

19



OFICINA ESPAÑOLA DE
PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA



11 Número de publicación: **2 941 583**

21 Número de solicitud: 202131088

51 Int. Cl.:

B01J 23/02	(2006.01)	C10L 3/08	(2006.01)
B01J 23/38	(2006.01)	B01J 37/02	(2006.01)
B01J 23/74	(2006.01)	B01J 37/18	(2006.01)
B01J 23/10	(2006.01)		
B01J 21/06	(2006.01)		
B01J 20/04	(2006.01)		
C07C 1/04	(2006.01)		
C07C 1/12	(2006.01)		

12

PATENTE DE INVENCION CON EXAMEN

B2

22 Fecha de presentación:

22.11.2021

43 Fecha de publicación de la solicitud:

23.05.2023

Fecha de modificación de las reivindicaciones:

05.11.2024

Fecha de concesión:

20.11.2024

45 Fecha de publicación de la concesión:

27.11.2024

73 Titular/es:

**UNIVERSIDAD DEL PAÍS VASCO / EUSKAL
HERRIKO UNIBERTSITATEA (100.0%)
Barrio Sarriena, S/N
48940 Leioa (Bizkaia) ES**

72 Inventor/es:

**ONRUBIA CALVO, Jon Ander;
PEREDA AYO, Beñat;
GONZÁLEZ MARCOS, José Antonio y
GONZÁLEZ VELASCO, Juan Ramón**

74 Agente/Representante:

VALLEJO LÓPEZ, Juan Pedro

54 Título: **Catalizador para metanación de monóxido de carbono, dióxido de carbono o mezclas de ambos**

ES 2 941 583 B2

Aviso: Se puede realizar consulta prevista por el art. 41 LP 24/2015.
Dentro de los seis meses siguientes a la publicación de la concesión en el Boletín Oficial de la Propiedad Industrial cualquier persona podrá oponerse a la concesión. La oposición deberá dirigirse a la OEPM en escrito motivado y previo pago de la tasa correspondiente (art. 43 LP 24/2015).

19



OFICINA ESPAÑOLA DE
PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA



11 Número de publicación: **2 941 583**

21 Número de solicitud: 202131088

57 Resumen:

La presente invención se dirige a un catalizador para la metanación de monóxido de carbono, dióxido de carbono o mezclas de los mismos, que comprende un soporte que comprende al menos un óxido metálico; al menos un óxido metálico de un elemento A, donde el elemento A es un elemento lantánido, un elemento alcalino, un elemento alcalinotérreo o mezclas de los mismos; y nanopartículas de un elemento B, donde el elemento B es un metal noble, un metal de transición o mezclas de los mismos, donde dichas nanopartículas tienen un tamaño de entre 1 nm y 8 nm, y se encuentran distribuidas en la superficie del catalizador. La presente invención también se dirige al método de preparación del catalizador como se define anteriormente, al catalizador obtenible por dicho método y a un método de metanación de monóxido de carbono, dióxido de carbono o mezclas de los mismos, que comprende poner en contacto el catalizador como se define anteriormente con una corriente de flujo de monóxido de carbono, dióxido de carbono o mezclas de los mismos e hidrógeno a una temperatura de entre 200 y 600°C. Finalmente, la presente invención se dirige a un material de función dual para la adsorción y metanación de monóxido de carbono, dióxido de carbono o mezclas de los mismos provenientes de corrientes diluidas o concentradas que comprenden el catalizador como se define anteriormente, y al uso del catalizador como se define anteriormente en la adsorción y/o en la metanación de monóxido de carbono, dióxido de carbono o mezclas de los mismos.

ES 2 941 583 B2

Aviso: Se puede realizar consulta prevista por el art. 41 LP 24/2015.
Dentro de los seis meses siguientes a la publicación de la concesión en el Boletín Oficial de la Propiedad Industrial cualquier persona podrá oponerse a la concesión. La oposición deberá dirigirse a la OEPM en escrito motivado y previo pago de la tasa correspondiente (art. 43 LP 24/2015).

DESCRIPCIÓN

Catalizador para metanación de monóxido de carbono, dióxido de carbono o mezclas de ambos

5

CAMPO TÉCNICO

La presente invención está relacionada con el campo de catálisis, y en particular con el campo de los catalizadores para metanación de monóxido de carbono, dióxido de carbono o mezclas de ambos, su método de preparación y aplicación del mismo para la tecnología "Power-to-Gas".

10

ANTECEDENTES

El aumento de la demanda mundial de energía ha provocado un rápido crecimiento de la emisión de gases de efecto invernadero. En los últimos años, la mayor consciencia de la ciudadanía sobre los riesgos derivados del calentamiento global provocado por la emisión de gases de efecto invernadero, ha atraído una atención generalizada en los agentes sociales y la propia sociedad. El CO₂, uno de los principales componentes de los gases de efecto invernadero, contribuye en más del 60% al calentamiento global debido a sus enormes cantidades de emisiones, que superan los 30 Gt anuales durante la última década [J. Zhao et al., ACS Sustain. Chem. Eng., 2019, 17, 4831; J.M. Ketzer et al., Handbook of Climate Change Mitigation, Springer US, New York, NY, 2012, pp. 1405-1440]. Por lo tanto, la necesidad de mitigar las emisiones de CO₂ al medio ambiente ha impulsado procesos que operen en un ciclo de carbono neutral. En este sentido, la explotación del CO₂ como fuente de carbono ha recibido una atención considerable en los últimos años. Una de las alternativas más prometedoras para la valorización del CO₂ se basa en el concepto conocido como "Power-to-Gas" (PtG). En esta tecnología el CO₂ se hidrogena a metano a partir de H₂, obtenido por la hidrólisis del agua, utilizando la energía eléctrica excedentaria proveniente de fuentes renovables. Por lo tanto, contribuye a disminuir la huella de carbono y a mitigar la intermitencia de las energías renovables al mismo tiempo.

25

30

La reacción a través de la que el CO₂ se convierte a metano, es conocida como la reacción de Sabatier [P. Sabatier, Comptes Rendus, 1902, 134, 514] y se caracteriza por

35

ser fuertemente exotérmica y estar termodinámicamente favorecida a baja temperatura ($\Delta H^0 = -164 \text{ KJ mol}^{-1}$). Sin embargo, la reducción de los ocho electrones del CO_2 a CH_4 con hidrógeno tiene que superar una barrera cinética. Por ello, la conversión de CO_2 en CH_4 generalmente se acelera, a bajas temperaturas, mediante el uso de diferentes formulaciones catalíticas. La mayoría de los catalizadores se basan en níquel o rutenio como fases activas. El níquel tiene una buena relación coste/actividad, mientras que el rutenio, a pesar de su excelente actividad y selectividad hacia el metano, muestra un coste superior, lo que limita su aplicación generalizada [A. Quindimil et al., *Catal. Today*, 2020, 356, 419; A. Bermejo-López et al., *J. CO₂ Util.*, 2019, 34, 576]. La sencilla síntesis y el menor precio de los catalizadores a base de Ni, preparados por métodos de deposición (p. ej., infiltración de vapor e impregnación), ha impulsado que hayan sido los más ampliamente investigados en los últimos años [H. Arandiyán, Y et al., *ACS Appl. Mater. Interfaces*, 2018, 10, 16352]. Sin embargo, los métodos de preparación convencionales, a menudo conducen a una distribución del tamaño de partícula grande y heterogénea, lo que limita el control sobre la interacción entre las nanopartículas metálicas (NPs) y el soporte [L. Dai et al., *Rare Metals*, 2021, 40, 555]. Esto conlleva que los catalizadores a base de Ni se desactiven fácilmente por sinterización del metal a altas temperaturas. Además, estos catalizadores suelen tener una actividad catalítica limitada a bajas temperaturas. Ambas desventajas limitan su aplicación generalizada a escala industrial. Como consecuencia, el diseño de catalizadores a base de Ni con alta actividad a baja temperatura y buena estabilidad, es crucial para llevar a cabo la reacción de metanación de CO_2 a escala industrial de manera generalizada.

Investigadores de Daihatsu y Toyota propusieron por primera vez la exsolución de NPs de fase activa desde un huésped óxido, como puede ser una estructura tipo perovskita (ABO_3), con el objetivo de lograr una distribución homogénea de los centros activos y conseguir un mayor control de sus interacciones con el soporte [Y. Nishihata, *Nature*, 2002, 418, 164]. En su estudio, el paladio se movió de manera reversible dentro/fuera de la estructura perovskita $\text{LaFe}_{0.57}\text{Co}_{0.38}\text{Pd}_{0.05}\text{O}_3$ en presencia de atmósferas redox. Como consecuencia del pequeño tamaño de las NPs de Pd extraídas, esta formulación mantuvo una actividad como catalizador de tres vías ("Three-Way-Catalyst") similar a la mostrada por la formulación convencional $\text{Pd/CeO}_2\text{-Al}_2\text{O}_3$, a pesar de presentar una reducción de la proporción de metal noble del 70-90%. Gao et al. exploraron este concepto para controlar el tamaño y la distribución de las partículas de Ni en catalizadores de metanación de CO_2 [Gao et al., *J. Fuel Chem. Technol.*, 2009, 37, 573].

En su estudio, propusieron una perovskita de tipo LaNiO_3 como óxido huésped para llevar a cabo la ex-solución de NPs de Ni desde el seno de la estructura cristalina hasta el exterior. Sin embargo, aún existe un amplio margen de mejora en relación con la estabilidad y selectividad respecto a la de los sistemas descritos en el estado de la técnica. Además, su obtención por procedimientos de síntesis simples y económicos también es objeto de gran interés.

