



Catalizadores NiO-modificados para la tecnología cíclica CO₂-SR: Efecto del metal alcalino en la captura y regeneración de CO₂

S. Essounani-Mérida¹, S. Molina-Ramírez¹, M. Cortés-Reyes¹,
C. Herrera¹, E. Finocchio², M.A. Larrubia¹, L.J. Alemany¹

¹ Departamento de Ingeniería Química, Facultad de Ciencias, Universidad de Málaga, Campus de Teatinos 29071, Málaga, Spain

² Dipartimento di Ingegneria Civile, Chimica e Ambientale, Università di Genova, Genova, Italia

sofiaess@uma.es; mavargas@uma.es

La tecnología cíclica catalítica de almacenamiento y regeneración de CO₂ con CH₄ (CO₂-SR) es una estrategia prometedora para la captura y conversión de CO₂ en H₂, utilizando catalizadores bifuncionales capaces de retener el CO₂ y promover su conversión mediante la reacción con CH₄. En este contexto, los catalizadores bifuncionales que combinan Ni, como metal activo para el reformado de CH₄ con metales alcalinos o alcalinotérreos, que favorecen la adsorción de CO₂, han mostrado un gran potencial [1]. En este trabajo se presentan los resultados obtenidos para los catalizadores NiBa y NiK, preparados por coprecipitación asistida por ultrasonidos con una relación atómica Ni:Me = 10:1 y con sílice coloidal como promotor del área superficial. Los catalizadores fueron calcinados a 800 °C en aire durante 4 horas y activados en una corriente de H₂ al 3% a 600 °C.

La difracción de rayos X (DRX) revela diferencias en la reducibilidad del NiO según el metal alcalino presente. Tras la activación en H₂, el NiBa exhibe una relación Ni⁰/NiO de 7,6, indicando una reducción más eficiente, mientras que el NiK, con una relación de 1,71, muestra una mayor estabilidad del NiO. Estos resultados sugieren que el Ba facilita la transformación de NiO a Ni metálico, mientras que el K estabiliza parcialmente el NiO, limitando su reducción. El análisis de la acidez mediante TPD-NH₃ para el NiBa y NiK revela diferencias en la cantidad, fuerza y uniformidad de los sitios ácidos. NiBa presenta una distribución multimodal, indicando diversos tipos de acidez, posiblemente por la formación de especies mixtas con Ba. En contraste, NiK exhibe una mayor concentración de sitios ácidos fuertes. En cuanto a la basicidad de los datos registrados por TPD-CO₂ muestran que NiBa y NiK exhiben diferencias en estos parámetros, con NiK mostrando mayor basicidad y capacidad de adsorción de CO₂, mientras que NiBa tiene una distribución más equilibrada de sitios ácidos y básicos, lo que influye en la eficiencia de la oxidación de CO.

El estudio de la movilidad de oxígeno y la capacidad de adsorción de CO a baja temperatura mediante FTIR mostraron diferencias importantes entre ambos catalizadores. Tras la adsorción de CO y el incremento progresivo de la temperatura, se observan dos bandas principales en los espectros: una localizada a 2170 cm⁻¹, atribuida a la adsorción de CO sobre los centros mayoritariamente metálicos y otra a 2350 cm⁻¹, asociada a la formación de CO₂ sobre sitios de Ni. La evolución de la intensidad relativa, como razón de áreas, de estas señales con la temperatura, representada por la relación CO/CO₂ se presenta en la Figura 1.

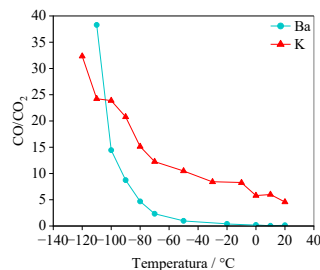


Figura 1. Evolución de la relación CO/CO₂ generado respecto a la temperatura después de la adsorción de CO a baja temperatura en FTIR *in situ* a 500°C para los catalizadores NiBa y NiK.

La incorporación de Ba mejora la transferencia de oxígeno y acelera la oxidación de CO, mientras que K estabiliza su adsorción, provocando una oxidación más gradual. Esto sugiere que la movilidad del oxígeno es clave en la conversión del CO adsorbido, impactando la eficiencia del proceso de regeneración del catalizador en CO₂-SR. Catalizadores con una combinación adecuada de acidez y basicidad presentan una mejor movilidad del oxígeno, lo que optimiza la oxidación de CO. El control de la movilidad del oxígeno mediante la modificación de la acidez y basicidad es fundamental para mejorar la eficiencia y estabilidad de los catalizadores NiO-modificados, lo que determina la eficiencia con la que el CO₂ retenido puede reaccionar con CH₄ en la etapa de regeneración y la combinación de sitios básicos, y actividad redox define la capacidad global del catalizador para capturar y convertir CO₂ de manera eficiente en el ciclo CO₂-SR.

Referencias

[1] S. Molina-Ramírez, M. Cortés, C. Herrera, M.A. Larrubia y L.J. Alemany, *Journal of CO₂ Utilization*, **40**, 101201 (2020).

Agradecimientos

Los autores agradecen el apoyo financiero al Ministerio de Ciencia, Innovación y Universidades a través del proyecto PID2021-124098OB-I00.