S. Arico, P.L. Antonucci, *Int. J. Hydrog. Energy* 42 (42) (2017) 26828–26842, <https://doi.org/10.1016/j.ijhydene.2017.09.025>.
- [32] L. Pastor-Pérez, E. Le Saché, C. Jones, S. Gua, H. Arellano-García, T.R. Reina, *Catal. Today* 317 (2018) 108–113, <https://doi.org/10.1016/j.cattod.2017.11.035>.
- [33] F.C. Gennari, A. Carbajal Ramos, A. Condó, T. Montini, S. Bengio, A. Cortesi, J. J. Andrade Gamboa, P. Fornasiero, *Appl. Catal. A Gen.* 398 (2011) 123–133, <https://doi.org/10.1016/j.apcata.2011.03.022>.
- [34] J. Laugier, B. Bochu, LMGP-Suite Suite of Programs for the interpretation of X-ray Experiments, ENSP/Laboratoire des Matériaux et du Génie Physique, BP46. 38,042 Saint Martin d'Hères, France (<http://www.ccp14.ac.uk/tutorial/lmgp/>).
- [35] P. Stadelmann, *Ultramicroscopy* 21 (1987) 131–145, [https://doi.org/10.1016/0304-3991\(87\)90080-5](https://doi.org/10.1016/0304-3991(87)90080-5).
- [36] M. Yashima, N. Ishizawa, M. Yoshimura, *J. Am. Ceram. Soc.* 75 (1992) 1550–1557, <https://doi.org/10.1111/j.1151-2916.1992.tb04223.x>.
- [37] M. A. Rhamdhani, P.C. Hayes, E. Jak, *Metall. Mater. Trans.* 39B (2008) 690–701, <https://doi.org/10.1007/s11663-008-9174-2>.
- [38] E.A. Owen, E.L. Yates, A.H. Sully, *Proc. Phys. Soc.* 49 (3) (1937) 315, <https://doi.org/10.1088/0959-5309/49/3/313>.
- [39] R. Rouquerol, D. Avnir, C.W. Fairbridge, D.H. Everett, J.H. Haynes, N. Pernicone, J.D.F. Ramsay, K.S.W. Sing, K.K. Unger, *Pure Appl. Chem.* 66 (8) (1994) 1739–1758, <https://doi.org/10.1351/pac199466081739>.
- [40] L. Torrente-Murciano, *J. Nanopart. Res.* 18 (2016) 87, <https://doi.org/10.1007/s11051-016-3385-2>.
- [41] I.M. Anderson, J. Bentley, C.B. Carter, *J. Microsc.* 178 (3) (1995) 226–239, <https://doi.org/10.1111/j.1365-2818.1995.tb03600.x>.
- [42] L. Venosta, G. Castellano, *Spectrochim. Acta Part B* 81 (2013) 59–63, <https://doi.org/10.1016/j.sab.2012.12.007>.
- [43] I.A. Carbajal-Ramos, A.M. Condó, S. Bengio, J.J. Andrade-Gamboa, M.C. Abello, F. C. Gennari, *Appl. Catal. B Environ.* 181 (2016) 58–70, <https://doi.org/10.1016/j.apcatb.2015.07.025>.
- [44] Y. Li, B.C. Zhang, X.L. Tang, Y.D. Xu, W.J. Shen, *Catal. Commun.* 7 (2006) 380–386, <https://doi.org/10.1016/j.catcom.2005.12.002>.
- [45] T.A. Maia, E.M. Assaf, *RSC Adv.* 4 (2014) 31142–31154, <https://doi.org/10.1039/C4RA02886D>.
- [46] Xueyan Hou, Junning Qian, Lulu Li, Fan Wang, Bin Li, Fenglang He, Minguan Fan, Zhangfa Tong, Lihui Dong, Lin Dong, *Ind. Eng. Chem. Res.* 57 (2018) 16675–16683, <https://doi.org/10.1021/acs.iecr.8b03472>.
- [47] F. Basile, P. Benito, G. Fornasari, D. Gazzoli, I. Pettiti, V. Rosetti, A. Vaccari, *Catal. Today* 142 (2009) 78–84, <https://doi.org/10.1016/j.cattod.2009.01.013>.
- [48] P. Lorenz, J. Finster, G. Wendt, J.V. Salyn, E.K. Zumadilov, V.I.J. Nefedov, *Catal. Electron Spectrosc. Relat. Phenom.* 16 (1979) 267–276.
- [49] Jiaqiang Sun Peng Wu, Pengfei Wang Mohamed Abbas, Jiangang Chen Yilong Chen, *Appl. Catal. A Gen.* 590 (117302) (2020) 13, <https://doi.org/10.1016/j.apcata.2019.117302>.
- [50] HSC Outokumpu, *Chemistry for Windows, Version 6.1*, Outokumpu Research Oy., Finland, 2009.
- [51] V. Perrichon, A. Laachir, G. Bergeret, R. Fréty, L. Tournayan, O. Touret, *J. Chem. Soc. Faraday Trans.* 90 (5) (1994) 773–781, <https://doi.org/10.1039/FT9949000773>.
- [52] Qiushi Pan, Jiayi Peng, Tianjun Sun, Sheng Wang, Shudong Wang, *Catal. Commun.* 45 (2014) 74–78, <https://doi.org/10.1016/j.catcom.2013.10.034>.
- [53] Qiushi Pan, Jiayi Peng, Sheng Wang, Shudong Wang, *Catal. Sci. Technol.* 4 (2014) 502–509, <https://doi.org/10.1039/C3CY00868A>.
- [54] X.M. Lin, L.P. Li, G.S. Li, W.H. Su, *Mater. Chem. Phys.* 69 (2001) 236–240, [https://doi.org/10.1016/S0254-0584\(00\)00409-0](https://doi.org/10.1016/S0254-0584(00)00409-0).
- [55] J. Kirchner, J.K. Anollec, H. Lösch, S. Kureti, *Appl. Catal. B Environ.* 223 (2018) 47–59, <https://doi.org/10.1016/j.apcatb.2017.06.025>.
- [56] M. Li, H. Amari, A. van Veen, *Appl. Catal. B Environ.* 239 (2018) 27–35, <https://doi.org/10.1016/j.apcatb.2017.06.025>.
- [57] G.F. Li, Q.Y. Wang, B. Zhao, R.X. Zhou, *Fuel* 92 (2012) 360–368, <https://doi.org/10.1016/j.fuel.2011.07.028>.
- [58] L.R. Winter, E. Gomez, B. Yan, S. Yao, J.G. Chen, *Appl. Catal. B Environ.* 224 (2018) 442–450, <https://doi.org/10.1016/j.apcatb.2017.10.036>.



CO₂ methanation over nickel-CeO₂ catalyst supported on Al₂O₃: Different impregnation strategies and Ni-Ce ratios

Gabriel De Piano ^{a, b}, Julio J. Andrade Gamboa ^c, Adriana M. Condó ^{a, c}, Fabiana C. Gennari ^{a, b, *}

^a Consejo Nacional de Investigaciones Científicas y Técnicas (CONICET), Centro Atómico Bariloche (CNEA), Av. Bustillo 9500, R8402AGP, S.C. de Bariloche, Río Negro, Argentina

^b Universidad Nacional de Cuyo (Facultad de Ciencias Exactas y Naturales), Padre Contreras 1300, Mendoza, Argentina

^c Universidad Nacional de Cuyo (Instituto Balseiro)-Centro Atómico Bariloche (CNEA), Av. Bustillo 9500, R8402AGP, S.C. de Bariloche, Río Negro, Argentina

ARTICLE INFO

Handling Editor: Dr A Iranzo

Keywords:

CO₂ methanation
CeO₂
Nickel loading
Methane
Power to gas

ABSTRACT

Methanation of CO₂ was studied over Ni-CeO₂-based catalysts supported on Al₂O₃ prepared by two different strategies: simultaneous and successive impregnation. The CeO₂ addition modifies the interaction of Ni with the support, improving the CO₂ conversion and the selectivity to CH₄. The catalyst synthesized by simultaneous impregnation of NiO and CeO₂ was more active than the catalyst synthesized by successive impregnation. This behavior was associated with the contribution of both oxygen vacancies and Ni-O-Ce solid solution at the surface, inducing a superior reducibility and more labile moderate basic sites. Microstructural analysis confirms the proximity of Ni nanoparticles and CeO₂ nanocrystallites, improving the extension of the Ni-CeO₂ interface and the activity of the catalyst. The optimal composition of the Ni-CeO₂-based catalysts was established by testing several catalysts with Ni and Ce contents between 10 and 30 wt% and 10 to 20 wt%, respectively, prepared by simultaneous impregnation. An excellent catalytic performance was obtained for the catalyst with 15 wt% Ni and 15 wt% Ce supported on Al₂O₃, with high stability after 90 h at 375 °C. The catalytic behavior was explained by the high density of moderate basic sites and the fine-tuning of the Ni-CeO₂ interactions.

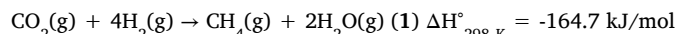
1. Introduction

In the last century, the continued growth in energy demand in different sectors such as transportation and electricity generation has been met through the use of fossil fuels [1].

The massive use of these carbon-based fuels is primarily responsible for several problems such as: i) progressive depletion of non-renewable resources; ii) increasing impact on the environment due to the direct relationship between greenhouse gas emissions and the increase in the global temperature of the planet; and iii) energy dependence due to the localized availability of fossil fuels [2,3]. In this context of serious environmental concerns, political pressure and economic demands, several strategies need to be simultaneously pursued to achieve sustainable development. One possibility is to diversify the energy matrix by increasing the contribution of renewable energies [3,4]. Although renewable energies like solar and wind are free from geographical restrictions, they are variable, intermittent and dependent on seasonal conditions. To overcome this problem and ensure an overall grid stability, renewable energies can be stored in a chemical carrier like hydrogen or synthetic natural gas (SNG) for later use. In this way, hydrogen or SNG as

energy carriers are responsible for transferring renewable energy to the different sectors of final use, such as transport, industry, buildings, etc. [5–7]. The use of surplus electric power from renewable energy in the periods in which supply exceeds demand is known as Power-to-gas (PtG).

PtG technology requires as a first step the production of H₂. Hydrogen constitutes an attractive energy carrier that can be produced by electrochemical water splitting and transformed into electricity through fuel cells or into power or heat via other means and processes. If methane is the chemical carrier [5,6], H₂ produced in the first step of the PtG process reacts with the CO₂ provided from different sources via the methanation reaction (Sabatier reaction):



Although this reaction is thermodynamically favorable at low temperature and atmospheric pressure, a catalyst is needed to make it feasible and also to improve its reaction kinetics. As the Sabatier reaction is highly exothermic, it can accumulate heat causing hotspots in the reactor with direct impact in the shortening life-time of the catalysts [7,8].

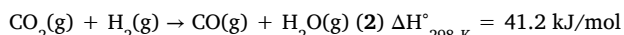
* Corresponding author. Av. Bustillo 9500, R8402AGP-S.C. de Bariloche, Río Negro, Argentina.

E-mail address: gennari@cab.cnea.gov.ar (F.C. Gennari).

<https://doi.org/10.1016/j.ijhydene.2023.12.255>

Received 8 August 2023; Received in revised form 8 December 2023; Accepted 22 December 2023
0360-3199/© 2022

Hence, the challenge of this process is to design new catalysts with enhanced activity, selectivity and stability at low temperature [9–11]. A possible secondary reaction that could occur during methanation is the reverse water gas shift reaction (RWGS):



Due to the endothermic nature of this reaction, high temperature facilitates the generation of CO as byproduct. The RWGS reaction can be followed by the methanation of CO, producing also CH₄.

Ni-based catalysts are the most attractive for the hydrogenation of CO₂ to SNG due to its low cost and high selectivity to CH₄ [12,13]. However, its stability could be compromised by deactivation associated with sintering and carbon deposition [14]. Ni-based catalysts performance is dependent on different parameters, such as Ni loading [15,16], the nature of the support [17–19] and the synthesis method [20,21], among others. These features determine the activation of both H₂ and CO₂, the catalyst stability, and the reaction intermediates formed to produce CH₄. The Ni loading strongly affects the Ni dispersion (Ni particle size) with consequences on the interactions between Ni and support [15,16]. Zhang et al. [16] have studied the effect of Ni loading (from 0 to 50 wt%) on the catalytic behavior of the Ni/Al₂O₃ catalysts and correlated them with their physicochemical properties. They have shown that high Ni loading favors the agglomeration of Ni particles, decreasing both the proportion of Ni having strong interaction with alumina and the reduction degree of NiO. The catalyst with Ni (25 wt%) achieved the best activity for methanation. A similar relation between the Ni and basic-site concentration [15] has been reported on SiO₂ support, obtaining the highest activity for 10 wt% of Ni. Catalysts with small Ni particles and moderate Ni loading have high interaction with the support, being very active and selective to CH₄ without CO formation. Higher Ni loadings lead to larger Ni particles, which induce CO production [22]. These investigations evidence that there is an optimal amount of Ni to achieve adequate catalyst performance, which depends on the metal dispersion and the interaction with the support.