Estudios más recientes han ido modificando la perovskita LaNiO_3 ($\text{LaNi}_{0.08}\text{Al}_{0.92}\text{O}_3$, $\text{La}_{1-x}\text{Ca}_x\text{NiO}_3$ y $\text{LaNi}_{1-x}\text{Mo}_x\text{O}_3$) con el objetivo de mejorar las propiedades del catalizador [H. Arandiyán et al., *ACS Appl. Mater. Interfaces*, 2018, 10, 16352; J. Gao et al., *Fuel Chem. Technol.*, 2009, 37, 573; T. Maneerung et al., *J Hydrogen En.*, 2017, 42, 9840; E. Yang et al., 20th World Hydrogen Energy Conference, Proc. WHEC, 2014, 3, 1618; Lim HS et al., *Chem. Eng. J.*, 2021, 412:127557]. Sin embargo, las perovskitas másicas (sin soportar) exhibieron áreas superficiales bastante bajas, lo que limita la dispersión y la accesibilidad del Ni.

Para abordar la limitación antes mencionada, Wang et al., Li et al. y Zhang et al. distribuyeron perovskitas de tipo LaNiO_3 sobre soportes de sílice [X. Wang et al., *Sustainable Chem. Eng.*, 2019, 7, 14647; S. Li et al., *J. Hydrogen En.*, 2019, 44, 1597; T. Zhang et al., *Energy Technol.*, 2020, 8, 1901164; T. Zhang et al. *Int. J. Hydrogen Energy*, 2020; 45 (7): 4417]. Alternativamente, Li et al. soportaron esta formulación sobre ZrO ($\text{La}_{1-x}\text{Ce}_x\text{NiO}_3/\text{ZrO}_2$) [G. Li et al., *J. Energy Chem.*, 2020, 43, 155]. Los catalizadores obtenidos, tras la reducción de estos precursores catalíticos, mostraron mayor eficiencia en la metanación de CO_2 y resistencia a la sinterización que los catalizadores obtenidos a partir de las perovskitas másicas.

De manera paralela a la metanación de CO_2 en continuo sobre sistemas convencionales, recientemente, se ha publicado el uso de Materiales de Función Dual (DFM) para llevar a cabo la metanación de CO_2 a en corrientes diluidas sin necesidad de una etapa previa de secuestro y concentración [M. S. Duyar et al., *Appl. Catal. B: Environ.*, 2015, 168-169, 370; P. Melo Bravo et al., *Waste Disposal Sustain. Energy*, 2019, 1, 53; S. Wang et al., *J. CO₂ Util.*, 2018, 27, 390; A. Bermejo-López et al., *Appl. Catal. B: Environ.*, 2019, 256, 117845]. Habitualmente, los DFM contienen un metal alcalino o alcalinotérreo (CaO o Na_2CO_3), para la adsorción de CO_2 y un metal noble (Ru) o de transición (Ni) para promover la reacción de metanación. El primer estudio de aplicación de materiales de

doble función (DFMs) para la llevar a cabo la metanación de CO₂ proveniente de corrientes diluidas data de 2015, desde entonces, dado lo prometedor del proceso, el número de publicaciones relativas a la metanación en ciclos de adsorción e hidrogenación de CO₂, utilizando un DFM, ha crecido significativamente.

5

Sin embargo, existe aún la necesidad de desarrollar nuevos sistemas activos, selectivos y estables que permitan dar impulso a la aplicación industrial de las tecnologías "Power-to-Gas", como una forma eficiente para el almacenamiento de grandes cantidades de energía intermitente producida a partir de fuentes renovables durante largos períodos de tiempo.

10

BREVE DESCRIPCIÓN DE LA INVENCIÓN

Los autores de la presente invención han desarrollado un catalizador para la metanación de monóxido de carbono, dióxido de carbono o una mezcla de los mismos, mediante la reducción controlada y, como consecuencia, descomposición, de una perovskita ABO₃ soportada, de tal manera que el catalizador final comprende un soporte que comprende al menos un óxido metálico; al menos un óxido del elemento que conforma el catión A de la perovskita de partida; y nanopartículas del elemento que conforma el catión B de la perovskita de partida, de tamaño de entre 1 nm y 8 nm, en alta interacción con el resto de los elementos del catalizador final y homogéneamente distribuidos en el mismo.

15

20

Por ello, un primer aspecto de la presente invención está dirigido a un catalizador para la metanación de monóxido de carbono, dióxido de carbono o mezclas de los mismos, que comprende:

25

- un soporte que comprende al menos un óxido metálico;
- al menos un óxido de un elemento A, donde el elemento A es un elemento lantánido, un elemento alcalino, un elemento alcalinotérreo o mezclas de los mismos; y
- nanopartículas de un elemento B, donde el elemento B es un metal noble, un metal de transición o mezclas de los mismos, donde dichas nanopartículas tienen un tamaño de entre 1 nm y 8 nm, y se encuentran distribuidas en la superficie del catalizador.

30

El catalizador de la presente invención se prepara partiendo de una perovskita ABO₃ soportada, la cual presenta una alta distribución de sus partículas sobre el soporte, y la

35

cual, tras llevarse a cabo una reducción controlada de la misma, conducen a la obtención de partículas del elemento que conforma el catión B de la perovskita ABO_3 de partida, de tamaño nanométrico y que están homogéneamente distribuidas sobre el catalizador final. Estas características dan lugar a una reducción significativa del tamaño de la fase activa del catalizador y a una mejora de las interacciones de la misma con el soporte con respecto a los catalizadores convencionales, lo que se traduce en un efecto sinérgico diferente al observado para los catalizadores basados en la combinación directa de, por ejemplo, partículas de Ni o Ru sobre soportes de Al_2O_3 , La- Al_2O_3 , CeO_2 o CeO_2 -ZrO. Como consecuencia, el catalizador de la presente invención favorece la hidrogenación catalítica selectiva de monóxido de carbono, dióxido de carbono o una mezcla de los mismos a metano a temperaturas significativamente inferiores a los catalizadores convencionales (p.ej. Ni/ CeO_2 o Ni/ Al_2O_3) descritos en el estado de la técnica (éstos últimos alcanzan niveles de conversión similares a temperaturas de entre 15-100 °C superiores).

Además, la formulación del catalizador de la presente invención mejora la durabilidad del mismo y promueve una reducción significativa del contenido de la fase activa, y, por lo tanto, de la vida útil y coste del mismo, lo que favorece su aplicación industrial generalizada.

Un segundo aspecto de la presente invención está dirigido al método de preparación del catalizador para la metanación de monóxido de carbono, dióxido de carbono o una mezcla de los mismos, como se define anteriormente, que comprende las etapas de:

- a) preparar una solución acuosa de precursores metálicos de una perovskita ABO_3 y ácido cítrico, donde la relación molar del citrato con respecto a los precursores metálicos es de entre 0,7 y 1,5, y donde el pH de la solución acuosa se ajusta a un valor de entre 1 y 9;
- b) distribuir la solución acuosa resultante de la etapa (a) sobre un soporte por impregnación húmeda para obtener un gel precursor de la perovskita soportado;
- c) calcinar el gel resultante de la etapa (b) para obtener la perovskita soportada; y
- d) reducir la perovskita soportada resultante de la etapa (c) para dar lugar al catalizador final.

El método de preparación del catalizador de la presente invención permite obtener

perovskitas soportadas, precursoras del catalizador final, altamente dispersas sobre el soporte. La alta distribución obtenida promueve que, tras la reducción controlada de este material, se consiga la exsolución de partículas de tamaño nanométrico del elemento que conforma el catión B de la perovskita de partida ABO_3 , en alta interacción con el
 5 resto de los elementos del catalizador. Estas características dan lugar al efecto sinérgico mencionado anteriormente y a una actividad catalítica selectiva en la hidrogenación de monóxido de carbono, dióxido de carbono o mezcla de los mismos a temperaturas significativamente inferiores a los catalizadores convencionales.

10 Por ello, un tercer aspecto de la presente invención está dirigido a un catalizador para la metanación de monóxido de carbono, dióxido de carbono o mezcla de los mismos, obtenible mediante el método como se define anteriormente, que comprende:

- un soporte que comprende al menos un óxido metálico;
- 15 - al menos un óxido de un elemento que conforma el catión A de una perovskita de partida ABO_3 , donde dicho elemento es un elemento lantánido, un elemento alcalino, un elemento alcalinotérreo o mezclas de los mismos; y
- nanopartículas de un elemento que conforma el catión B de una perovskita de partida ABO_3 , donde dicho elemento es un metal noble, un metal de transición o mezclas
 20 de los mismos, donde dichas nanopartículas tienen un tamaño de entre 1 nm y 8 nm, y se encuentran distribuidas en la superficie del catalizador.

Así mismo, un cuarto aspecto de la presente invención está dirigido a un método de metanación de monóxido de carbono, dióxido de carbono o mezclas de los mismos, que
 25 comprende poner en contacto el catalizador como se define anteriormente con una corriente de flujo de monóxido de carbono, dióxido de carbono o mezclas de los mismos e hidrógeno a una temperatura entre 200 y 600 °C.

El catalizador de la presente invención permite además su fácil adaptación y aplicación
 30 como material de función dual para la adsorción y/o metanación de monóxido de carbono, dióxido de carbono o mezclas de los mismos, provenientes tanto de corrientes concentradas, como de corrientes diluidas, y, por lo tanto, sin necesidad de una etapa previa de secuestro, purificación y concentración. El catalizador de la presente invención ha mostrado elevada eficiencia, tanto en la adsorción de monóxido de carbono, dióxido
 35 de carbono o mezclas de los mismos como en la hidrogenación consecutiva a metano.

Por ello, un quinto aspecto de la presente invención está dirigido a un material de función dual para la adsorción y metanación de monóxido de carbono, dióxido de carbono o mezclas de los mismos provenientes de corrientes diluidas o concentradas que comprenden el catalizador como se define anteriormente.

5

Un aspecto final de la presente invención está dirigido al uso del catalizador como se define anteriormente, en la adsorción y/o en la metanación de monóxido de carbono, dióxido de carbono o mezclas de los mismos.

10 FIGURAS

Figura 1. Distribución espacial del La, Ni y Ce, junto con la distribución de tamaños de partícula de Ni para el catalizador obtenido tras la reducción del precursor 10% $\text{LaNiO}_3/\text{CeO}_2$.