Moreover, the nature of the support strongly influences the Ni dispersion, its reducibility, and consequently the final properties of the catalyst. Alumina are extensively selected as catalytic support due to its chemical inertness and mechanical resistance [23,24]. In particular, mesoporous γ -Al₂O₃ combines acid-basic features with excellent textural characteristics such as large surface area, narrow pore size distribution, and highly uniform channels. These properties can enhance the metal dispersion and the adsorption of CO₂ onto the support. However, coke deposition could occur onto Ni/Al₂O₃ due to acidity of Al₂O₃, with the consequent catalyst deactivation [25]. To resolve this issue, suitable promoters are added to the catalyst in order to enhance its catalytic activity, stability and selectivity. Ceria (CeO₂) has shown unique redox properties (Ce⁴⁺ ↔ Ce³⁺) and basic features which enhance oxygen transfer and suppress coke formation during methanation [25,26]. Recently, various studies have shown that CeO₂ addition improves the catalytic performance in comparison to unpromoted Ni/Al₂O₃ catalysts [27–30]. The main role of CeO₂ is to increase the oxygen vacancies and the active metallic nickel sites, enhancing the catalytic activity and selectivity at low temperature.

Furthermore, the addition of CeO₂ to Al₂O₃ modifies the interaction of Ni with Al₂O₃ and the nature of reaction intermediates. In fact, adding CeO₂ on Ni/Al₂O₃ decreases the formation of NiAl₂O₄ [31] and leads to the enhancement formation of formates [32]. It has also been shown that the incorporation of Ce species into Al₂O₃ modifies the amount of bi-functional active sites and suppresses the interaction between Ni and Al₂O₃ [33]. Cárdenas et al. have clarified the key role of Ni/CeO₂ interaction in the CO₂ methanation mechanism: i) both CO₂ dissociation at the Ni-CeO₂ interface and H₂ dissociation on Ni particles can occur efficiently on two different active sites; ii) water can be formed on different active sites from those that chemisorbs CO₂ thanks to the high oxygen mobility throughout the CeO₂ lattice; and iii) no ac-

cumulation of carbon-containing species is observed [25]. On the other hand, Alarcón et al. [34] have designed an optimized catalyst using Ni as active phase, CeO₂ as promoter, and micro-spheres of γ -Al₂O₃ as support. The best catalytic performance was found using a 25 wt% Ni and a 20 wt% CeO₂. This catalyst combines high Ni surface area, good reducibility and availability of medium basic sites.

The above studies evidence that a complex combination of factors influences the performance of the Ni-Al₂O₃ catalyst using CeO₂ as promoter. The dispersion of Ni and CeO₂, the interaction between them and with the Al₂O₃ support, are in part responsible for the behaviors observed. In addition, the amount of CeO₂ added as well as the method to promote its deposition/incorporation on/into the Al₂O₃ support should also be considered. Different methods have been reported to disperse both the metal active phase and the promoter, namely: wet impregnation [30,31,33], incipient wetness impregnation [21,35], soft-template co-precipitation [35] or one-pot [29,36]. These approaches affect the final dispersion and consequently the activity of the catalyst. Understanding the relationship between the Ni loading/dispersion (Ni particle sizes), the interaction of Ni with the promoter/support and the catalyst's activity is crucial to prepare active, selective and stable Ni-based catalysts.

In our previous investigation, bimetallic Ni-Fe particles supported on Ce_{0.8}Zr_{0.2}O₂ (CZ) of high surface area have been tested for the hydrogenation of CO₂ [37]. The formation of Ni_{1-x}Fe_x alloys during hydrogen reduction leaves residual Fe-O species that hinders the contact between the hydrogen dissociated onto the bimetallic particles and the adsorbed CO₂ on the basic sites. Monometallic Ni(10 wt%)/CZ catalyst showed superior activity than bimetallic Ni-Fe/CZ catalysts due to the close location of basic sites on CZ and sites metallic for the hydrogen dissociation. This was facilitated by the high extent of the interface between Ni and CZ, and the absence of Fe-O species. In a similar fashion, the present work aims to promote the interaction between Ni and CeO₂, minimizing the amount of CeO₂ with a similar or improved activity to the one previously registered in the Ni/CZ catalyst. To meet this objective, a combination of two strategies was applied. First, the use of low-cost commercial Al₂O₃, with high specific surface area, to disperse both Ni and promoter CeO₂ by a different strategy. In this case, the catalysts were synthesized using successive and simultaneous impregnation in order to modify the interface between Ni and CeO₂ supported onto Al₂O₃, and to determine the influence of the preparation method on their catalytic performance during CO₂ methanation. Second, the optimization of the Ni loading and the amount of CeO₂ that maximizes the conversion of CO₂, maintaining the maximum selectivity to CH₄. A comprehensive understanding of the strength of Ni-CeO₂-support interactions was provided to optimally design an effective catalyst for CO₂ methanation.

2. Experimental

2.1. Catalysts preparation

Commercial activated alumina (Humisur, >95 % purity) was purchased and used as a support. Metal salts of Ce(NO₃)₃·6H₂O (Acros, 99.5 %) and Ni(NO₃)₂·6H₂O (Aldrich, 99.99 %) were used as starting material. The NiO-CeO₂/Al₂O₃ samples were synthesized by impregnation using aqueous solutions of Ce(NO₃)₃·6H₂O and Ni(NO₃)₂·6H₂O with different Ni loading (10 wt%, 15 wt%, 20 wt%, 30 wt%) and Ce content (10 wt%, 15 wt%, 20 wt%). Two different impregnation strategies were used: successive impregnation (suc) or simultaneous impregnation (sim). Successive impregnation corresponds to sequential impregnation steps of Ce based-solution, followed by Ni based-solution. Simultaneous impregnation involves the impregnation of both Ce and Ni-based solutions mixed together. The Ni (N) and CeO₂ (C) contents onto Al₂O₃ (S) were changed from 10 wt% to 30 wt% and indicated as NxCy, where x and y represent the wt.% of nickel and cerium oxide, re-

spectively. As an example, the sample N15C10sim corresponds to 15 wt% of Ni and 10 wt% of CeO₂ impregnated onto Al₂O₃ simultaneously. After impregnation, the samples were dried at 120 °C overnight and then calcined at 600 °C for 5 h.

In order to compare the influence of the Ni or the CeO₂ onto the support, two other catalysts were synthesized by impregnation. One of them corresponds to the impregnation of 15 wt% of Ni onto Al₂O₃ (N15) and the other one, to the impregnation of 10 wt% CeO₂ onto Al₂O₃ (C10).

2.2. Catalyst characterization

X-ray Powder Diffraction (XRPD, Bruker D8 Advance) and Raman spectroscopy (LabRAM HR Evolution Raman microscope) techniques were applied to evaluate the structural/microstructural characteristics of the catalysts. XRPD patterns were measured using Cu K α radiation (with 40 mA current and 40 kV voltage, Ni filter), and a high resolution position sensitive detector. Raman spectra were measured at room temperature, with a laser wavelength of 514 nm focused on the sample and using a 10x objective.

Scanning Electron Microscopy (SEM, SEM-FIB, Zeiss, Crossbeam 340) observations were performed to morphologically characterize the catalysts. The catalysts' powders were spread on a carbon tape. Elemental analyses of Ni and Ce were obtained using Energy-Dispersive X-ray Spectroscopy (EDXS) on SEM by the average of 5 measurements obtained from different areas (100 μ m x 100 μ m). For specific catalysts, Instrumental Neutron Activation Analysis (INAA) was also used to determine the chemical composition. Plastic vials with ~50 mg were irradiated in the 0.5 kW Bariloche RA-6 Research Nuclear Reactor and the Ni, Ce and Al amounts were determined using an absolute parametric method.

Transmission electron microscopy (TEM, Philips CM200 UT and FEI TECNAI F20 G2 microscopes) at 200 kV was used to investigate the microstructure of the metallic particles as well as of the CeO₂ and the support. The preparation of the sample for TEM observation was as follows. First, the powder was dispersed in hexane using a mortar and a drop of this suspension was deposited on a holey carbon film on TEM Cu-grid. After waiting for the solvent evaporation, the grid was introduced in the microscope. The composition of the particles was determined by EDXS in the TEM and structural information was obtained from selected-area electron-diffraction (SAED) patterns.

Crystalline phases were identified using pdf files of γ -Al₂O₃ (00-010-0425, cubic *Fd* $\bar{3}$ *m*), CeO₂ (03-065-5923, cubic *Fm* $\bar{3}$ *m*), NiO (01-075-0197, cubic *Fm* $\bar{3}$ *m*), Ni₂ (01-070-0989, cubic *Fm* $\bar{3}$ *m*), Al(OH)₃ (037-1377, Orthorhombic *Amam*), AlO(OH) (021-1307, Orthorhombic *Amam*), AlCeO₃ (01-081-1185, tetragonal *P4/mmm*).

Isotherms of N₂ were measured at -196 °C (in a Micromeritics ASAP 2020 analyzer) to examine textural properties of the catalysts. About 0.2 g of sample were degassed at 350 °C for 24 h, and after that, isotherms of N₂ were measured at -196 °C. Applying BET and BJH methods, specific surface area (SSA) and average pore size distribution, respectively, were estimated.

The Micromeritics Autochem 2910 Instrument, equipped with a Thermal Conductivity Detector (TCD), was employed to perform Temperature Programmed Reduction (TPR) and CO₂-Temperature Programmed desorption (CO₂-TPD) measurements. In the case of TPR experiments, ~0.14 g of sample was cleaned by pulsing O₂ at 450 °C and it was cooled in an Ar flow. Then, the sample was reduced to 600 °C or 900 °C, with a 5 °C/min ramp, using a 5 % H₂/Ar flow. For CO₂-TPD studies, the protocols for the cleaning and the reduction of the sample were the same, followed by the cooling to 250 °C. Afterwards, the carrier gas was changed to CO₂, the sample was cooled down to 40 °C for 30 min and purged with He until a constant baseline was obtained. Finally, CO₂-TPD profiles were acquired from 40 °C to 800 °C, with a 10 °C/min of heating ramp and using He as gas carrier (25 mL/min).

The calculation of the amount of CO₂ desorbed was performed using a standard calibration CO₂(10 %)/He mixture.

2.3. Catalyst evaluation

A U-shape quartz reactor that operates at atmospheric pressure was used to study the CO₂ methanation reaction in the temperature range 150-400 °C. Isothermal conditions in the reactor were kept by diluting the catalyst bed with wool glass. To activate the catalysts, firstly the samples were cleaned by pulsing O₂ and then reduced using a H₂ (5 %)/Ar flow of 40 cm³/min from room temperature to 600 °C, with a 5 °C/min ramp (and kept 30 min at 600 °C). An activation temperature equal to 600 °C was established to avoid undesired secondary effects associated with high temperatures while simultaneously allowing the partial reduction NiO to Ni at the catalysts' surface. At a selected temperature, a CO₂:4H₂ mixture was introduced into the reactor to obtain an hour space velocity of ~21500 mL/g_{catalyst}. h. Non isothermal tests were performed measuring from 200 °C to 450 °C at every 25 °C, including a cleaning with helium between each step. A gas chromatography (CG Agilent 7820a, with a 0.5 cm³ loop) equipped with TCD and FID detectors (Flame Ionization Detector) was used to analyze the reactor outlet gas composition by automatic injection. A stability test for the best catalyst was performed at 375 °C for 90 h using the same pre-treatment conditions as well as the same gas mixture as before.

The CO₂ conversion (X_{CO_2}) and the CH₄ selectivity (S_{CH_4}) were calculated as follows

$$X_{CO_2} = \frac{F_{CO_2,in} - F_{CO_2,out}}{F_{CO_2,in}} \times 100 \quad (3)$$

$$S_{CH_4} = \frac{F_{CH_4}}{F_{CO_2,in} - F_{CO_2,out}} \times 100 \quad (4)$$

where $F_{CO_2,in}$ is the inlet flow rate expressed in mol. min⁻¹ of CO₂, $F_{CO_2,out}$ is the outlet flow rate of CO₂ in mol. min⁻¹, and F_{CH_4} is the outlet flow rate in mol. min⁻¹.

In order to estimate the apparent activation energy, a set of kinetic experiments was performed. In a small reactor, under differential conditions ($X_{CO_2} < 10\%$), the partial pressures of reagents do not change in practical terms. Thus, the CO₂ consumption rate can be considered the same in all position of the catalyst bed and its average value can be expressed:

$$-r_{CO_2} = F_{CO_2,in} \frac{X_{CO_2}}{W} \quad (5)$$

where $F_{CO_2,in}$ is the molar CO₂ flow at reactor inlet (mol. min⁻¹), X_{CO_2} is the CO₂ conversion (eq. (3)) and W is the catalyst weight (g). In contraposition, for $X_{CO_2} > 10\%$, the reaction rate changes with the catalytic bed length. In this case, the reactor is under integral conditions and the CO₂ consumption rate is estimated by numerical integration of plug flow reactor equation:

$$\frac{W}{F_{CO_2,in}} = \int_0^{X_{CO_2,out}} \frac{dX_{CO_2}}{-r_{CO_2}} = \int_0^{X_{CO_2,out}} \frac{dX_{CO_2}}{f(T, X_{CO_2})} \quad (6)$$

In this investigation, the initial reaction rates approach was applied in order to determine kinetic parameters.