15

Figura 2. Esquema de la reacción de metanación con el catalizador $\text{Ni-La}_2\text{O}_3/\text{CeO}_2$ sintentizado mediante reducción de una perovskita soportada $\text{LaNiO}_3/\text{CeO}_2$.

Figura 3. Distribución de especies de carbono a diferentes temperaturas para los catalizadores obtenidos tras la reducción de 10% $\text{LaNiO}_3/\text{CeO}_2$ y 30% $\text{LaNiO}_3/\text{La-Al}_2\text{O}_3$, LaNiO_3 y el catalizador convencional 8.5% Ni/CeO_2 , a modo de referencia. Relación $\text{H}_2/\text{CO}_2=4$, $P=1$ bar, velocidad espacial (GSHV)= 15.000 h^{-1}

20

Figura 4. Comparación directa de: a) la conversión de CO_2 y b) las selectividades hacia metano y monóxido de carbono del catalizador obtenido tras la reducción de 10% $\text{LaNiO}_3/\text{CeO}_2$ (10% LNO/ CeO_2) y el catalizador convencional (8.5% Ni/CeO_2).

25

Figura 5. Perfiles de concentración de CO_2 , CO , H_2O y CH_4 durante un ciclo de adsorción e hidrogenación de CO_2 a 400°C para el catalizador obtenido tras la reducción controlada de la formulación 10% $\text{LaNiO}_3/\text{CeO}_2$.

30

DESCRIPCIÓN DETALLADA DE LA INVENCION

A menos que se defina de otro modo, todos los términos técnicos y científicos usados en este documento tienen el mismo significado que el comúnmente entendido por un

35

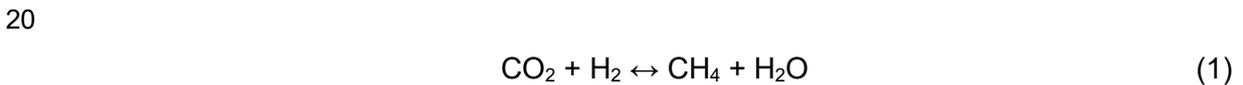
experto en la técnica a la que pertenece esta descripción.

Catalizador de la presente invención

5 Como se ha definido anteriormente, en un primer aspecto, la presente invención se refiere a un catalizador para la metanación de monóxido de carbono, dióxido de carbono o una mezcla de los mismos, que comprende:

- un soporte que comprende al menos un óxido metálico;
- 10 - al menos un óxido de un elemento A, donde el elemento A es un elemento lantánido, un elemento alcalino, un elemento alcalinotérreo o mezclas de los mismos; y
- nanopartículas de un elemento B, donde el elemento B es un metal noble, un metal de transición o mezclas de los mismos, donde dichas nanopartículas tienen un tamaño de entre 1 nm y 8 nm, y se encuentran distribuidas en la superficie del catalizador.

15 En el contexto de la presente invención, el término “metanación” se refiere a la hidrogenación de dióxido de carbono a metano, reacción conocida como la reacción de Sabatier (1), a partir de hidrógeno producido, preferiblemente con energía eléctrica excedentaria proveniente de fuentes renovables (“Power-to-Gas” (PtG)).



En el contexto de la presente invención, el término “metanación” abarca también la hidrogenación de monóxido de carbono. La reacción de metanación del dióxido de carbono es, además, producto de la combinación de la reacción conocida como “Water Gas Shift Inversa” (2) y la reacción de metanación del monóxido de carbono (3).

25



30 Por lo tanto, el catalizador de la presente invención es aplicable tanto para la metanación de monóxido como dióxido de carbono y a mezclas de los mismos.

Las principales fuentes de dióxido de carbono, monóxido de carbono y mezclas de los mismos son los procesos de combustión del carbón, petróleo y gas de centrales

35

eléctricas, automóviles e instalaciones industriales.

Como se ha definido anteriormente, el catalizador de la presente invención comprende un soporte que comprende al menos un óxido metálico.

5

En el contexto de la presente invención, el término “soporte” se refiere a un material, generalmente un sólido con alta superficie, sobre el que se fija la fase activa de un catalizador. El soporte empleado en el catalizador de la presente invención comprende al menos un óxido metálico, sobre el que se soporta la perovskita ABO_3 de partida, que posteriormente es reducida para obtener el catalizador final. Tras la reducción de dicha perovskita se obtiene un óxido del elemento que conforma el catión A de la perovskita de partida y nanopartículas del elemento que conforma el catión B de la perovskita de partida. Ambas especies cubren parcial o totalmente la superficie del soporte, y se encuentran en alta interacción con el mismo.

15

Soportes adecuados para el catalizador de la presente invención son soportes comerciales o soportes preparados mediante métodos conocidos en el campo de la técnica de la invención tales como calcinación de precursores, precipitación, etc. Un ejemplo no limitativo de lo anterior es un soporte ceria (CeO_2) obtenido mediante la calcinación directa del precursor $Ce(NO_3)_3 \cdot 6H_2O$.

20

Otros ejemplos no limitativos de soportes adecuados para el catalizador de la presente invención son soportes que comprenden óxidos de metales del grupo III, del grupo IV, lantánidos, tierras raras y óxidos mixtos de los mismos como, p.ej. $SiO_2-Al_2O_3$, zeolitas o CeO_2-ZrO_2 .

25

Los soportes que contienen alúmina pueden ser p.ej. de γ -alúmina, zeolitas o aluminosilicatos hidratados. Las zeolitas pueden ser zeolitas naturales o zeolitas sintéticas (Y, X, ZSM-5, etc.), con porosidad jerarquizada o con diferentes relaciones Si/Al. Además, los soportes que comprenden óxidos de metales del grupo III, del grupo IV, lantánidos o tierras raras se pueden modificar o pasivar con uno o más elementos, tales como La, Ti, Zr, Ce, etc., así como mezclas de dichos elementos.

30

A continuación, se muestra, como ejemplo no limitativo, la superficie específica (SBET), el volumen de poro (V_p) y el diámetro de poro (d_p) de 3 de soportes mesoporosos

35

adecuados para el catalizador de la presente invención. Estos son: γ -alúmina comercial, ceria obtenida por calcinación directa del precursor nitrato de cerio, y La-alúmina obtenida tras incorporar lantano por impregnación sobre γ -alúmina comercial.

Muestra	$S_{\text{BET}}, \text{m}^2 \text{g}^{-1}$	$V_p, \text{cm}^3 \text{g}^{-1}$	dp, nm
CeO ₂	78.3	0.16	6.85
Al ₂ O ₃	193	0.54	8.56
La-Al ₂ O ₃	179	0.48	8.26

5

En una realización particular, el al menos un óxido metálico del soporte se selecciona de γ -Al₂O₃, γ -Al₂O₃ pasivada con La, CeO₂ y CeO₂-ZrO₂.

En una realización particular, el soporte representa entre el 90% y el 50% en peso respecto al peso total del catalizador final.

10

Como se ha mencionado anteriormente, el catalizador de la presente invención comprende además al menos un óxido de un elemento A, donde el elemento A es un elemento lantánido, un elemento alcalino, un elemento alcalinotérreo o mezclas de los mismos. Este óxido es resultado de la reducción controlada de una perovskita ABO₃ de partida, donde A es el elemento que conforma el catión A de la perovskita de partida.

15

En el contexto de la presente invención, el término "elemento" se refiere a un elemento químico de la Tabla Periódica.

20

Ejemplos no limitativos de elementos de la Tabla Periódica que pueden conformar el catión A de la perovskita de partida y, por tanto, el elemento A del óxido del catalizador final son La, Ba, Ca, Sr, Na, K y Ce. Por tanto, ejemplos no limitativos de óxidos metálicos del elemento A adecuados para el catalizador de la presente invención son La₂O₃, BaO, CaO, SrO, Na₂O, K₂O, CeO y mezclas de los mismos.

25

El óxido del elemento A se encuentra homogéneamente distribuido sobre la superficie del soporte. En una realización particular, el óxido del elemento A representa entre el

2,8% y el 56% en peso respecto al peso total del catalizador.

El catalizador de la presente invención comprende además nanopartículas de un elemento B, donde el elemento B se encuentra preferentemente en estado de oxidación
5 cero y es un metal noble, un metal de transición o mezclas de los mismos. El elemento B se corresponde con el elemento que conforma el catión B de la perovskita ABO_3 de partida.

Ejemplos no limitativos de elementos de la Tabla Periódica que pueden conformar el
10 catión B de la perovskita de partida, y, por tanto, el elemento B de las nanopartículas del catalizador final son Cu, Co, Mn, Fe, Ni, Ru, Rh, Pt, Pd, Au, Ag, Al, Mo y mezclas de los mismos. Por tanto, ejemplos no limitativos de nanopartículas del elemento B son nanopartículas de Cu, Co, Mn, Fe, Ni, Ru, Rh, Pt, Pd, Au, Ag, Al, Mo y mezclas de los mismos, donde dichos elementos químicos se encuentran, esencialmente, en estado de
15 oxidación cero.

Las nanopartículas del elemento B tienen un tamaño de entre 1 nm y 8 nm, preferiblemente menor de 5 nm.

20 En el contexto de la presente invención, el término "tamaño" en relación con las nanopartículas del elemento B se refiere al diámetro medio de la partícula que se obtiene por las técnicas habituales en el campo técnico de la presente invención, y a través de las cuales se obtienen resultados similares. Ejemplos no limitativos de estas técnicas son la técnica de Microscopía Electrónica de Transmisión y Barrido (p.ej. Figura 1), a
25 partir de la cual se puede medir el tamaño de más de 100 partículas en las imágenes obtenidas y sobre las cuales se calcula el tamaño medio de partícula; la técnica de desorción de hidrógeno a temperatura programada, que permite determinar el hidrógeno desorbido, el cual permite determinar las nanopartículas superficiales, su dispersión y su tamaño medio; o la técnica de quimisorción de hidrógeno mediante las isothermas de
30 adsorción de hidrógeno.