3. Results and discussion

3.1. Characterization of the N15C10 catalysts prepared by simultaneous and successive impregnation methods

3.1.1. Textural properties of the catalysts

Typical N_2 adsorption-desorption isotherms and pore size distributions of the support and the catalysts are displayed (Fig. 1). The Al_2O_3 support and the catalysts prepared by different impregnation methods exhibited the same type IV isotherm, characteristic of mesoporous solids according to IUPAC classifications [38]. In general, H3 hysteresis loops were observed for all materials, indicating wedge-/slit-shaped pores. The detailed textural properties of the support and the different catalysts are summarized in Table 1. BET specific surface area of activated support (S) was $386 \text{ m}^2/\text{g}$ and this value decreased to $238 \text{ m}^2/\text{g}$ after calcination at $600 \text{ }^\circ\text{C}$ (Fig. 1A). Impregnation of NiO or CeO_2 separately onto the support leads to SSAs of $249 \text{ m}^2/\text{g}$ and $230 \text{ m}^2/\text{g}$, respectively, which are similar to the calcined support ($238 \text{ m}^2/\text{g}$).

Moreover, SSA and pore volume of the calcined support decreased after combined NiO and CeO_2 impregnation. In fact, the SSA diminished from $230 \text{ m}^2/\text{g}$ for 10 wt% of Ce to $155 \text{ m}^2/\text{g}$ for N15C10suc (10 wt% of Ce and 15 wt% of Ni). This fact is due to a partial blockage of the pores in the Al_2O_3 as a result of the NiO and CeO_2 loading. For the same amount of NiO and CeO_2 loading on Al_2O_3 , lower SSA was obtained by a successive impregnation approach in comparison with the simultaneous one. This result suggests that simultaneous interaction between NiO and CeO_2 and between these phases with $\gamma\text{-}Al_2O_3$ support increases the SSA, which can be beneficial for the distribution of active components and their posterior catalytic behavior for the methanation reaction. The primary pore diameters estimated from the maximum in the BJH pore size distribution are around $3.8/5.1 \text{ nm}$ and $3.8/5.4 \text{ nm}$. These values evidence a narrow pore size distribution for both N15C10 catalysts (see inset plot in Fig. 1).

3.1.2. Structural and microstructural properties of the catalysts

The commercial Al_2O_3 is a mixture of boehmite ($AlO(OH)$) and gibbsite ($Al(OH)_3$) phases, with poor crystallinity (see Fig. S1). Depending on several factors, different metastable Al_2O_3 phases can be observed after heating in air, such as heating rate, final temperature, impurities content, moisture, etc. [39,40]. TG and DSC curves obtained by heating in air of commercial Al_2O_3 show two main weight loss (Fig. S2). The first event up to $250 \text{ }^\circ\text{C}$ can be associated with gibbsite to boehmite and $\gamma\text{-}Al_2O_3$ transformation overlapped; the second one occurs till $525 \text{ }^\circ\text{C}$ and it is related to boehmite to $\gamma\text{-}Al_2O_3$ transformation [39]. In fact, af-

ter heating at $600 \text{ }^\circ\text{C}$ for 4 h, the main diffraction peaks at 37.60 , 45.86 and 67.03° assigned to the primary cubic $\gamma\text{-}Al_2O_3$ structure are observed (Fig. S1). They correspond to the (311), (400) and (440) planes respectively. Same thermal treatment was used to prepare the catalysts by impregnation of cerium and nickel nitrates solutions onto Al_2O_3 : simultaneous nickel and cerium impregnation (sim) and successive impregnation of both salts (suc). XRPD patterns of N15C10sim and N15C10suc catalysts after calcination in air at $600 \text{ }^\circ\text{C}$ (Fig. 2A) and after reduction at $600 \text{ }^\circ\text{C}$ (Fig. 2B) are shown. For comparison purposes, XRPD patterns of the free support, N15 and C10 are also included. The temperature selected to activate the catalysts was $600 \text{ }^\circ\text{C}$.

All supported samples show a strong diffraction peak at $\sim 67.03^\circ$ related to the $\gamma\text{-}Al_2O_3$ structure. In the catalysts containing ceria, the peaks at $2\theta = 28.59^\circ$, 33.13° , 47.56° and 56.43° indicate the presence of cubic-fluorite type CeO_2 crystal structure. In addition, characteristic peaks of the cubic NiO phase at 37.32° and 43.36° , corresponding to the (111) and (200) planes, are detected after calcination (Fig. 2A). In the reduced state (Fig. 2B), the most intense peaks at 44.60° and 51.98° belonging to metallic Ni are observed. This is consistent with the intensity reduction that suffered the principal NiO peak. Nevertheless, the NiO peak at 43.36° did not disappear after the reduction process at $600 \text{ }^\circ\text{C}$, indicating that the NiO reduction is not complete. Moreover, diffraction peaks of NiO and Ni are broad, which reveal that their crystallites are small. The crystallite size of Ni determined from the (200) peak at $2\theta = 51.98^\circ$ is about $9\text{--}11 \text{ nm}$ for N15 and N15C10 samples (Table 2).

As an additional observation, the position of the (004) diffraction peak of $\gamma\text{-}Al_2O_3$ structure shifts to lower 2θ values after Ni impregnation, as it can be inferred by comparison of the N15, N15C10sim and N15C10suc samples with C10 and free calcined support (S-c600) in Fig. 2A. This shift from $2\theta = 67.03^\circ$ to $2\theta \sim 66.40^\circ$ was associated with the progressive incorporation of Ni^{2+} into the Al-O crystal structure, and it was noted both after calcination and reduction stages at $600 \text{ }^\circ\text{C}$. Considering the reported cell parameters of $\gamma\text{-}Al_2O_3$ phase without ($a_0 = 7.88 \text{ \AA}$) and with 20 mol% of Ni^{2+} substitution ($a = 7.97 \text{ \AA}$) [41], and assuming a linear behavior between the variation of the cell parameter of $\gamma\text{-}Al_2O_3$ with the with x, the mole fraction ($0 \leq x \leq 1$) of Ni^{2+} (Vegard law), the amount of Ni^{2+} incorporated into $\gamma\text{-}Al_2O_3$ could be estimated:

$$a_x = a_0 + 0.36x \quad (7)$$

The Ni^{2+} incorporation in $\gamma\text{-}Al_2O_3$ after reduction at $600 \text{ }^\circ\text{C}$ lies between 0.17 and 0.25 depending on the impregnation method used (Table 2). These values indicate that in the catalyst prepared by simultaneous impregnation, the extension of the $NiO\text{-}Al_2O_3$ interface is

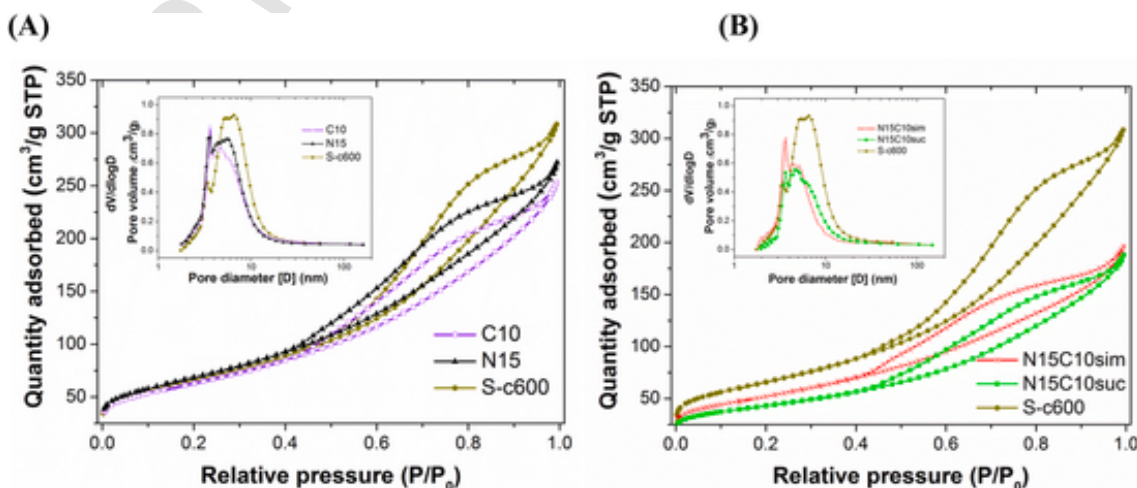


Fig. 1. Representative N_2 adsorption-desorption isotherms of C10, N15 and S-c600 (A) and N15C10sim, N15C10suc and S-c600 (B) catalysts. The inset plot in each figure shows the respective BJH pore size distributions of the catalysts.

Table 1

Textural properties of the catalysts prepared by simultaneous and successive impregnation methods.

Sample	Specific surface area (m ² /g) ^a	Average pore size (nm) ^b	Micropore volume (cm ³ /min)	Pore total volume (cm ³ /g)
N15C10sim	188	3.8/5.4	0.02	0.28
N15C10suc	155	3.8/5.1	0.01	0.27
C10	230	3.8/4.8	0.02	0.37
N15	249	3.8/6.1	0.03	0.40
S-c600	238	3.6/6.9	0.02	0.46
S	386	3.8	0.03	0.47

^a Obtained from BET method.

^b Obtained from BJH desorption branch of the N₂ physisorption isotherms.

greater than in the catalyst prepared by successive impregnation by favoring a solid solution with a higher Ni content. EDXS analyses (Table 2) show a higher Ni/Ce ratio (1.73) in N15C10suc than in the N15C10sim (Ni/Ce = 1.57), suggesting that the N15C10suc surface was enriched in Ni at the expense of lowering its content in the bulk.

SEM observations of N15C10sim and N15C10suc catalysts are used in the examination of the morphology and texture of the catalysts (Fig. S3). The surface of the agglomerates in both catalysts shows roughness. In the case of N15C10sim, regions with high roughness/porosity can be observed while for N15C10suc the surface appears smoother. In both catalysts, the EDXS analyses indicate that both NiO and CeO₂ are homogeneously distributed onto Al₂O₃ at this scale. Regions free of NiO and/or CeO₂ were not identified by this technique.

3.1.3. Reducibility and CO₂ adsorption of the catalysts

TPR measurements were performed to study the reducibility of the catalysts through the determination of the temperature of the reduction peak and the hydrogen consumption. The H₂ reduction profiles of the calcined catalysts prepared by different impregnation approaches are compared (Fig. 3A). As reference, the H₂-TPR profiles of N15 and C10 are also included. The reduction of Ni²⁺ species supported on Al₂O₃ to Ni⁰ occurs at a temperature range of 520–900 °C, with a broad reduction peak at around 730 °C. The high onset temperature for the N15 reduction reveals that NiO interacts strongly with the support [42]. Moreover, this reduction peak might also be assigned to the reduction of NiAl₂O₄ spinel, which is hardly detected by XRPD [43]. In the case of CeO₂ supported on Al₂O₃, partial reduction from Ce⁴⁺ to Ce³⁺ species

with simultaneous elimination of surface oxygen atoms forming non-stoichiometric CeO_x phase occurs between 300 and 600 °C. During subsequent reduction up to 900 °C, the surface of residual CeO₂ in contact with Al₂O₃ forms amorphous CeAlO₃ (Fig. S4) [32].

A different behavior is found in the catalysts with both NiO and CeO₂ oxides supported. In fact, for Ni15C10 catalysts independently of the impregnation approach, the hydrogen consumption starts at a lower temperature (~90–100 °C) than for N15 and C10, indicating that there is a combined effect of both oxides together. Their H₂-TPR curves show two main reduction zones, the first one between 100 °C and 350–400 °C, and the second reduction zone is characterized by an intense peak ending at 900 °C. The hydrogen consumption at low temperature can be related with the reduction of labile oxygen at the NiO-CeO₂ interface, favored by H₂ activation onto NiO [37,44]. The excellent redox properties of the CeO₂ in contact with NiO favor the occurrence of Ni-O-Ce solid solution and the presence of oxygen vacancies [45]. According to the Raman results (see below), N15C10sim clearly shows the presence of oxygen vacancies/Ce³⁺ ions and the Ni²⁺ substitution in the CeO₂, while the N15C10suc catalyst does not. Moreover, the peak in the high temperature zone can be ascribed to the reduction of both the NiO crystallites strongly interacting with the support and the CeO_x in contact with Al₂O₃. Indeed, both XRPD patterns of N15C10sim and N15C10suc reduced at 900 °C show the presence of Ni and the absence of crystalline CeO₂ (Fig. S5). A small variation in the Ni crystallite size was observed after reduction at 600 °C respect to 900 °C (Table 2), which indicates some type of stabilization of Ni particle size in the catalysts.