Las nanopartículas del elemento B se obtienen tras la reducción controlada de una perovskita de partida (ABO_3). Las nanopartículas del elemento B se encuentran en alta interacción con el resto de los elementos del catalizador. Los autores de la presente
35 invención han observado que la exsolución de nanopartículas del elemento que

conforma el catión B de la perovskita de partida se traduce en un efecto sinérgico entre los componentes del catalizador, el cual es diferente al observado para los catalizadores basados en la combinación directa de, por ejemplo, Ni o Ru como fase activa y Al_2O_3 , La- Al_2O_3 , CeO_2 o CeO_2 -ZrO como soporte. Como consecuencia, los catalizadores proporcionados por la presente invención favorecen la hidrogenación catalítica selectiva de dióxido de carbono, monóxido de carbono y mezclas de los mismos a metano a temperaturas significativamente inferiores a los catalizadores convencionales. Sin estar ligado a ninguna teoría en particular, se cree que este efecto sinérgico se debe a una óptima interacción de la fase activa (nanopartículas extraídas a partir del catión B de la perovskita de partida) con el resto de los componentes del catalizador (óxido extraído a partir del catión A de la perovskita de partida y el soporte), lo que conlleva a una mejora significativa de la estabilidad y durabilidad del catalizador de la presente invención con respecto a los catalizadores convencionales. Además, el catalizador de la presente invención permite una reducción significativa del contenido de la fase activa (elemento B que conforma el catión B de la perovskita de partida, como, por ejemplo, Ni y/o Ru) con respecto a los catalizadores convencionales (combinación directa de fase activa y soporte) y, por lo tanto, del coste, lo que mejora su aplicación industrial generalizada.

En una realización preferida, el catalizador de la presente invención comprende entre 1.2 y 24% en peso, con respecto al peso total del catalizador, de nanopartículas del elemento B, distribuidas uniformemente sobre la superficie del catalizador.

Método de preparación del catalizador

En un segundo aspecto, la presente invención está dirigida al método de preparación del catalizador como se define anteriormente, que comprende las etapas de:

- a) preparar una solución acuosa de precursores metálicos de una perovskita ABO_3 y ácido cítrico, donde la relación molar del citrato con respecto a los precursores metálicos es de entre 0,7 y 1,5, y donde el pH de la solución acuosa se ajusta a un valor de entre 1 y 9;
- b) distribuir la solución acuosa resultante de la etapa (a) sobre un soporte por impregnación húmeda para obtener un gel precursor de una perovskita soportado;
- c) calcinar el gel resultante de la etapa (b) para obtener la perovskita soportada; y
- d) reducir la perovskita soportada resultante de la etapa (c) para dar lugar al

catalizador final.

El método de preparación del catalizador de la presente invención consiste en la combinación del método sol-gel del ácido cítrico y el método de impregnación húmeda.

5 Mediante la combinación de ambos métodos (en las etapas (a)-(c) del método de la presente invención) se conforma la perovskita ABO_3 sobre el soporte seleccionado. Una vez conformada la perovskita, se lleva a cabo una reducción controlada de la misma (etapa (d) del método de la presente invención) para la obtención del catalizador final. Como consecuencia dicho proceso de reducción, la estructura de la perovskita ABO_3
10 obtenida en la etapa (c) se destruye mediante la extracción por exsolución del elemento que conforma el catión B de la misma. Además, mediante dicha exsolución controlada, se consigue controlar el tamaño de las partículas de la fase activa. Al final del método de la presente invención, se obtiene un catalizador que comprende al menos un óxido del elemento que conforma el catión A de la perovskita de partida homogéneamente
15 distribuido sobre el soporte; y nanopartículas del elemento que conforma el catión B de la perovskita de partida, de tamaño más pequeño que en los catalizadores convencionales y con alta dispersión en la superficie del catalizador. Además, ambos elementos A y B se encuentran en alta interacción entre sí y con el soporte, en el catalizador final.

20

En particular, la etapa (a) del método de preparación del catalizador de la presente invención comprende preparar una solución acuosa de precursores metálicos de una perovskita ABO_3 y ácido cítrico, donde la relación molar del citrato con respecto a los precursores metálicos es de entre 0,7 y 1,5, y donde el pH de la solución acuosa se
25 ajusta a un valor de entre 1 y 9.

En el contexto de la presente invención, el método del ácido cítrico (también denominado método sol-gel de ácido cítrico o método sol-gel de citrato; Baythoun, M.S.G., Sale, F.R. Production of strontium-substituted lanthanum manganite perovskite powder by the
30 amorphous citrate process. J Mater Sci 17, 2757–2769 (1982)) se refiere al método que se utiliza normalmente para la síntesis de óxidos metálicos binarios, ternarios y cuaternarios en formas cristalinas y amorfas. Este método consiste en usar el ácido cítrico u otros ácidos carboxílicos similares como agente complejante que se mezcla con un precursor de los cationes metálicos del óxido metálico (en el caso de perovskita ABO_3
35 son precursores de los cationes metálicos A y B). En la presente invención, dicha mezcla

se somete a calcinación controlada, en flujo de 5% O₂/He, a alta temperatura (600-1200 °C), para purgar los gases liberados durante la calcinación, evitar la formación de puntos calientes durante la calcinación que conlleven la aglomeración de la perovskita y llevar a cabo el proceso de autocombustión de forma progresiva, reduciendo el contenido de O₂ con respecto al del aire.

En el contexto de la presente invención, el término “perovskita” se refiere a cualquier material que tenga el mismo tipo de estructura cristalina que el titanato de calcio (CaTiO₃), conocida como estructura de perovskita, o $X^{II}A^{2+}VI B^{4+}X^{2-}_3$ donde X es oxígeno (perovskita de óxidos), el cual está dispuesto en los centros de las caras. La fórmula química general de los compuestos de perovskita empleados en la presente invención es ABO₃, donde A y B son cationes de tamaños diferentes y O es anión de oxígeno unido a ambos. Los átomos A son más grandes que los átomos B. Normalmente los cationes A y B van a tener un estado de oxidación +3/+4 en la perovskita, aunque no sea el estado de oxidación más habitual del elemento en cuestión.

Ejemplos no limitativos de precursores metálicos de la perovskita ABO₃ adecuados para la etapa (a) del método como se define anteriormente son nitratos metálicos, cloruros metálicos, acetatos metálicos y mezclas de los mismos de los elementos A y B de la perovskita ABO₃ a obtener. En una realización preferida, el precursor de la perovskita es un nitrato metálico o una mezcla de varios.

El catión A comprende un elemento lantánido, un elemento alcalino, un elemento alcalinotérreo o mezclas de los mismos. Ejemplos no limitativos de cationes A adecuados para la presente invención son cationes de La³⁺, Ba²⁺, Ca²⁺, Sr²⁺, Na⁺, K⁺ y Ce^{3/4+}.

El catión B comprende un metal noble, un metal de transición o mezclas de los mismos. Ejemplos no limitativos de cationes B adecuados para la presente invención son cationes de metales nobles y metales de transición, tales como, cationes de Cu²⁺, Co³⁺, Mn^{3/4+}, Fe³⁺, Ni³⁺, Ru⁴⁺, Rh³⁺, Pt⁴⁺, Pd²⁺, Au³⁺, Ag⁺, Al³⁺ y Mo⁶⁺.

Por tanto, ejemplos no limitativos de precursores metálicos adecuados para la etapa (a) del método son La(NO₃)₂ y Ni(NO₃)₂.

Los autores de la presente invención han observado que el control de la relación molar

del ácido cítrico respecto a los precursores metálicos (catión metálico) entre 0,7 y 1,5 en la etapa (a) favorece una distribución más homogénea de los diferentes elementos de la perovskita, mejora su porosidad y reduce el tamaño de cristal de la misma, lo que mejora las propiedades físicas y estructurales de la perovskita. Finalmente, esto contribuye a reducir el tamaño de las nanopartículas exsueitas de la perovskita, que se obtienen en la etapa (d) del método de la presente invención.

En una realización preferida, la relación molar del anión citrato con respecto a los cationes metálicos en la etapa (a) es de 1,1.

Los autores de la presente invención han observado también que el ajuste del pH de la solución acuosa de la etapa (a) entre 1 y 9 favorece una distribución más homogénea de los diferentes componentes de la perovskita y una mayor estabilidad de la perovskita, evitando la formación de impurezas.

En otra realización preferida, el pH de la etapa (a) se ajusta a un valor de entre 5 y 9. El pH de la etapa (a) se puede ajustar añadiendo una solución amoniacal (base fuerte), gota a gota.

Un ejemplo de realización de la etapa (a) del método de la invención es disolver cantidades estequiométricas de diferentes precursores de cationes metálicos A (por ejemplo, cationes de La, con diferente grado de sustitución por cationes de Ce, Ca, Na, Ba y/o K) y de cationes metálicos B (cationes de Ni con diferente grado de sustitución por cationes de Ru, Co, Fe y/o Mn), de la perovskita ABO_3 que se desea obtener, en forma de nitratos metálicos, en agua destilada con agitación vigorosa. Posteriormente, se añade ácido cítrico como agente complejante con una relación molar de citrato con respecto a los nitratos metálicos totales de en torno a 1 y el valor de pH se ajusta con una disolución amoniacal a valores entre 1 y 9.

La etapa (b) del método de preparación del catalizador de la presente invención comprende distribuir la solución acuosa resultante de la etapa (a) sobre un soporte de alta superficie por impregnación húmeda para obtener un gel precursor de una perovskita uniformemente distribuido sobre el soporte.

En el contexto de la presente invención, el método de impregnación húmeda se refiere

al método que se utiliza habitualmente para añadir la fase activa a la superficie de un soporte en la preparación de catalizadores heterogéneos [Geus, J.W. and van Dillen, A.J. (1999). Preparation of Supported Catalysts by Deposition-Precipitation. In Preparation of Solid Catalysts (eds G. Ertl, H. Knözinger and J. Weitkamp)]. Los
5 precursores se incorporan al soporte por precipitación o cristalización sobre él, a partir de una disolución de la sal metálica, normalmente acuosa, evaporando a sequedad el disolvente.