Nevertheless, there are clear differences between the reducibility of the Ni15C10 catalysts as a function of the impregnation method. The Ni15C10sim catalyst has higher total hydrogen consumption than Ni15C10suc, both in the low and high temperature zone (Fig. 3A and Table 3). In addition, the reduction peak in each zone shifts to lower temperatures for Ni15C10sim compared with Ni15C10suc. These facts suggest that Ni²⁺ and Ce⁴⁺ are more easily reducible on the surface of Ni15C10sim, which can be ascribed to a different interaction between the metal oxides and the Al₂O₃ support.

Theoretical H₂ consumption for each catalyst was estimated considering the total reduction of NiO to Ni⁰ and the reduction of total Ce⁴⁺ to Ce³⁺. These values were compared with the experimental H₂ consumption calculated from the TPR profiles (Fig. 3A). In general, experimental values of total H₂ consumption were lower than the theoretical one, indicating that part of the Ni²⁺ and/or Ce⁴⁺ was not reduced. In order to

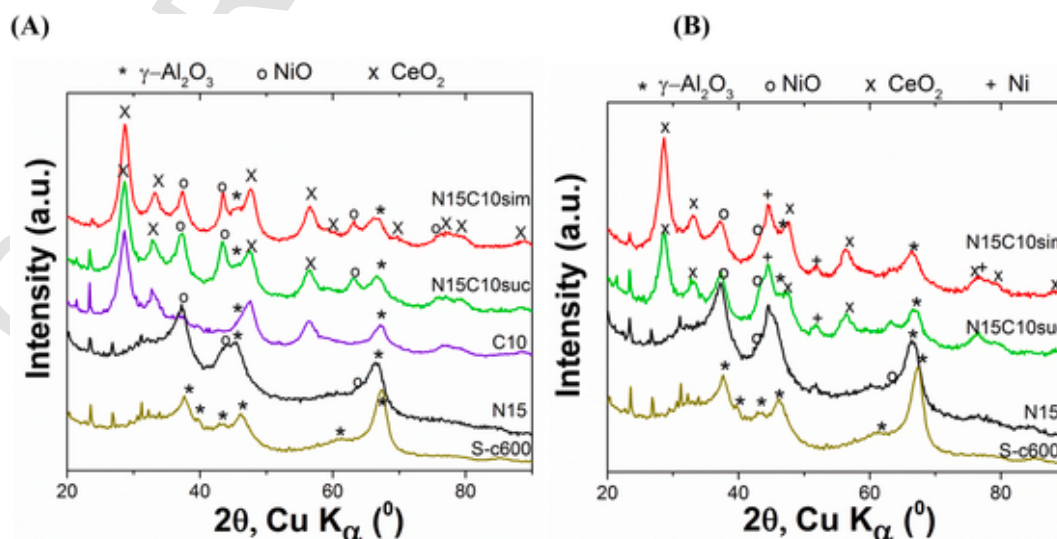


Fig. 2. XRPD patterns of N15C10sim and N15C10suc catalysts calcined at 600 °C (A), and reduced at 600 °C (B). As reference, the samples consisting in C10 and N15 are shown. In addition, free calcined support (S-c600) is included in both cases.

Table 2

Crystallite sizes of Ni and amount of Ni²⁺ incorporated in γ -Al₂O₃ after reduction at different temperatures (600 °C and 900 °C). Chemical composition of each catalyst expressed as Ni/Ce ratio (in wt.) is also included.

Sample	Ni/Ce		Integral width		Crystallite size		Ni ²⁺ in γ -Al ₂ O ₃ at 600 °C	
	bulk ^a	surface ^b	(°)		of Ni (nm) ^c		a_x (Å)	x
	600 °C	600 °C	600 °C	900 °C	600 °C	900 °C		
N15	-	-	1.55	1.37	9	10	7.955	0.24
N15C10sim	1.41	1.57	1.44	1.42	9	10	7.957	0.25
N15C10suc	1.49	1.73	1.36	1.21	10	11	7.929	0.17

^a Determined by INAA.

^b Determined by SEM-EDXS after average of 5 measurements.

^c Determined by Scherrer's equation from (200) peak.

estimate the reducibility of each catalyst, the reduction degree can be defined as the ratio between the experimental hydrogen consumption measured during TPR and the theoretical hydrogen consumption required for the complete reduction of all reducible metals present in the catalyst. Comparing the reduction degree of N15C10sim and N15C10suc (0.96 versus 0.84), the simultaneous addition of Ce and Ni oxides increases the reducibility of N15C10sim due to an enhanced interaction between Ni and CeO₂ at the interface.

Moreover, after reduction of N15C10sim up to 900 °C, the formation of perovskite CeAlO₃ is clearly identified due to complete reduction of CeO₂ to Ce₂O₃ and its simultaneous reaction with Al₂O₃ (Fig. S5). For N15C10suc the diffraction peaks of the CeAlO₃ are not detected and any phase containing CeO₂ seems to be amorphous, evidencing the different interaction between the impregnated phases. This result is coincident with the XRPD obtained after reduction of C10 at 900 °C (Fig. S4). In all these catalysts, the cell parameter of γ -Al₂O₃ estimated after reduction up to 900 °C was $a = 7.898$, which corresponds to $x = 0.05$ and indicates that Ni was expelled from the cubic Al₂O₃ structure. This evidence is in agreement with a previous investigation [42] where CeAlO₃ phase formation suppresses the interaction between Ni and Al₂O₃, increasing the number of active sites and the reducibility of the active nickel species.

Raman spectroscopy measurements are useful to obtain structural information of N15C10sim and N15C10suc (Fig. S6). The Ni-CeO₂ based catalysts exhibited mainly a strong peak at around 460 cm⁻¹. This band corresponds to the F_{2g} mode of the fluorite-like phase of CeO₂ and is related to the oxygen atoms vibration around the Ce⁴⁺ cation. Additional bands at 223 cm⁻¹ and around 550-640 cm⁻¹ are related to lattice

defects. The band at 550-640 cm⁻¹ includes two contributions, one is caused by oxygen vacancies (D1, centered at 580 cm⁻¹) or Ce³⁺ cations formation to neutralize the charge, and the other is due to cation substitution (Ni²⁺) in the CeO₂ lattice (D2, at ~ 620 cm⁻¹). These bands were clearly observed for the catalyst prepared by simultaneous impregnation indicating the presence of defect-induced mode (D) of CeO₂ [52], while the intensity of these bands is practically negligible for N15C10suc. This implies that a lower number of oxygen vacancies are formed on N15C10suc and a lower doping level of Ni²⁺ in the CeO₂ lattice occurred. These observations confirm that the interaction between Ni and CeO₂ leads to significant structural changes in the catalyst prepared by simultaneous impregnation.

TPD measurements were performed to characterize the nature of the interaction of CO₂ with the reduced surface of the catalysts. Fig. 3B shows the CO₂ desorption curves of the N15C10sim and N15C10suc catalysts reduced at 600 °C in comparison with the behavior of each oxide supported alone (C10 and N15). The corresponding values of the amount of CO₂ desorbed up to 450 °C are given in Table S1 (see Fig. S7). Three types of basic sites can be identified, weak basic sites up to 150 °C, moderate basic sites between 150 and 450 °C and strong basic sites at higher temperatures [46]. The CO₂-TPD profile for C10 shows three maximums located at 85 °C, 180 °C and >450 °C, adsorbing the greatest amount of CO₂ of all catalysts. A similar trend with temperature was observed for N15 catalyst. The desorption peak in the low temperature region was attributed to weakly bonded bidentate carbonate species [46]. As temperature increases, it is expected the desorption of hydrogen carbonate and monodentate carbonates from medium-strength basic sites. It cannot be ruled out, that the species detected at high temperatures (above 450 °C) might be related with the remains of strongly bonded hydrogen on the surface after the catalyst reduction [47].

For the N15C10sim and N15C10suc catalysts, which contain equal nominal amounts of CeO₂ as C10, the least amount of CO₂ desorbed in comparison with C10 indicates that part of the CeO₂ is not directly available at the surface (Table S1). Furthermore, a large amount of desorbed CO₂ from medium-strength basic sites was detected for N15C10sim respect to N15C10suc. While bidentate carbonates on Ni/CeO₂ are unstable above 175 °C, monodentate carbonate species were reported as the most active for the CO₂ methanation. In particular, the shift of the CO₂-TPD profile to lower temperatures between 250 °C and 390 °C for N15C10sim with respect to N15C10suc suggests a weaker interaction of CO₂ molecules, which has a beneficial effect on the methanation reaction. This difference is in agreement with the TPR

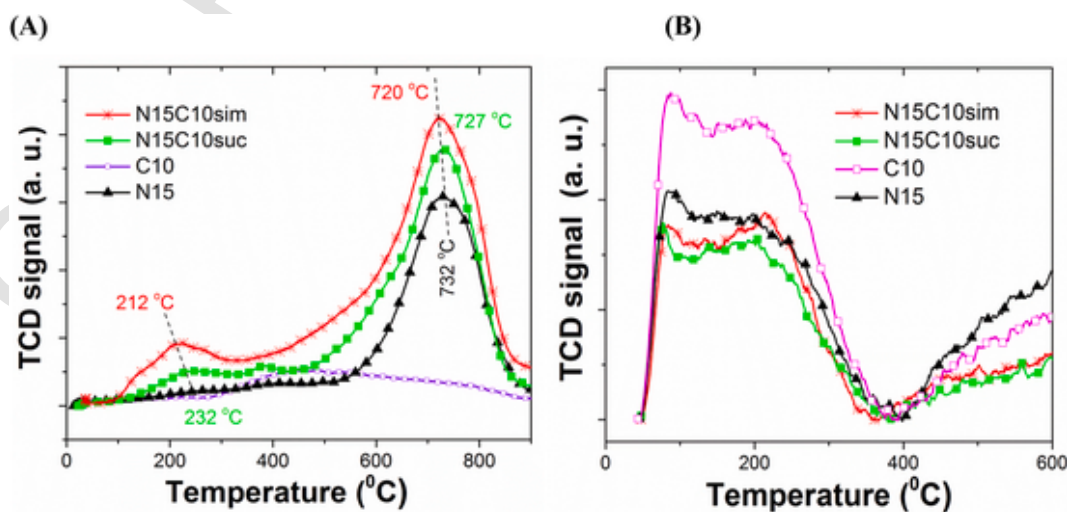


Fig. 3. H₂-TPR profiles of the different catalysts calcined at 600 °C (A) and CO₂-TPD profiles of the different catalysts reduced at 600 °C (B). As reference, the samples consisting in C10 and N15 are also included.

Table 3
Hydrogen consumption for the catalysts after TPR experiments up to 900 °C.

Sample	Theoretical consumption of H ₂ (μmol/g)		Experimental consumption of H ₂ (μmol/g)		Reduction degree
	Support	Ni ²⁺ → Ni ⁰	Total	Total	
N15C10sim	336	2402	2738	2641 (2175) ^a	0.96
N15C10suc	336	2402	2738	2312 (2127) ^a	0.84
C10	350	-	350	42	0.12
N15	-	2453	2453	1542	0.63

^a Experimental consumption of H₂ of the peak at 700 °C.

and Raman results, where the catalyst's impregnation method affects the interaction of Ni and CeO₂ with the support.

3.2. Activity, selectivity and post reaction characterization of the N15C10 catalysts

Previous to the catalytic tests, the catalysts were activated with H₂ (5 %)/Ar mixture at 600 °C for 30 min. Then, catalytic activity of the catalysts prepared by the two different approaches was studied (Fig. 4) at a temperature range of 150–450 °C using a gas hourly space velocity (~21500 mL/g_{catalyst}·h). The catalysts were characterized by the temperatures at which 20 % (T20) and 50 % (T50) of conversion was reached. A different activity of the Ni15C10 catalysts is observed depending on the preparation method. Ni15C10sim catalyst showed the highest CO₂ conversion at 400 °C (62 %), with T20 and T50 values of 283 °C and 329 °C, respectively. Additional increase in the reaction temperature of 400 °C resulted in a decreased CO₂ conversion due to the thermodynamic equilibrium of the exothermic CO₂ methanation. In the case of Ni15C10suc, the measured activity was lower in the whole temperature range studied, with T20 = 304 °C and T50 = 370 °C. Ni15 catalyst shows a notable decrease in activity compared to the ones containing Ni and CeO₂, and its conversion increases as temperature raises. Moreover, the Ni15C10sim and Ni15C10suc catalysts selectively converted CO₂ to CH₄ in the whole temperature range studied. Only the catalyst consisting of Ni supported on Al₂O₃ (N15) shows lower selectivity at temperatures inferior than 300 °C, mainly due to the formation of CO simultaneously with CH₄.