En una realización particular, el gel precursor de la perovskita soportado resultante de la
10 etapa (b) se seca a una temperatura entre 80 °C y 150 °C, preferiblemente entre 80 °C y 140 °C, aún más preferiblemente a 120 °C. El secado de la etapa (b) se debe realizar durante un periodo de tiempo que asegure la pérdida de agua superficial y combinada, esto es, preferiblemente durante al menos 6 horas, más preferiblemente entre 6 y 12 horas.

15 Un ejemplo de realización de la etapa (b) del método de la invención comprende que la solución acuosa resultante de la etapa (a) se impregna sobre un soporte (por ejemplo, de ceria) y se evapora lentamente hasta obtener un gel precursor homogéneamente distribuido sobre el soporte. El gel obtenido se seca a 120 °C durante 12 h. Se preparan
20 cargas nominales de precursor de perovskita de entre 10% y 50% en peso respecto al peso del soporte.

Posteriormente, en la etapa (c) del método de la presente invención, el gel resultante de la etapa (b) se calcina para obtener la perovskita soportada.

25 Como se ha definido anteriormente, la fórmula química general de la perovskita obtenida en el método de la presente invención es ABO_3 . En una realización particular, la perovskita obtenida en el método de la presente invención, está representada por la fórmula $A_{1-x}A'_xB_{1-y}B'_yO_3$, donde:

- 30
- A es La^{3+} ,
 - A' es un catión de un elemento lantánido, un elemento alcalino, un elemento alcalinotérreo o mezclas de los mismos, preferiblemente se selecciona de Ce^{3+} , Ca^{2+} , Ba^{2+} , Na^+ y K^+ ,
 - 35 - B es Ni^{3+} ,

- B' es un catión de un metal noble, un metal de transición o mezclas de los mismos, preferiblemente se selecciona de Ru^{4+} , Fe^{3+} , Co^{3+} y $Mn^{3/4+}$,
- x es entre 0 y 0,5, e
- y es entre 0 y 0,5.

5

En una realización particular, la perovskita soportada representa entre el 10% y el 50% en peso con respecto al peso total del material obtenido en la etapa (c).

En una realización preferida, la calcinación de la etapa (c) se realiza a una temperatura de entre 600 °C y 1200 °C, preferiblemente a 600 °C. La calcinación de la etapa (c) se debe realizar preferiblemente durante un periodo de tiempo de al menos 4 horas.

10

En otra realización preferida, la calcinación de la etapa (c) se realiza bajo condiciones de flujo, por ejemplo, con un flujo de O_2/He .

15

En un ejemplo de realización de la etapa (c), el gel resultante de la etapa (b) se calcina a una temperatura entre 600 °C y 700 °C durante 4 h bajo un flujo de 5% O_2/He para obtener la perovskita soportada.

La perovskita soportada que se obtiene en la etapa (c) del método de la presente invención, presenta tamaños de partícula de entre 20 nm y 50 nm.

20

El método de preparación del catalizador de la presente invención comprende además una etapa (d) de reducir la perovskita soportada resultante de la etapa (c) para dar lugar al catalizador final.

25

Como consecuencia del proceso de reducción de la etapa (d) del método de la presente invención, la estructura de la perovskita ABO_3 obtenida en la etapa (c) se destruye mediante la extracción por exsolución del elemento que conforma el catión B de la misma. Mediante dicha exsolución, se consigue controlar el tamaño de las partículas de la fase activa (elemento B que corresponde al elemento que conforma el catión B de la perovskita de partida).

30

Al final del método de la presente invención, se obtiene un catalizador que comprende al menos un óxido del elemento que conforma el catión A de la perovskita de partida, el

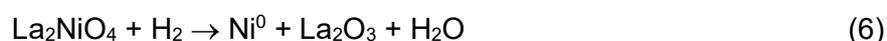
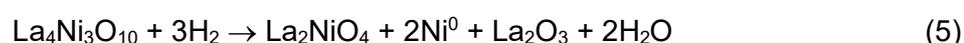
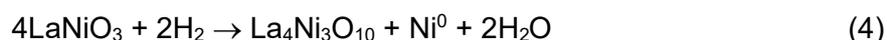
35

cual está homogéneamente distribuido sobre el soporte; y nanopartículas, esencialmente, en estado de oxidación cero del elemento que conforma el catión B de la perovskita de partida, de tamaño más pequeño que en los catalizadores convencionales (entre 1 y 8 nm), y con alta dispersión en la superficie del catalizador.

5

En un ejemplo de realización de la presente invención, durante la etapa (d) de reducción de la perovskita soportada $\text{LaNiO}_3/\text{CeO}_2$ donde la perovskita LaNiO_3 representa el 30% en peso del peso total de la perovskita soportada, el óxido tipo perovskita se va reduciendo progresivamente. Como consecuencia, el Ni se va extrayendo de manera controlada del “huésped” perovskita, lo que favorece la conformación de nanopartículas de Ni de tamaño mucho más reducido y una distribución más homogénea que en los catalizadores convencionales preparados por deposición directa del Ni sobre un soporte CeO_2 (ceria). Además, el Ni va pasando progresivamente de un estado de oxidación de +3 (en la perovskita) a 0 (como nanopartículas), tal como se muestra en las siguientes reacciones:

15



20 Cuando finaliza la etapa (d) de reducción, la perovskita de partida se destruye totalmente, obteniéndose las nanopartículas de Ni^0 y La_2O_3 , extraídas ambas especies de la misma. Dado que la reducción se lleva a cabo en unas condiciones controladas, el Ni se extrae de manera progresiva de la perovskita, lo que permite controlar su tamaño y favorecer una distribución homogénea del mismo. Además, al formar parte de la estructura de la perovskita de partida, junto con La, permite que ambas especies (Ni^0 y La_2O_3) se encuentren en alta interacción entre sí y con el soporte ceria en el catalizador final. Esto conlleva un efecto sinérgico diferente al observado para los catalizadores basados en la combinación directa de, por ejemplo, partículas de Ni sobre soportes de CeO_2 .

30 En una realización particular, la reducción de la etapa (d) del método de la presente invención se realiza con una corriente de flujo reductor, más particularmente con una corriente de flujo de H_2/He , H_2/Ar o H_2/N_2 , donde la relación H_2 :gas inerte puede estar comprendida entre 10:1 y 100:1

La selección de la temperatura a la que se realiza la etapa (d) de reducción depende del tipo de soporte empleado, de tal manera que sea lo suficientemente alta para conllevar la exsolución completa de los elementos de la perovskita, pero sin que sea excesivamente alta para evitar su sinterización.

5

Ejemplos no limitativos de temperaturas empleadas en la etapa (d) del método de la presente invención son 550 °C para los catalizadores soportados sobre las ceria y 800 °C para los catalizadores soportados sobre alúmina y La-alúmina.

10 En una realización particular, la reducción de la etapa (d) del método de la presente invención se realiza a una temperatura de entre 500 °C y 900 °C.

En un ejemplo de realización de la etapa (d), la perovskita soportada resultante de la etapa (c) se somete a un protocolo de reducción controlada con corriente de flujo de 20% H₂/He a una temperatura entre 500 °C y 650 °C durante 2 h para dar lugar a la obtención del catalizador final.

15

El catalizador final resultante de la etapa (d) es un sólido con una alta área superficial (p.ej.: entre 25 y 60 m²/g para catalizadores con soporte de ceria, > 100 m²/g para catalizadores con soporte de alúmina, e incluso superiores para catalizadores con soporte de zeolitas), con una alta distribución de sus componentes (óxido del elemento A y nanopartículas del elemento B) sobre el soporte.

20

El catalizador final resultante de la etapa (d) comprende entre 2.5% e 27% del peso total de catalizador de nanopartículas del elemento B de la perovskita, uniformemente distribuidas sobre la superficie del catalizador.

25

Los autores de la presente invención han observado un efecto sinérgico entre los componentes del catalizador final, lo que favorece una actividad catalítica selectiva en la hidrogenación de monóxido de carbono, dióxido de carbono o mezcla de los mismos a temperaturas significativamente inferiores a los catalizadores convencionales, así como una estabilidad y, por lo tanto, durabilidad mejoradas. Sin estar ligado a ninguna teoría en particular, se cree que este efecto sinérgico y la alta proximidad de los centros activos del catalizador promueven la adsorción de CO₂, la disociación de H₂ y la reducción del CO₂ adsorbido a metano. Además, la alta interacción de los diferentes componentes del

35

catalizador mejor la estabilidad de las nanopartículas de B con respecto a los catalizadores convencionales, mejorando significativamente la durabilidad del catalizador, lo cual es muy deseable para su aplicación a nivel industrial.

- 5 Por ello, un tercer aspecto de la presente invención está dirigido a un catalizador para la metanación de monóxido de carbono, dióxido de carbono o mezcla de los mismos obtenible mediante el método como se define anteriormente.

10 El catalizador para la metanación de monóxido de carbono, dióxido de carbono o mezcla de los mismos obtenible mediante el método como se define anteriormente, comprende:

- un soporte que comprende al menos un óxido metálico;
- al menos un óxido de un elemento que conforma el catión A de una perovskita de partida ABO_3 , donde dicho elemento es un elemento lantánido, un elemento alcalino, un elemento alcalinotérreo o mezclas de los mismos; y
- 15 - nanopartículas de un elemento que conforma el catión B de una perovskita de partida ABO_3 , donde dicho elemento es un metal noble, un metal de transición o mezclas de los mismos, donde dichas nanopartículas tienen un tamaño de entre 1 nm y 8 nm, y se encuentran distribuidas en la superficie del catalizador.

20

Aplicaciones del elemento catalizador de la presente invención

El catalizador de la presente invención presenta un gran potencial en la metanación de monóxido de carbono, dióxido de carbono o mezclas de los mismos.