The microstructural characterization of the catalysts after the tests of catalytic performance can provide information about the arrangement of the Ni and CeO₂ components onto Al₂O₃. TEM images of N15 (Fig. 5A and Fig. S8) show the presence of Ni and NiO nanoparticles

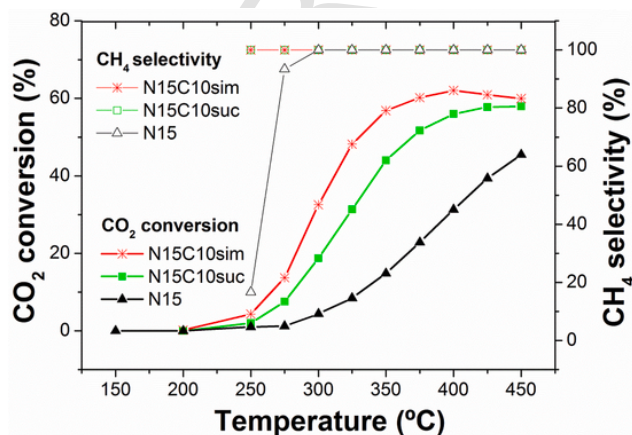


Fig. 4. CO₂ conversion and CH₄ selectivity of the N15C10sim and N15C10suc catalysts. Experimental conditions: T = 150–450 °C; ~21500 mL/g h and H₂:CO₂ ratio 4:1.

with non-uniform shape dispersed in Al₂O₃ support. The corresponding SAED pattern (Fig. 5B) shows the typical diffuse rings corresponding to γ -Al₂O₃ support and isolated spots corresponding to Ni and NiO nanoparticles. In the dark-field imaging, several nanoparticles are revealed (Fig. S8B) corresponding to Ni and NiO. Both kinds of particles can appear in the same dark-field image since the two phases have close interplanar distances. The mean size of the nanoparticles is 10 nm, in agreement with the size of the Ni particles calculated from XRPD results.

The N15C10sim catalyst was also observed by TEM to characterize its microstructure after the reaction (Fig. 5C) and correlate with the nature of the phases by electron diffraction (Fig. 5D). The CeO₂ rings, indicated by yellow lines, are continuous while the Ni rings have isolated but intense reflections. This indicates that the larger particles in the image correspond to Ni, and the smallest and more abundant to CeO₂. The mean size of the Ni particles that could be identified was 35 nm. It is observed that these phases are in close contact and that there are Ni particles accessible for the reaction. NiO reflections were hardly observed.

Considering all the previous results, the most active and selective catalyst was obtained by simultaneous impregnation of NiO and CeO₂ onto Al₂O₃ due to several factors associated with the Ni-CeO₂ interface. The NiO and CeO₂ simultaneous impregnation promotes higher values of SSA, Ni²⁺ incorporation in γ -Al₂O₃ and reducibility, as well as a large amount of medium-strength basic sites in comparison with the catalyst obtained by successive impregnation. On one hand, the higher amount of oxygen vacancies formed in CeO₂ lattice as well as the greater incorporation of Ni²⁺ provide multiple active sites for CO₂ adsorption. On the other hand, the availability of Ni⁰ nanoparticles close to CeO₂ provides active sites for hydrogen dissociation. Combination of these different sites involving Ni/NiO phases close to CeO₂ could result in a significantly higher CO₂ conversion [25]. On this basis, in the next section the aim is to optimize the relative amount of Ni and CeO₂ supported using the simultaneous impregnation approach to obtain catalytic activity values similar to the previous work using CeO₂-ZrO₂ as support [37].

3.3. Optimization of Ni and Ce content in the catalysts prepared by simultaneous impregnation

Several catalysts with different amounts of NiO and CeO₂ were prepared by simultaneous impregnation onto γ -Al₂O₃. To determine the optimal Ni and Ce contents, three groups of catalysts were tested, changing Ni loading while the Ce loading is constant: i) group 1: Ni content between 10 wt% to 15 wt%, with 10 wt% of Ce; ii) group 2: Ni content between 15 wt% to 20 wt%, with 15 wt% of Ce; iii) group 3: Ni content between 10 wt% to 30 wt%, with 20 wt% of Ce.

The main textural properties of the Ni-CeO₂ based catalysts prepared by simultaneous impregnation with different Ni and Ce content were determined (see Table 4). These textural characteristics are similar to those previously observed in N15C10sim catalyst (Table 1). All catalysts display an isotherm type 4 typical of mesoporous solids, with H3-type hysteresis loop characteristic of slit-like pores. The BET surface area decreases with the increase in the Ni and Ce loadings, reaching values higher than 150 m²/g when the Ni + Ce content is lower or equal to 30 wt%. The Ni/Ce ratio determined by EDXS was also included.

The XRPD patterns corresponding to the different Ni-CeO₂ based catalysts in the oxidized states were obtained (Fig. S9). In all these catalysts, the phases corresponding to CeO₂, NiO and Ni²⁺ introduced into the γ -Al₂O₃ support structure were identified. The CeO₂ phase presents the main peaks at $2\theta = 28.59^\circ, 33.13^\circ, 47.56^\circ$, which correspond to a fluorite-like cubic structure. Simultaneously, cubic NiO phase characterized by the peaks at $2\theta = 37.32^\circ$ and 43.36° was identified. Moreover, the major peak corresponding to the γ -Al₂O₃ support shift to a lower angle due to the Ni²⁺ incorporation can be seen. A decrease in the intensity of this peak is observed, as the content of Ce and Ni present in each catalyst rises. For example, when the Ce + Ni content

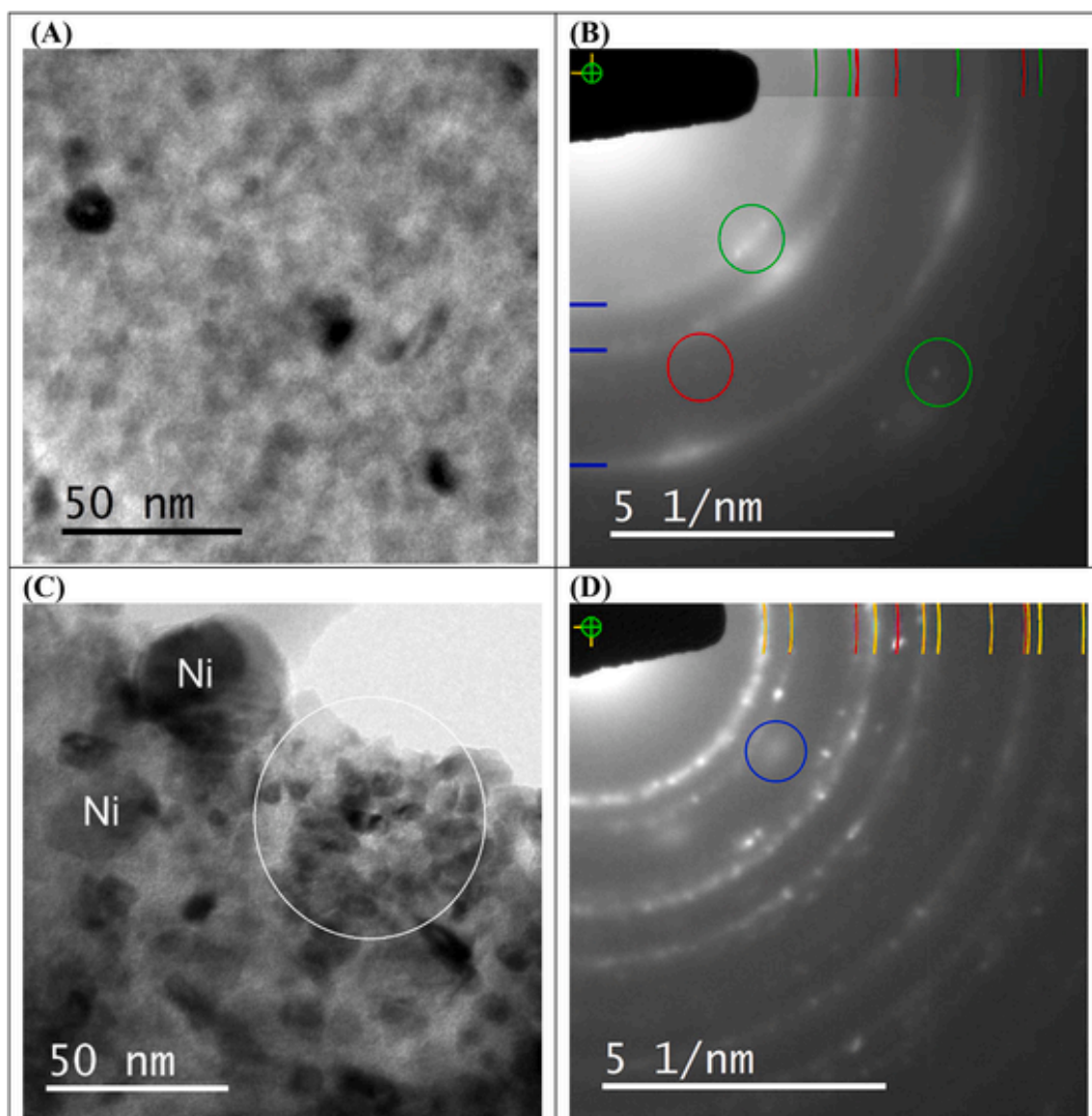


Fig. 5. Bright field image of N15 reduced at 600 °C. The dark particles correspond to NiO and Ni nanoparticles distributed in the γ -Al₂O₃ phase (A). SAED pattern corresponding to the image in (A). The three main rings indicated by blue segments correspond to γ -Al₂O₃. Green and red segments indicate the position of the NiO and Ni rings, respectively. In addition, some reflections of these two phases were indicated by circles of the corresponding color (B). Bright field image of N15C10sim reduced at 600 °C. The circle indicates the morphology of CeO₂. In addition, some Ni particles are identified in the γ -Al₂O₃ support (C). SAED pattern corresponding to the image in (C). Red and yellow lines correspond to Ni and CeO₂ rings, respectively. The blue circle indicates a diffuse 311 reflection of γ -Al₂O₃ (D). (For interpretation of the references to color in this figure legend, the reader is referred to the Web version of this article.)

is > 40 wt%, an appreciable decrease in the intensity of the γ -Al₂O₃ peak is observed. Likewise, a growth in the intensity of the Ni peaks is seen as the Ni content in the catalysts increases.

The H₂-TPR measurements for the different catalysts (Fig. 6) display a similar behavior due to the simultaneous presence of NiO and CeO₂. Three distinct reduction peaks at ca. 200 °C, 400 °C and 700 °C are identified, previously associated with two reduction zones (Fig. 3A). For each group of catalysts, the hydrogen consumption increases with the Ni amount (Table S2). The N15C10 and N15C20 catalysts have the highest consumption of H₂ from 100 °C to 280 °C (Fig. 6). The reduction peak centered at 400 °C is associated with dispersed NiO interacting weakly with the support, and it is observed only in the catalysts with 20–30 wt% of Ni. In fact, the hydrogen consumption between 300 °C and 500 °C increases along with the Ni amount [45]. The contribution of different Ni particle sizes which are reducible at different temperatures cannot be excluded [48]. Above 400 °C, the intense peak in the high-temperature region may be ascribed to a combination of con-

tributions that change with the Ni/Ce ratio: the reduction of NiO strongly interacting with the support (probably influenced by different sized Ni species) and the CeO₂ bulk reduction with the simultaneous reaction with Al₂O₃ [32].

The CO₂-TPD profiles of the three groups of catalysts were measured (Fig. 7). All Ni-CeO₂ based catalysts showed similar behavior, but with different amounts of CO₂ desorbed at temperatures < 450 °C (Table S2). In each group, the catalyst with lower Ni loading (at a constant Ce amount) has a higher proportion of weak and moderates basic sites, *i.e.* N10C10, N15C15 and N10C20. Their BET surface areas are 198, 176 and 157 m²/g, respectively, which decrease when the Ce + Ni loading increases. In the case of catalysts with 20 wt% of Ce, as the Ni loading impregnated increases, the amount of basic sites available for CO₂ adsorption decreases.

It has been pointed out [49] that to obtain an active and stable catalyst for CO₂ methanation, the proper fitting of Ni-support interactions is a key factor. When Ni-support interactions are weak, sintering of Ni

Table 4

Textural properties of the Ni-CeO₂ based catalysts with different Ni:Ce content prepared by simultaneous impregnation.

Sample	Specific surface area (m ² /g) ^a	Average pore size (nm) ^b	Micropore volume (cm ³ /min)	Pore total volume (cm ³ /g)	Ni/Ce ^c	Nominal Ni/Ce
N10C10	198	3.8/5.4	0.02	0.28	1.14	1.00
N15C10	188	3.8/5.4	0.02	0.28	1.57	1.50
N15C15	176	3.8/4.8	0.02	0.28	1.12	1.00
N20C15	163	3.8/5.4	0.01	0.27	1.38	1.33
N10C20	157	3.8/5.4	0.01	0.26	0.54	0.50
N15C20	161	3.8/5.1	0.02	0.27	0.77	0.75
N20C20	144	3.8/5.4	0.01	0.24	0.96	1.00
N30C20	134	3.6/6.0	0.01	0.24	1.55	1.50

^a Obtained from BET method.

^b Obtained from BJH desorption branch of the N₂ physisorption isotherms.