25

Por ello, un cuarto aspecto de la presente invención está dirigido a un método de metanación de monóxido de carbono, dióxido de carbono o mezclas de los mismos proveniente de fuentes muy variadas que comprende poner en contacto el catalizador como se define anteriormente con una corriente de flujo de monóxido de carbono, dióxido de carbono o mezclas de los mismos e hidrógeno a una temperatura entre 200 y 600 °C.

30

El método de metanación de la presente invención se puede realizar tanto en continuo como en discontinuo, por ejemplo, en un reactor de lecho fijo o varios reactores de lecho fijo conectados en paralelo en los que se coloca el catalizador de la presente invención.

35

En una realización particular, el método de metanación de la presente invención se lleva a cabo con una relación molar de H₂ respecto a CO₂ (o CO o mezcla de los mismos) de $\geq 4:1$.

- 5 En otra realización particular, el método de metanación de la presente invención se lleva a cabo a una temperatura entre 200 °C y 600 °C, preferiblemente entre 300 °C y 350 °C.

En otra realización particular, el método de metanación de la presente invención se lleva a cabo a una presión entre 1 atm y 50 atm.

10

En otra realización particular, el método de metanación de la presente invención se lleva a cabo a una velocidad espacial (GSHV) entre 10.000 h⁻¹ y 100.000 h⁻¹.

15 Las concentraciones de CH₄ y CO se miden a la salida del reactor con un cromatógrafo de gases. Los autores de la presente invención han observado que el catalizador de la presente invención alcanza una conversión de entre 1% y 80% del CO₂. Además, han observado que la selectividad hacia metano se mantuvo en torno al 100% en todo el rango de temperatura y la pérdida de la actividad fue menor al 5% tras 72 horas de reacción.

20

El catalizador de la presente invención puede emplearse en la conversión de CO₂ (o CO o mezclas de los mismos) a metano tanto en condiciones de operación en continuo (corrientes concentradas) o en discontinuo (corrientes diluidas) mediante ciclos de captura (adsorción de CO₂) y metanación (hidrogenación), es decir, operando como un material de función dual (en inglés "dual function material" o "DFM").

25

Por ello, otro aspecto de la presente invención está dirigido a un material de función dual para la adsorción y metanación de monóxido de carbono, dióxido de carbono o mezclas de los mismos, provenientes de corrientes diluidas o concentradas, que comprenden el catalizador como se ha definido anteriormente. Estos materiales permiten llevar a cabo la metanación de CO₂, proveniente de corrientes de diferente naturaleza, sin la necesidad de una etapa previa de secuestro, purificación y concentración.

30

Los materiales de función dual operan de tal manera que las condiciones de funcionamiento se modifican a intervalos regulares para cambiar entre los modos de

35

captura (adsorción) y metanación (hidrogenación). Durante la etapa de adsorción, se aplica una corriente de gas que contiene CO₂ (o CO o mezclas de los mismos) en el reactor y el CO₂ (o CO o una mezcla de los mismos) se almacena como carbonatos en los sitios básicos proporcionados por el catalizador (normalmente, metales alcalinos o

5 alcalinotérreos). Cuando el catalizador está saturado con CO₂ (o CO o una mezcla de los mismos) se aplica una corriente de hidrógeno para promover la descomposición de los carbonatos y su posterior hidrogenación a CH₄ la fase activa del catalizador.

Por ello, un aspecto final de la presente invención está dirigido al uso del catalizador

10 como se ha definido anteriormente en la adsorción y/o metanación de monóxido de carbono, dióxido de carbono o mezclas de los mismos.

EJEMPLOS

15 **Ejemplo 1 – Preparación del catalizador Ni-La₂O₃/CeO₂ a partir de una perovskita soportada de partida con carga nominal del 10%.**

En primer lugar, el soporte ceria se obtuvo mediante la calcinación directa del precursor Ce(NO₃)₃ · 6H₂O (Sigma Aldrich, 99,9%). Una vez obtenido el soporte CeO₂, se

20 disolvieron cantidades estequiométricas de La(NO₃)₂ · 6H₂O (Merck, 99,0%) y Ni(NO₃)₂ · 6H₂O (VWR, 99,9%) en agua destilada con agitación vigorosa, 1,76 y 1,18 g, respectivamente. Posteriormente, se añadió ácido cítrico (C₆H₈O₇ · H₂O, Sigma Aldrich, 99%) como agente complejante con una relación molar de citrato con respecto a los

25 nitratos metálicos de 1,1 (1,72 g) y el valor de pH se ajustó con una disolución amoniacal (25% como NH₃, Panreac) a un valor de 7. La solución resultante se añadió al soporte de ceria (9 g) dentro de un rotavapor (a vacío y 35 °C), donde se llevó a cabo la evaporación controlada de la disolución hasta obtener un gel precursor homogéneamente distribuido sobre el soporte de ceria. El gel obtenido se secó a 120 °C

30 durante 12 h. La conformación de la perovskita sobre la CeO₂ se consiguió por calcinación de la muestra 600 °C durante 4 h bajo un flujo de 5% O₂/He en un horno tubular horizontal. Se preparó una formulación con un contenido nominal en perovskita del 10% en peso sobre CeO₂. Para la obtención final del catalizador, el precursor catalítico se sometió a un protocolo de reducción controlada en 20% H₂/He a 550 °C durante 2 h. Como consecuencia de este proceso, la perovskita LaNiO₃ se redujo

35 progresivamente conllevando la exsolución de nanopartículas de Ni de tamaño

nanométrico (1-5 nm, **Figura 1**) en contacto íntimo con el soporte y el La_2O_3 . De este modo, tras esta etapa se obtuvo un catalizador del tipo $\text{Ni-La}_2\text{O}_3/\text{CeO}_2$ (**Figura 2**).

La distribución de las diferentes fases presentes en la muestra se analiza mediante
5 microscopía electrónica de transmisión de barrido (STEM) junto con espectroscopía
dispersiva de energía de rayos X (EDS). La Figura 1 incluye las imágenes STEM y el
correspondiente mapeo elemental EDS de Ni, La y Ce para muestra de 10% de
 $\text{LaNiO}_3/\text{CeO}_2$, después de someterlas a reducción controlada y reacción de metanación
de CO_2 . Además, se incluyen los histogramas obtenidos para la distribución del tamaño
10 de partícula de Ni. Como tendencia general, los elementos Ce y La coexisten con una
distribución homogénea en todas las áreas analizadas. Las nanopartículas de Ni de
pequeño tamaño, obtenidas después de la reducción y destrucción de LaNiO_3 , se
encuentran uniformemente distribuidas en su superficie y presentan un tamaño
homogéneo. De acuerdo con el tamaño de Ni estimado por experimentos de H_2 -TPD y
15 XRD, el tamaño promedio de las nanopartículas es de Ni (2.5 nm). Estos resultados
sugieren que el reducido tamaño de partícula (20-30 nm), observado para el precursor
10% $\text{LaNiO}_3/\text{CeO}_2$, favorece la formación de catalizadores $\text{Ni-La}_2\text{O}_3/\text{CeO}_2$ con
nanopartículas de Ni altamente dispersas en estrecho contacto con las fases La_2O_3 y
 CeO_2 , tras la reducción controlada del precursor. La formación de estas fases
20 intermedias (Ni-CeO_2 y $\text{Ni-La}_2\text{O}_3$) contribuye a prevenir la aglomeración térmica de las
nanopartículas de Ni durante la calcinación y la reacción de metanación.

Ejemplo 2 – Preparación del catalizador $\text{Ni-La}_2\text{O}_3/\text{La-Al}_2\text{O}_3$ a partir de una perovskita soportada de partida con carga nominal del 30%.

25 En primer lugar, el soporte 5% $\text{La-Al}_2\text{O}_3$ se obtuvo mediante la impregnación de $\text{La}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ (Merck, 99,0%) sobre $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$. A continuación, se disolvieron cantidades estequiométricas de $\text{La}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ (Merck, 99,0%) y $\text{Ni}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ (VWR, 99,9%) en agua destilada con agitación vigorosa, 5,29 y 3,55 g, respectivamente.
30 Posteriormente, se añadió ácido cítrico ($\text{C}_6\text{H}_8\text{O}_7 \cdot \text{H}_2\text{O}$, Sigma Aldrich, 99%) como agente complejante con una relación molar de citrato con respecto a los nitratos metálicos de 1,1 (5,16 g) y el valor de pH se ajustó con una disolución amoniacal (25% como NH_3 , Panreac) a un valor de 7. La solución resultante se impregnó sobre el soporte 5% $\text{La-Al}_2\text{O}_3$ (7 g) dentro de un rotavapor (vacío y 35°C), donde se llevó a cabo la evaporación
35 controlada de la disolución hasta obtener un gel precursor homogéneamente distribuido

sobre el soporte. El gel obtenido se secó a 120 °C durante 12 h y la muestra resultante se calcinó a 600 °C durante 4 h bajo un flujo de 5% O₂/He para la conformación de la perovskita soportada sobre 5% La-Al₂O₃. El catalizador final se obtuvo sometiendo al precursor catalítico a un protocolo de reducción controlada en 20% H₂/He a 800 °C durante 2 h. Como consecuencia de este proceso, la perovskita LaNiO₃ se redujo progresivamente conllevando la exsolución de nanopartículas de Ni de tamaño nanométrico (3-8 nm) en contacto íntimo con el soporte y el La₂O₃. De este modo, tras esta etapa se obtiene un catalizador del tipo Ni-La₂O₃/ La-Al₂O₃.