^c Determined by EDXS after average of 5 measurements.

particles could occur due to the high mobility of the Ni(CO)₄ species [50] or the coke accumulation [15]. In contrast, strong Ni-support interactions decrease the number of exposed Ni sites since they are chemically linked to the matrix of the support [51]. These Ni-support interactions are dependent on both the NiO-CeO₂ interface extension and the contact NiO-Al₂O₃. As it can be inferred from Fig. 6, N15C10 and

N15C15 catalysts display a balance between weak (<280 °C) and medium (300–450 °C) Ni-support interactions, without high loading of Ni (20–30 wt% of Ni) interacting weakly with the support. Besides, the nature and distribution of the basic sites available for CO₂ adsorption are important to achieve high methanation performances. Among the Ni-CeO₂ based catalysts studied, N15C15 shows a combination of high density of moderate basic sites (Fig. 7A), promoted reducibility at low temperature (Fig. 6A) and a compromise between the amount of Ni and CeO₂.

Fig. 8 shows a comparison of the activity of the Ni-CeO₂ based catalysts supported on Al₂O₃ between 200 °C and 450 °C for CO₂ methanation. All catalysts show that CO₂ is transformed to CH₄ above 200 °C, with a maximum conversion between 350 °C and 400 °C depending on the relative amount of CeO₂ and Ni. The selectivity to CH₄ for all these catalysts was >99 % in the temperature range of 250–400 °C, showing the promotional effect between CeO₂ and Ni. Although the increasing temperature could favor CO formation via reverse water gas shift reaction (reaction 2), the combined effect of CeO₂ and Ni minimize its influence. Other gaseous products like ethane, ethylene and propane were not detected in the measurements.

For group 1 (10 wt% of Ce constant), increasing the Ni loading improves progressively the CO₂ conversion at lower temperature (Fig. 8A). As an example, the CO₂ conversion at 350 °C increased as follows:

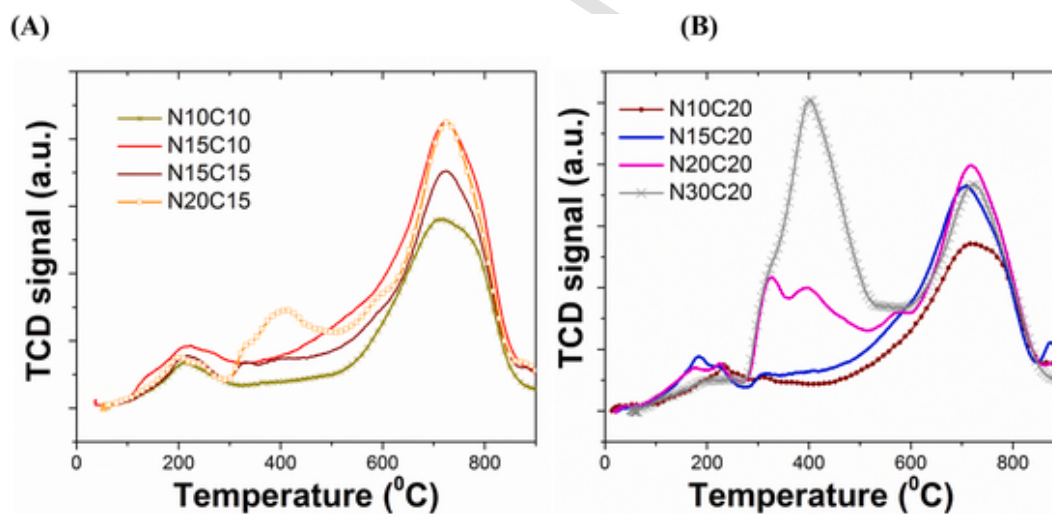


Fig. 6. H₂-TPR profiles of the Ni-CeO₂ based catalysts with different Ni:Ce content prepared by simultaneous impregnation.

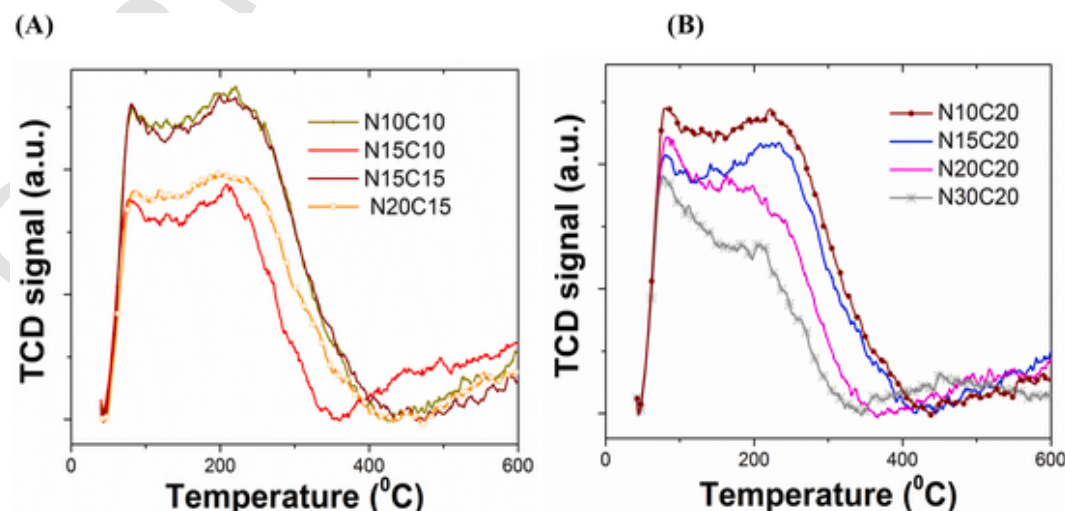


Fig. 7. CO₂-TPD profiles of the Ni-CeO₂ based catalysts with different Ni:Ce content prepared by simultaneous impregnation.

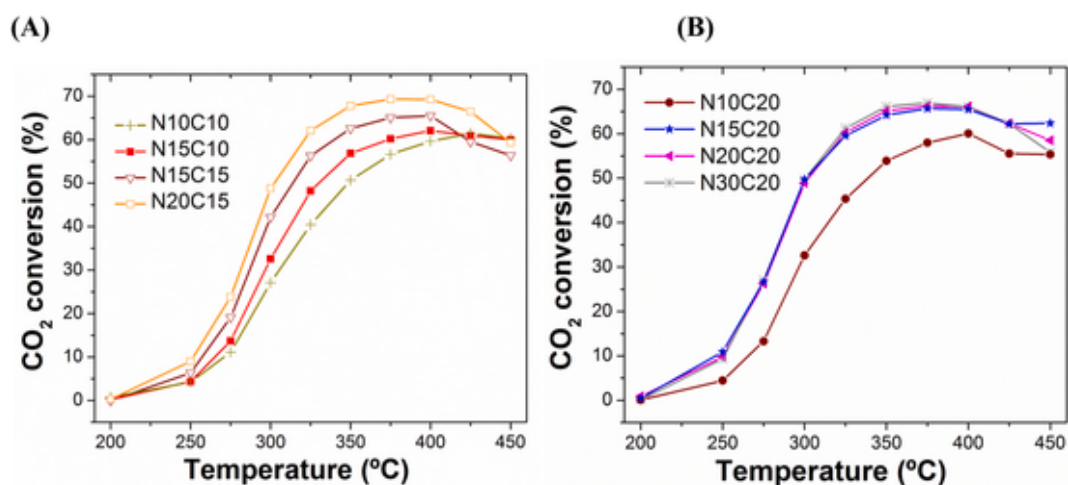


Fig. 8. CO₂ conversion of the Ni-CeO₂ based catalysts with different Ni:Ce content prepared by simultaneous impregnation. Experimental conditions: T = 200–450 °C; ~21500 mL/g h and H₂:CO₂ ratio 4:1.

N10C10 (51 %) < N15C10 (57 %). The rise in activity for these catalysts with the Ni content is related with a higher amount of reducible species and a higher active metal surface area. Similar trends were observed for the catalysts of the group 2, with a 15 wt% of Ce content. For this group of catalysts, the improvement in CO₂ conversion is due to a synergetic effect between Ni and CeO₂, obtaining 68 % of CO₂ at 350 °C for the N20C15 catalyst. A subsequent increase in the Ce content to 20 wt% (group 3) allows to determine the optimal relationship between the wt.% of Ce and the Ni loading (Fig. 8B). In fact, an increase in the Ni from 15 wt% to 30 wt% at Ce constant (20 wt%) does not modify the CO₂ conversion in the temperature range studied, being 65–66 % at 350 °C. Moreover, the CO₂ conversion over N20C15 was 68 % at 350 °C, higher than the maximum value over N15C20 (65 %). Then, the catalysts with 15 wt% of Ce and Ni content between 15 and 20 wt% are the best options, since it seeks to reduce the amount of CeO₂ keeping the CO₂ conversion above 60 % between 350 °C and 400 °C. The performance of these catalysts was positively influenced from 300 °C, probably due to a combination of higher amount of medium basic sites and the simultaneous oxygen vacancies/Ce-O-Ni influence. Raman studies (Fig. S6) confirms that N15C15sim catalyst exhibits similar bands that N15C10sim, including the mode (D) of CeO₂ associated with the presence of oxygen vacancies and Ni²⁺ incorporation in CeO₂ [52].

XRPD studies of the Ni-CeO₂ based catalysts after methanation reaction (Fig. S10) show a similar trend to N15C10sim (Fig. 2B). In all XRPD patterns, the most intense peak of Ni (2θ ~ 44.6°) and those peaks corresponding with NiO, CeO₂ and γ-Al₂O₃ phases are also identified (Fig. S10). In general, the peak intensity of Ni rises with the increase in Ni loading. However, for all catalysts the peak of NiO phase at 2θ ~ 37° is still observed, indicating that NiO was not totally reduced after activation by reduction at 600 °C. The crystallite sizes of Ni and CeO₂ of each catalyst was determined from the most intense peak of Ni (200) and CeO₂ (111) using the Scherrer formula (Table S3). The values obtained are around 10–12 nm and 19–24 nm for Ni and CeO₂ respectively, with a slight increase in Ni (CeO₂) crystallite size up to 33 (41) nm with Ni + Ce loading > 40 wt%.

3.4. CO₂ methanation using Ni-CeO₂/Al₂O₃ catalyst (Ni = 15 wt%, Ce = 15 wt%): stability test

In the search for an active and selectivity catalyst for CO₂ methanation, in the previous section the Ni and Ce content supported onto Al₂O₃ was optimized. Now, it is necessary to establish if this catalyst is able to be stable after long operation periods. Conversion and selectivity of N15C15 catalyst was evaluated during 90 h (Fig. 9). After 5 h, a slight

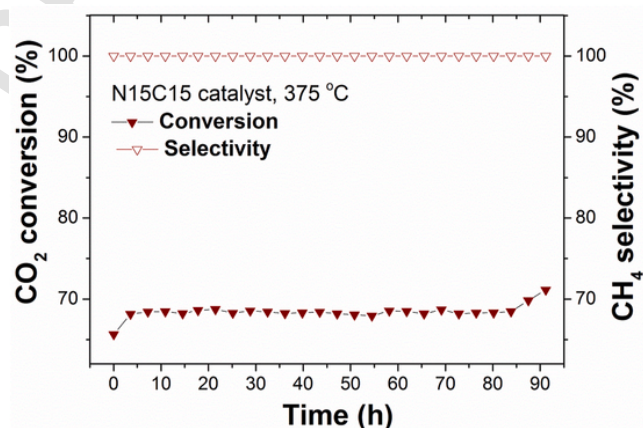


Fig. 9. Stability test for CO₂ methanation over N15C15. Experimental conditions: T = 375 °C; ~21500 mL/g h and H₂:CO₂ ratio 4:1.

improvement in the conversion was observed, probably associated with an extra reduction of residual NiO and/or rearranging of Ni-CeO₂ in the surface. In general, the N15C15 catalyst shows good stability with a CO₂ conversion of about ~68 % in the whole reaction time. The selectivity toward CH₄ is kept constant and equal to >99 % throughout the reaction. Consequently, N15C15 shows high stability in the CO₂ conversion and the CH₄ selectivity after a prolonged operation time. Comparable catalytic activity for the CO₂ hydrogenation has been reported using Ni(10 wt%)/Ce_{0.8}Zr_{0.2}O₂, reaching ~68 % of CO₂ conversion and > 99 % of selectivity to CH₄ at 350 °C [37].

TEM observations of the N15C15 catalyst after 90 h of reaction were made (Fig. 10 and S11). No carbon deposits or exfoliation of the catalyst components were observed after the test. The Ni crystallite sizes estimated from XRPD patterns using Scherrer equation were 12 nm and 15 nm, respectively, before and after 90 h of reaction. Therefore, the Ni crystallite size remains constant after prolonged use. No other relevant microstructural changes in the Ni-CeO₂ phases were observed after 90 h of reaction, indicating that the catalyst was relatively stable. It is important to take into account that the calcination/reduction temperature was 600 °C, while the stability test was made at 375 °C. The presence of CeO₂ as promoter can prevent the sintering of Ni particles by favoring the extension of the Ni-CeO₂ interface.

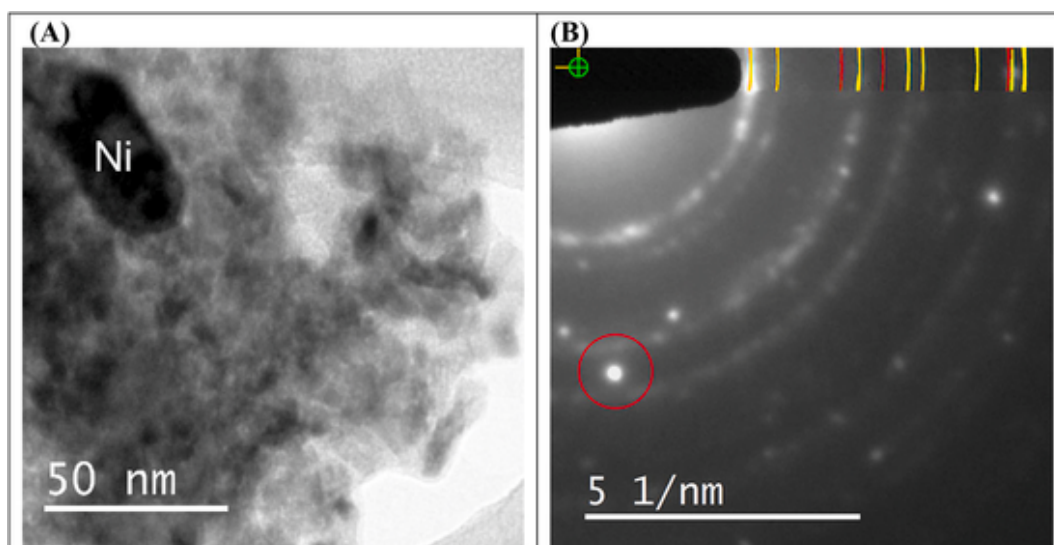


Fig. 10. Bright-field image of N15C15 after methanation reaction. A Ni particle is identified together with CeO₂ nanoparticles (A). SAED pattern corresponding to the image in A). Red and yellow lines correspond to Ni and CeO₂ rings, respectively. The red circle indicates a reflection from the Ni particle identified in A) (B). (For interpretation of the references to color in this figure legend, the reader is referred to the Web version of this article.)

3.5. Activation energy of CO₂ methanation using Ni-CeO₂/Al₂O₃ catalyst (Ni = 15 wt%, Ce = 15 wt%)

The activity of the N15C15 catalyst between 200 and 450 °C was determined previously (Fig. 8). In the temperature region between 300 and 330 °C, the catalyzed reaction is not affected by the chemical equilibrium and the system is operating under conditions that avoid diffusional resistances [53]. Fig. 11A presents CO₂ conversion as a function of space-time ($W/F_{CO_2,in}$) at different temperatures. The initial reaction rate approach was applied to estimate the apparent kinetic constants. The experimental points were fitted by extrapolation at $W/F_{CO_2,in} = 0$, using the following expression:

$$-r_{CO_2}^0 = \left(\frac{dX_{CO_2}}{d\left(\frac{W}{F_{CO_2,in}}\right)} \right)_{\frac{W}{F_{CO_2,in}}=0} = k_{ap} \cdot f(C_{CO_2}^0, C_{H_2}^0) \quad (7)$$

Combining with the Arrhenius expression and using the logarithm

$$\ln(-r_{CO_2}^0) = \ln \left(\frac{dX_{CO_2}}{d\left(\frac{W}{F_{CO_2,in}}\right)} \right)_{\frac{W}{F_{CO_2,in}}=0} = \ln[A_0 \cdot f(C_{CO_2}^0, C_{H_2}^0)] - \frac{E_{ap}}{R} \left(\frac{1}{T} \right) \quad (8)$$

is possible to determine the apparent activation energy (E_{ap}) from the slope of the linear plot of $\ln(-r_{CO_2}^0)$ versus $1/T$ (Fig. 11B). The apparent activation energy for CO₂ methanation on N15C15 is 74 kJ/mol. This value is consistent with others reported in the literature for CO₂ methanation using Ni supported on Al₂O₃ or CeO₂ [54–60]. Iglesias et al. synthesized Ni (5 wt%) impregnated on CeO₂ and Ce_{0.85}Zr_{0.15}O₂ and the apparent activation energies obtained resulted in 114 and 121 kJ/mol, respectively [56]. Quindimil et al. studied the mechanism and kinetic of CO₂ methanation using a catalyst con-

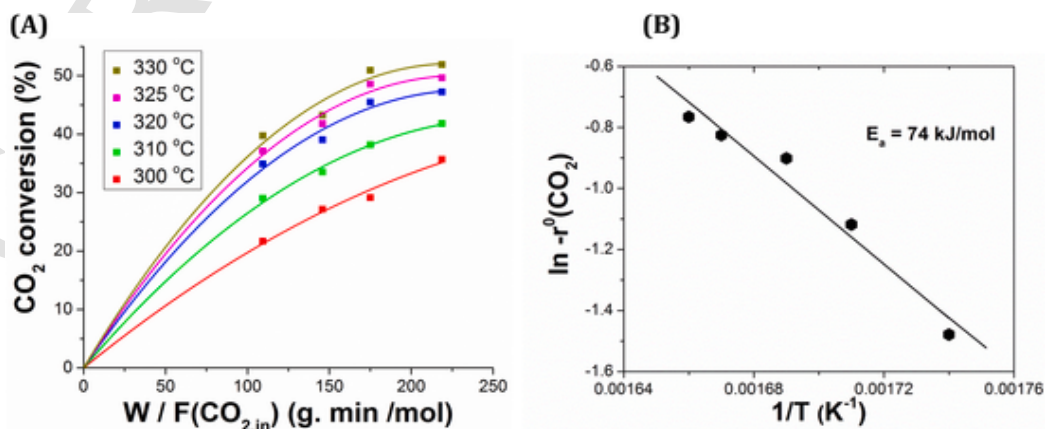


Fig. 11. Effect of space-time ($W/F_{CO_2,in}$) on CO₂ conversion at different temperatures (A). Symbols represent the experimental data and black lines refer to the obtained fits. Arrhenius plot (B).

sisting of 9.5 wt% Ni impregnated by incipient wetness on commercial $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ [58], obtaining an activation energy of ~ 80 kJ/mol. Similar values in the range of about 80 to 137 kJ/mol have been reported by other authors [55,57,60], with lower values when CeO_2 was used as promoter [59] due to the different methanation mechanism.

The proposed methanation mechanisms up to date can be divided in two groups. First, the associative scheme, where CO_2 and H_{ad} are adsorbed forming oxygenate intermediates, which then dissociate and form CO_{ad} or are further hydrogenated toward CH_4 [61]. Then, the mechanism known as dissociative, where CO_2 is broken into carbonyl (CO_{ad}) and O_{ad} , followed by carbonyl hydrogenation toward CH_4 . It has been reported that the support nature influences the CO_2 methanation path when Ni-based catalysts are used [62]. The CO_2 methanation on Ni-CeO₂ based catalysts has been suggested to occur by associative adsorption of CO_2 and H_{ad} , without involving CO as reaction intermediate. A previous study has demonstrated that CO_2 methanation on Ni/CeO₂ combines two types of active sites: oxygen vacancies located at the NiO/CeO₂ interface, where CO_2 adsorption occurs, and reduced Ni sites for the dissociation of H_2 [25]. The simultaneous impregnation of Ni and CeO₂ promotes a larger Ni-CeO₂ interface in comparison with successive impregnation. This fact is demonstrated by a higher contribution of oxygen vacancies and the Ni²⁺ substitution in the CeO₂ surface revealed by the low-temperature peak in the TPR profiles and the Raman measurements for N15C15 and N15C10 catalysts obtained by simultaneous impregnation. In N15C15, nanostructured CeO₂ and nanometric Ni particles kept after prolonged operation are a clear evidence of the close interaction between Ni species and CeO₂. In this catalyst, the high density of medium basic sites and the fine-tuning of the Ni-CeO₂ interactions also contribute to an improved catalytic performance.

4. Conclusions

Commercial Al_2O_3 of low-cost and high SSA was selected as support to disperse both NiO and CeO₂ using two different approaches: successive and simultaneous impregnation. The Ni15Ce10 prepared by simultaneous impregnation showed higher activity than the one obtained by successive impregnation due to the promotion of a different interaction between NiO and CeO₂, and between these phases and Al_2O_3 . First, a higher SSA was obtained for N15C10sim with respect to N15C10suc. Second, the extension of the NiO- Al_2O_3 interface in N15C10sim boosts the Ni²⁺ incorporation in $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$, modifying the Ni/Ce ratio at the surface, without relevant changes in the Ni crystallite size. Third, the reducibility of Ni15C10sim is superior to N15C10suc and favored at lower temperatures, due to the presence of oxygen vacancies at the NiO-CeO₂ interface and the partial Ni²⁺ substitution in the CeO₂ lattice. Fourth, more labile CO_2 species adsorbed on moderate basic sites were present in the Ni15C10sim surface. All these factors enhance the CO_2 transformation to CH_4 with acceptable activity and high selectivity.

To find the optimal loading of Ni and CeO₂ that maximizes the CO_2 conversion, minimizing the CeO₂ amount and keeping the high selectivity towards CH_4 , several Ni-CeO₂ based catalysts were prepared by simultaneous impregnation changing the Ni/Ce ratio. These catalysts were characterized and tested for the CO_2 methanation reaction between 200 and 450 °C using a $\text{CO}_2:4\text{H}_2$ stoichiometric feed ratio. The performance of these catalysts increases starting from 300 °C, showing good CO_2 conversion with a CH_4 selectivity >99%. The N15C15 catalyst possesses excellent performance and high stability after 90 h of operation at 375 °C, achieving ~ 68 % of CO_2 conversion and >99 % of CH_4 selectivity, with an activation energy of 74 kJ/mol. This behavior was associated with a combination of features: higher density of moderate basic sites due to the Ni-CeO₂ interface, promoted reducibility at low temperature due to the influence of oxygen vacancies/Ce-O-Ni presence, and a good dispersion of both nanometric Ni and CeO₂.

This study presents a simple and cost-effective method for the Ni-CeO₂-based catalysts preparation that optimizes the strength of Ni-CeO₂-support interactions to reduce CeO₂ loading maintaining a good CO_2 conversion and a high CH_4 selectivity.

Declaration of competing interest

The authors declare that they have no known competing financial interests or personal relationships that could have appeared to influence the work reported in this paper.

Acknowledgments

This research received financial support from CONICET (Consejo Nacional de Investigaciones Científicas y Técnicas), ANPCyT (Agencia Nacional de Promoción Científica y Tecnológica), CNEA (Comisión Nacional de Energía Atómica) and University of Cuyo (UNCuyo-Instituto Balseiro). The technical help of Bernardo Pentke (Departamento Físico-química de Materiales) for the use of SEM-EDXS technique is appreciated.

Appendix A. Supplementary data

Supplementary data to this article can be found online at <https://doi.org/10.1016/j.ijhydene.2023.12.255>.