10 **Ejemplo 3 – Reacción de metanación**

Se realizaron reacciones de metanación de CO₂ y CO en un reactor de lecho fijo de flujo descendente ($D_{in} = 9$ mm) a presión atmosférica (1 atm). Para ello, se mezclaron 0,5 g ($d_p = 0,3-0,5$ mm) del catalizador con partículas de cuarzo (0,5-0,8 mm) hasta un volumen total de 1 cm³. Se llevó a cabo la reacción de metanación de CO₂ y CO en una mezcla de H₂/CO₂/He con una relación molar 4:1:1,25 (250 cm³ min⁻¹). Estas condiciones dan como resultado una velocidad espacial (GHSV) de 15.000 h⁻¹ y un tiempo espacial (W/FAO) de 4,67 g_{cat} · h · mol⁻¹. Durante la prueba catalítica, la temperatura se incrementó de 200 a 500 °C, en pasos de 25 °C, con una velocidad de calentamiento de 5 °C min⁻¹ entre cada paso. Las concentraciones de He, H₂, CO₂, CO y CH₄ en la salida del reactor se midieron una vez que se alcanzó el estado estacionario a cada temperatura con un cromatógrafo de gases. Los catalizadores sintetizados en los ejemplos 1 y 2 alcanzaron una conversión del 50% del CO₂ a 312 °C y 345 °C (**Figura 3**), respectivamente. La selectividad hacia metano se mantuvo en torno al 100% en todo el rango de temperatura y la pérdida de la actividad fue menor al 5% tras 72 h de reacción a 300 °C en ambos casos.

La **Figura 3** incluye además una comparación con respecto a un catalizador convencional que contiene Ni soportado sobre ceria (8,5% Ni/CeO₂), similar a los empleados industrialmente, y con respecto a la perovskita LaNiO₃ sin soportar.

La mejora de la conversión de dióxido de carbono a metano de los catalizadores de la presente invención es especialmente evidente a menores temperaturas.

35 La **Figura 4** también una comparación directa del catalizador del ejemplo 1 (Ni-

La₂O₃/CeO₂ denominado en dicha figura como 10% LNO/CeO₂) y el catalizador convencional 8,5% Ni/CeO₂, similar a los empleados industrialmente. La mejora de la conversión de dióxido de carbono a metano es especialmente evidente a menores temperaturas, lo que pone aún más en valor el beneficio del efecto sinérgico conseguido como consecuencia del método de preparación desarrollado en la invención. De hecho, la T₅₀ (temperatura a la que se alcanza la conversión del 50% de CO₂ es aproximadamente 20 °C (312 °C vs. 333 °C) inferior para la alternativa desarrollada. Adicionalmente, la selectividad a metano es superior en todo el rango de temperatura de estudio.

10

Ejemplo 4 – Adsorción e hidrogenación de CO₂

Los catalizadores de la presente invención demostraron también elevada eficiencia como materiales de doble función (DFM), tanto en la adsorción de CO₂ como en su hidrogenación a metano (**Figura 5**).

Se realizaron reacciones de metanación de CO₂ y CO en un reactor tubular de lecho fijo de flujo descendente (D_{in} = 13 mm) a presión atmosférica (1 atm). Para ello, se empleó 1,0 g (dp = 0,3-0,5 mm) del catalizador. Antes del análisis, la muestra se redujo en una corriente de 10% de H₂/Ar a 550 °C durante 2 horas. Durante la etapa de almacenamiento de los experimentos que simulan alimentaciones con concentraciones de CO₂ similares a las emitidas en los procesos de combustión (4-15%), se alimentó CO₂ al 10%/Ar durante 1 min, seguido de una purga con Ar durante 2 min para eliminar el CO₂ adsorbido débilmente. Luego, durante la etapa de hidrogenación, se alimentó H₂/Ar al 10% durante 2 min, seguido de una purga con Ar durante 1 min antes de comenzar nuevamente la etapa de almacenamiento. A lo largo del experimento, el caudal total fue de 1200 ml min⁻¹, lo que corresponde a un GHSV de 110.000 h⁻¹. Los experimentos se llevaron a cabo en el rango de temperatura entre 280 y 520 °C, cada 40 °C. La composición de los gases de escape se analizó en continuo utilizando el analizador MultiGas 2030 FT-IR para el análisis cuantitativo de CO₂, CH₄, CO y H₂O.

La **Figura 5** muestra la operación a 400 °C para el catalizador del ejemplo 1 (Ni-La₂O₃/CeO₂). En estos experimentos, durante el ciclo de adsorción una corriente de 1,4% CO₂/Ar durante 1 min. La **Figura 5** también incluye el perfil de concentración de CO₂ en la alimentación (CO₂ bypass). Como se puede observar, la concentración de CO₂ en la

35

salida del reactor es prácticamente despreciable al comienzo de la etapa de almacenamiento. El CO₂ no se detecta hasta después de 30 segundos, lo que asigna a la saturación progresiva de los centros de almacenamiento de CO₂. A su vez, se detecta H₂O a la salida del reactor, la cual es desorbida debido al almacenamiento progresivo de CO₂. Finalmente, el período de hidrogenación comienza con la alimentación de una corriente de gas compuesta por un 10% de H₂/Ar. La adición de H₂ en la corriente de gas reduce la estabilidad de los carbonatos y favorece su descomposición y posterior conversión a CH₄ en los sitios de Ni⁰. La formación de CH₄ se detecta inmediatamente una vez que se admite H₂ al reactor, mientras que la formación de H₂O se retrasa alrededor de 20 segundos. Este hecho, sugiere que el agua está siendo adsorbida en los sitios de almacenamiento. Además, se observa una pequeña producción de CO casi despreciable (4 μmol) durante la etapa de hidrogenación de CO₂. Por lo tanto, los resultados obtenidos confirman que el catalizador sintetizado en el ejemplo 1 alcanzó una adecuada capacidad de almacenamiento de CO₂ (definida como la diferencia entre lo alimentado en el bypass y lo observado a la salida durante el experimento), una elevada eficiencia de hidrogenación del CO₂ almacenado y una elevada producción de metano, con una selectividad hacia metano superior al 90%. Estos resultados confirman la aplicabilidad de los materiales reclamados en la presente invención como DFMs para la metanación eficiente de CO₂ proveniente de corrientes de naturaleza muy variada. De hecho, estos materiales han mostrado producciones de metano de hasta 112 μmol · g⁻¹.

REIVINDICACIONES

1. Método de preparación de un catalizador para la metanación de monóxido de carbono, dióxido de carbono o mezclas de los mismos, que comprende las etapas de:
 - a) preparar una solución acuosa de precursores metálicos de una perovskita que está representada por la fórmula $A_{1-x}A'_xB_{1-y}B'_yO_3$ y ácido cítrico, donde A es La^{+3} , donde A' se selecciona de es un catión de un elemento alcalino, un elemento alcalinotérreo o mezclas de los mismos, donde B es Ni^{+3} , donde B' es un catión de un metal noble, un metal de transición diferente de Ni^{+3} o mezclas de los mismos, donde x es diferente de 0 y hasta 0,5, y donde y es entre 0 y 0,5; y donde la relación molar del ácido cítrico con respecto a los precursores metálicos es de entre 0,7 y 1,5, y donde el pH de la solución acuosa se ajusta a un valor de entre 1 y 9;
 - b) distribuir la solución acuosa resultante de la etapa (a) sobre un soporte de al menos un óxido metálico por impregnación húmeda para obtener un gel precursor de una perovskita soportado;
 - c) calcinar el gel resultante de la etapa (b) para obtener la perovskita soportada; y
 - d) reducir la perovskita soportada resultante de la etapa (c) para dar lugar al catalizador final.
2. Método de preparación del catalizador según la reivindicación 1, donde la relación molar del ácido cítrico con respecto a los cationes metálicos de los precursores metálicos en la etapa (a) es de 1,1.
3. Método de preparación del catalizador de acuerdo con cualquiera de las reivindicaciones 1 y 2, donde el pH de la etapa (a) se ajusta a un valor de entre 1 y 9.
4. Método de preparación del catalizador de acuerdo con cualquiera de las reivindicaciones 1 a 3, donde el gel precursor de la perovskita soportado resultante en la etapa (b) se seca a una temperatura de entre 80 °C y 150 °C.
5. Método de preparación del catalizador de acuerdo con cualquiera de las reivindicaciones 1 a 4, donde el gel precursor de la perovskita soportado de la etapa (c) se calcina a una temperatura de entre 600 °C y 1200 °C.

6. Método de preparación del catalizador de acuerdo con cualquiera de las reivindicaciones 1 a 5, donde la perovskita soportada de la etapa (d) se reduce a una temperatura de entre 500 °C y 900 °C.

7. Catalizador para la metanación de monóxido de carbono, dióxido de carbono o mezclas de los mismos, obtenible mediante el método de acuerdo con cualquiera de las reivindicaciones 1 a 6, que comprende:

- un soporte que comprende al menos un óxido metálico;
- al menos un óxido de un elemento que conforma el catión A de la perovskita de partida representada por la fórmula $A_{1-x}A'_xB_{1-y}B'_yO_3$, donde el óxido se obtiene tras la reducción de la perovskita en la etapa d) de dicho método y donde el catión A es La^{+3} y está parcialmente sustituido por el catión A' de un elemento alcalino, un elemento alcalinotérreo o mezclas de los mismos, donde el grado de sustitución x del catión La^{+3} por el catión A' es diferente de 0 y hasta 0,5; y
- nanopartículas de un elemento que conforma el catión B de la perovskita de partida representada por la fórmula $A_{1-x}A'_xB_{1-y}B'_yO$, donde dichas nanopartículas se obtienen tras la reducción de la perovskita en la etapa d) y donde B es Ni^{+3} y está parcialmente sustituido por un catión B' de un metal noble, un metal de transición diferente de Ni^{+3} o mezclas de los mismos, donde el grado de sustitución y del catión Ni^{+3} por el catión B' está comprendido entre 0 y 0,5, donde dichas nanopartículas tienen un tamaño de entre 1 nm y 8 nm, y se encuentran distribuidas en la superficie del catalizador.

8. Catalizador de acuerdo con la reivindicación 7, donde el al menos un óxido metálico del soporte se selecciona de óxidos de elementos del grupo III, elementos del grupo IV, tierras raras, lantánidos y óxidos mixtos de los mismos.

9. Catalizador de acuerdo con cualquiera de las reivindicaciones 7 y 8, donde el catión A' se selecciona de Ca^{+2} , Ba^{+2} , Na^+ y K^+ .