References

- [1] Lorencik S, et al. Electricity market report 2021, gas, coal and power markets (GCP) division of the international energy agency (IEA). July 2021. <https://www.iea.org/reports/electricity-market-report-july-2021>.
- [2] IPCC. Special report: global warming 1.5°C - summary for policymakers. Tech. rep., Intergovernmental Panel on Climate Change; 2018. <https://www.ipcc.ch/sr15/chapter/spm/>.
- [3] UNEP. District energy in cities: unlocking the potential of energy efficiency and renewable energy. Tech. rep. United Nations Environment Programme; 2015. <http://wedocs.unep.org/handle/20.500.11822/9317>.
- [4] Ng Kay Lup A, Soni V, Keenan B, Son J, Ramezani Taghartapeh M, Menezes Morato M, et al. Sustainable energy technologies for the Global South: challenges and solutions toward achieving SDG 7. *Environ Sci: Adv*. 2023;2:570–85.
- [5] Spazzafumo G, editor. Power to fuel: how to speed up a hydrogen economy. first ed. Academic Press Inc (Verlag); 2021.
- [6] Ghaib K, Ben-Fares F.-Z. Power-to-Methane: a state-of-the-art review. *Renew Sustain Energy Rev* 2018;81:433–46.
- [7] Rafiee A, Khalilpour K.R, Milani D, Panahi M. Trends in CO_2 conversion and utilization: a review from process systems perspective. *J Environ Chem Eng* 2018;6: 5771–94.
- [8] Centi G, Quadrelli E.A, Perathoner S. Catalysis for CO_2 conversion: a key technology for rapid introduction of renewable energy in the value chain of chemical industries. *Energy Environ Sci* 2013;6:1711–31.
- [9] Italiano C, Llorca J, Pino L, Ferraro M, Antonucci V, Vita A. CO and CO_2 methanation over Ni catalysts supported on CeO₂, Al₂O₃ and Y₂O₃ oxides. *Appl Catal B Environ* 2020;264:118494.
- [10] Jalama K. Carbon dioxide hydrogenation over nickel-, ruthenium-, and copper based catalysts: review of kinetics and mechanism. *Catal Rev - Sci Eng* 2017;59: 95–164.
- [11] Fan W.K, Tahir M. Recent trends in developments of active metals and heterogeneous materials for catalytic CO_2 hydrogenation to renewable methane: a review. *J Environ Chem Eng* 2021;9:105460.
- [12] Rostrup-Nielsen J.R, Pedersen K, Sehested J. High temperature methanation: sintering and structure sensitivity. *Appl Catal*, A 2017;330:134–8.
- [13] Stangeland K, Kalai D.Y, Li H, Yu Z. Active and stable Ni based catalysts and processes for biogas upgrading: the effect of temperature and initial methane concentration on CO_2 methanation. *Appl Energy* 2018;227:206–12.
- [14] Feng F, Song G, Xiao J, Shen L, Pisupati S.V. Carbon deposition on Ni-based catalyst with TiO₂ as additive during the syngas methanation process in a fluidized bed reactor. *Fuel* 2019;235:85–91.
- [15] Aziz M.A.A, Jalil A.A, Triwahyono S, Saad M.W.A. CO_2 methanation over Ni promoted mesostructured silica nanoparticles: influence of Ni loading and water vapor on activity and response surface methodology studies. *Chem Eng J* 2015;260: 757–64.
- [16] Zhang Z, Tian Y, Zhang L, Hu S, Xiang J, et al. Impacts of nickel loading on properties, catalytic behaviors of Ni/ $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ catalysts and the reaction intermediates formed in methanation of CO_2 . *Int J Hydrogen Energy* 2019;44: 9291–306.
- [17] Riani P, Spennati E, Villa Garcia M, Sanchez Escribano V, Busca G, Garbarino G. Ni/Al₂O₃ catalysts for CO_2 methanation: effect of silica and nickel loading. *Int J*

- Hydrogen Energy 2023;48:24976–95.
- [18] Ferreira A.C, Branco J.B. Methanation of CO₂ over nanostructured nickel-4f block element bimetallic oxides. *Int J Hydrogen Energy* 2019;44:6505–13.
- [19] Liang C, Hu X, Wei T, Jia P, Zhang Z, Dong D, et al. Methanation of CO₂ over Ni/Al₂O₃ modified with alkaline earth metals: impacts of oxygen vacancies on catalytic activity. *Int J Hydrogen Energy* 2019;44:8197–213.
- [20] Ashok J, Ang M.L, Kawi S. Enhanced activity of CO₂ methanation over Ni/CeO₂-ZrO₂ catalysts: influence of preparation methods. *Catal Today* 2017;281:304–11.
- [21] Kim M.-J, Youn J.-R, Kim H.J, Seo M.W, Lee D, et al. Effect of surface properties controlled by Ce addition on CO₂ methanation over Ni/Ce/Al₂O₃ catalyst. *Int J Hydrogen Energy* 2020;45:24595–603.
- [22] Garbarino G, Riani P, Magistri L, Busca G. A study of the methanation of carbon dioxide on Ni/Al₂O₃ catalysts at atmospheric pressure. *Int J Hydrogen Energy* 2014;39:11557–65.
- [23] Wefers K. In: Hart L.D, editor. *Alumina chemicals: science and technology handbook*. Westerville, Ohio: The American Ceramic Society; 1990. p. 13.
- [24] Trueba M, Trasatti S.P. γ -Alumina as a support for catalysts: a review of fundamental aspects. *Eur J Inorg Chem* 2005;3393–403.
- [25] Cárdenas-Arenas A, Quindimil A, Davó-Quinónero A, Bailón-García E, Lozano-Castelló D, et al. Isotopic and in situ DRIFTS study of the CO₂ methanation mechanism using Ni/CeO₂ and Ni/Al₂O₃ catalysts. *Appl Catal B Environ* 2020;265:118538.
- [26] Setiabudi H.D, Chong C.C, Abed S.M, Teh L.P, Chin S.Y. Comparative study of Ni-Ce loading method: beneficial effect of ultrasonic-assisted impregnation method in CO₂ reforming of CH₄ over Ni-Ce/SBA-15. *J Environ Chem Eng* 2018;6:745–53.
- [27] Liu H, Zou X, Wang X, Lu X, Ding W. Effect of CeO₂ addition on Ni/Al₂O₃ catalysts for methanation of carbon dioxide with hydrogen. *J Nat Gas Chem* 2012;21:703–7.
- [28] Zhou L, Wang Q, Ma L, Chen J, Ma J, Zi Z. CeO₂ promoted mesoporous Ni/ γ -Al₂O₃ catalyst and its reaction conditions for CO₂ methanation. *Catal Lett* 2015;145:612–9.
- [29] Nie W, Zou X, Shang X, Wang X, Ding W, Lu X. CeO₂-assisted Ni nanocatalysts supported on mesoporous γ -Al₂O₃ for the production of synthetic natural gas. *Fuel* 2017;202:135–43.
- [30] Wu Y, Lin J, Ma G, Xu Y, Zhang J, et al. Ni nanocatalysts supported on mesoporous Al₂O₃-CeO₂ for CO₂ methanation at low temperature. *RSC Adv* 2020;10:2067–72.
- [31] Ding M, Tu J, Zhang Q, Wang M, Tsubaki N, et al. Enhancement of methanation of bio-syngas over CeO₂-modified Ni/Al₂O₃ catalysts. *Biomass Bioenergy* 2016;85:12–7.
- [32] Gac W, Zawadzki W, Rotko M, Słowik G, Greluk M. CO₂ methanation in the presence of Ce-promoted alumina supported nickel catalysts: H₂S deactivation studies. *Top Catal* 2019;62:524–34.
- [33] Kamonsuangkasem K, Therdthianwong S, Therdthianwong A, Thammajak N. Remarkable activity and stability of Ni catalyst supported on CeO₂-Al₂O₃ via CeAlO₃ perovskite towards glycerol steam reforming for hydrogen production. *Appl Catal B Environ* 2017;218:650–63.
- [34] Alarcón A, Guílera J, Díaz J.A, Andreu T. Optimization of nickel and ceria catalyst content for synthetic natural gas production through CO₂ methanation. *Fuel Process Technol* 2019;193:114–22.
- [35] Atzori L, Cutrufello M.G, Meloni D, Cannas C, Gazzoli D. Highly active NiO-CeO₂ catalysts for synthetic natural gas production by CO₂ methanation. *Catal Today* 2018;299:183–92.
- [36] Biset-Peiró M, Guílera J, Zhang T, Arbiolb J, Andreu T. On the role of ceria in Ni-Al₂O₃ catalyst for CO₂ plasma methanation. *Appl Catal, A* 2019;575:223–9.
- [37] De Piano G, Andrade Gamboa J.J, Condó A, Bengió S, Gennari F.C. Bimetallic Ni-Fe catalysts for methanation of CO₂: effect of the support nature and reducibility. *Appl Catal, A* 2022;634:118540.
- [38] Rouquerol R, Avnir D, Fairbridge C.W, Everett D.H, Haynes J.H, et al. Recommendations for the characterization of porous solids. *Pure Appl Chem* 1994;66(8):1739–58.
- [39] Ingram-Jones V, Slade R, Davies T, Southern J, Salvador S. Dehydroxylation sequences of gibbsite and boehmite: study of differences between soak and flash calcination and of particle-size effects. *J Mater Chem* 1996;6(1):73–9.
- [40] Boumaza A, Favaro L, Lédion J, Sattonnay G, Brubach J.B, et al. Transition alumina phases induced by heat treatment of boehmite: an X-ray diffraction and infrared spectroscopy study. *J Solid State Chem* 2009;182:1171–6.
- [41] Odaka A, Yamaguchi T, Fujita T, et al. Cation dopant effect on phase transformation and microstructural evolution in M²⁺-substituted γ -alumina powders. *J Mater Sci* 2008;43:2713–20.
- [42] Yang L, Pastor-Pérez L, Gu S, Sepúlveda-Escribano A, Reina T.R. Highly efficient Ni/CeO₂-Al₂O₃ catalysts for CO₂ upgrading via reverse water-gas shift: effect of selected transition metal promoters. *Appl Catal B Environ* 2018;232:464–71.
- [43] Pei-Pei L, Lang W.Z, Xia K, Luan L, Yan X, Guo Y.J. The promotion effects of Ni on the properties of Cr/Al catalysts for propane dehydrogenation reaction. *Appl Catal, A* 2016;522:172–9.
- [44] Li Y, Zhang B.C, Tang X.L, Xu Y.D, Shen W.J. Hydrogen production from methane decomposition over Ni/CeO₂ catalysts. *Catal Commun* 2006;7:380–6.
- [45] Maia T.A, Assaf E.M. Catalytic features of Ni supported on CeO₂-ZrO₂ solid solution in the steam reforming of glycerol for syngas production. *RSC Adv* 2014;4:31142–54.
- [46] Pan Q, Peng J, Sun T, Wang S, Wang S. Insight into the reaction route of CO₂ methanation: promotion effect of medium basic sites. *Catal Commun* 2014;45:74–8.
- [47] Schreiter N, Kirchner J, Kureti S. A DRIFTS and TPD study on the methanation of CO₂ on Ni/Al₂O₃ catalyst. *Catal Commun* 2020;140:105988.
- [48] Singha R.K, Shukla A, Yadav A, Sivakumar Konathala L.N, Bal R. Effect of metal-support interaction on activity and stability of Ni-CeO₂ catalyst for partial oxidation of methane. *Appl Catal B* 2017;202:473–88.
- [49] Shen L, Xu J, Zhu M, Han Y.-F. Essential role of the support for nickel-based CO₂ methanation catalysts. *ACS Catal* 2020;10:14581–91.
- [50] Agnelli M, Swaan H.M, Marquez-Alvarez C, Martín G.A, Mirodatos C. CO hydrogenation on a nickel catalyst: II. A mechanistic study by transient kinetics and infrared spectroscopy. *J Catal* 1998;175:117–28.
- [51] Yan Y, Dai Y, Yang Y, Lapkin A.A. Improved stability of Y₂O₃ supported Ni catalysts for CO₂ methanation by precursor-determined metal-support interaction. *Appl Catal B Environ* 2018;237:504–12.
- [52] Liu Y, Wu Y, Akhramberdinova Z, Chen X, Jiang G, Liu D. Dry reforming of shale gas and carbon dioxide with Ni-Ce-Al₂O₃ catalyst: syngas production enhanced over Ni-CeOx formation. *ChemCatChem* 2018;10:4689–98.
- [53] Monti D, Baiker A. Temperature-programmed reduction. Parametric sensitivity and estimation of kinetic parameters. *J Catal* 1983;83:323–35.
- [54] Li Y, Zhang Q, Chai E, Zhao G, Liu Y, Lu Y. Structured Ni-CeO₂-Al₂O₃/Ni-foam catalyst with enhanced heat transfer for substitute natural gas production by syngas methanation. *ChemCatChem* 2015;7:1427–31.
- [55] Champon I, Bengaouer A, Chaise A, Thomas S, Roger A.-C. Carbon dioxide methanation kinetic model on a commercial Ni/Al₂O₃ catalyst. *J CO₂ Util* 2019;34:256–65.
- [56] Iglesias I, Quindimil A, Mariño F, De-La-Torre U, González-Velasco J.R. Zr promotion effect in CO₂ methanation over ceria supported nickel catalysts. *Int J Hydrogen Energy* 2019;44(3):1710–9.
- [57] Bian Z, Chan Y.M, Yu Y, Kawi S. Morphology dependence of catalytic properties of Ni/CeO₂ for CO₂ methanation: a kinetic and mechanism study. *Catal Today* 2020;347:31–8.
- [58] Quindimil A, Onrubia-Calvo J.A, Davó-Quinónero A, Bermejo-López A, et al. Intrinsic kinetics of CO₂ methanation on low-loaded Ni/Al₂O₃ catalyst: mechanism, model discrimination and parameter estimation. *J CO₂ Util* 2022;57:101888.
- [59] Uttamaprakrom W, Reubroycharoen P, Charoensiritanasin P, Tatiyapantarak J, et al. Development of Ni-Ce/Al-MCM-41 catalysts prepared from natural kaolin for CO₂ methanation. *J Environ Chem Eng* 2021;9:106150.
- [60] Lin S, Hao Z, Shen J, Chang X, Huang S, et al. Enhancing the CO₂ methanation activity of Ni/CeO₂ via activation treatment-determined metal-support interaction. *J Energy Chem* 2021;59:334–42.
- [61] Miao B, Ma S.S.K, Wang X, Su H, Chan S.H. Catalysis mechanisms of CO₂ and CO methanation. *Catal Sci Technol* 2016;6:4048–58.
- [62] Shen L, Xu J, Zhu M, Han Y.-F. Essential role of the support for nickel-based CO₂ methanation catalysts. *ACS Catal* 2020;10:14581–91.