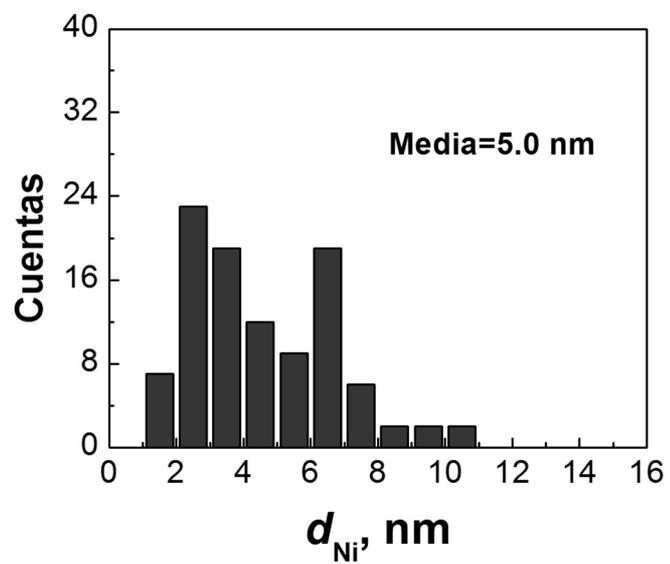
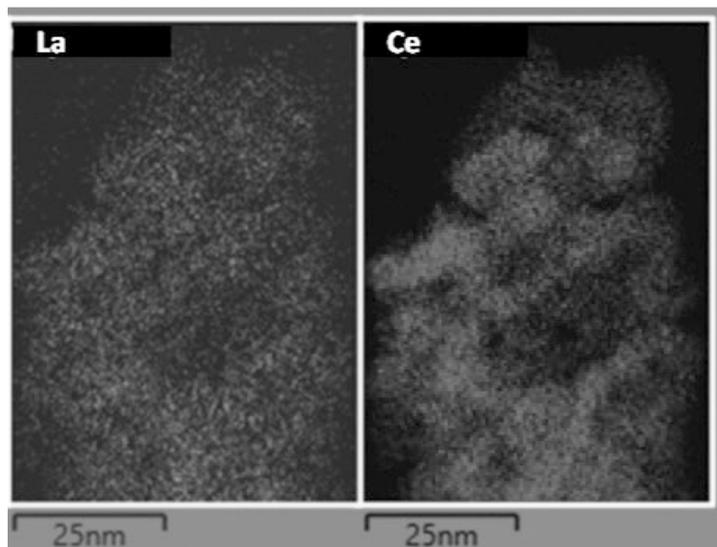
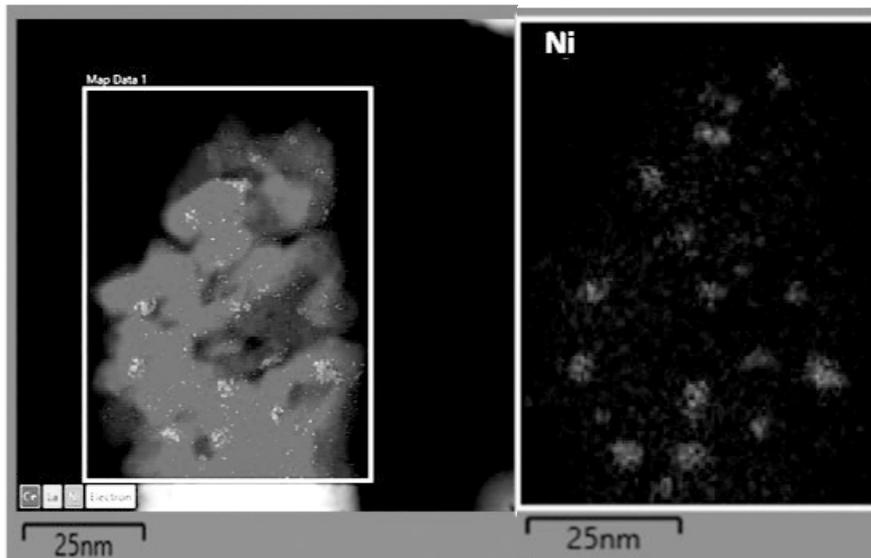
10. Catalizador de acuerdo con cualquiera de las reivindicaciones 7 a 9, donde el catión B' se selecciona de Ru^{+4} , Fe^{+3} , Co^{+3} y $Mn^{+3/4}$.

11. Catalizador de acuerdo con cualquiera de las reivindicaciones 7 a 10, donde las nanopartículas derivadas del elemento B tras la reducción del precursor perovskítico tienen un tamaño ≤ 5 nm.

12. Método de metanación de monóxido de carbono, dióxido de carbono o mezclas de los mismos, que comprende poner en contacto el catalizador según cualquiera de las reivindicaciones 7 a 11, con una corriente de flujo de monóxido de carbono, dióxido de carbono o mezclas de los mismo e hidrógeno a una temperatura de entre 200 y 600 °C.

13. Material de función dual para la adsorción y metanación de monóxido de carbono, dióxido de carbono o mezclas de los mismos, provenientes de corrientes diluidas o concentradas derivadas de gases de combustión de diferentes procesos industriales, que comprenden el catalizador de acuerdo con cualquiera de las reivindicaciones 7 a 11.

14. Uso del catalizador de acuerdo con cualquiera de las reivindicaciones 7 a 11, en la adsorción y/o en la metanación de monóxido de carbono, dióxido de carbono o mezclas de los mismos.



Figura

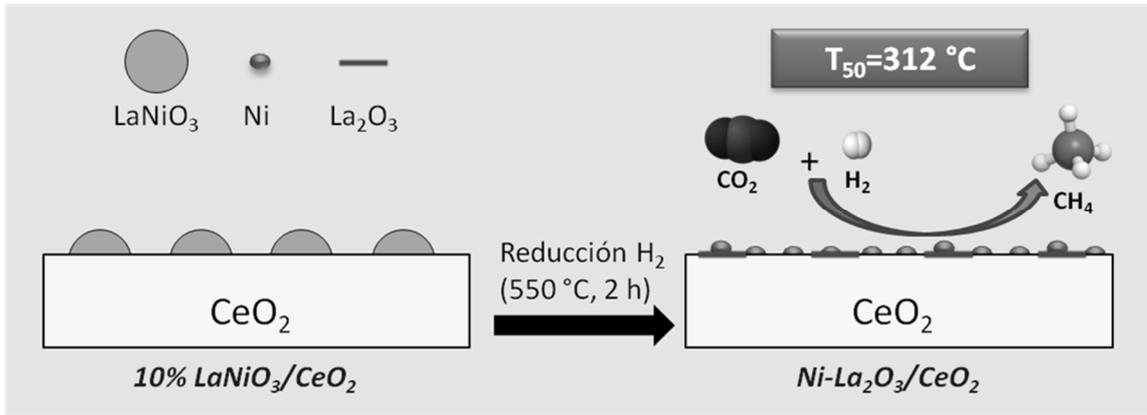


Figura 2

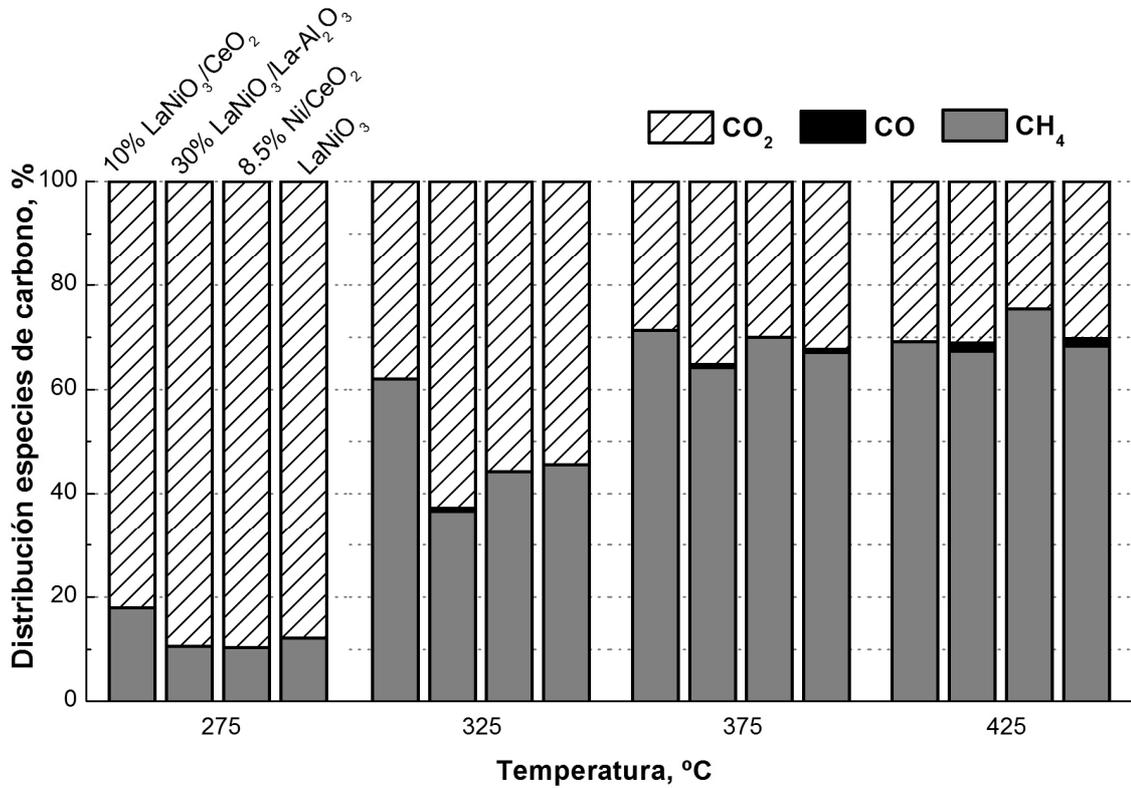


Figura 3

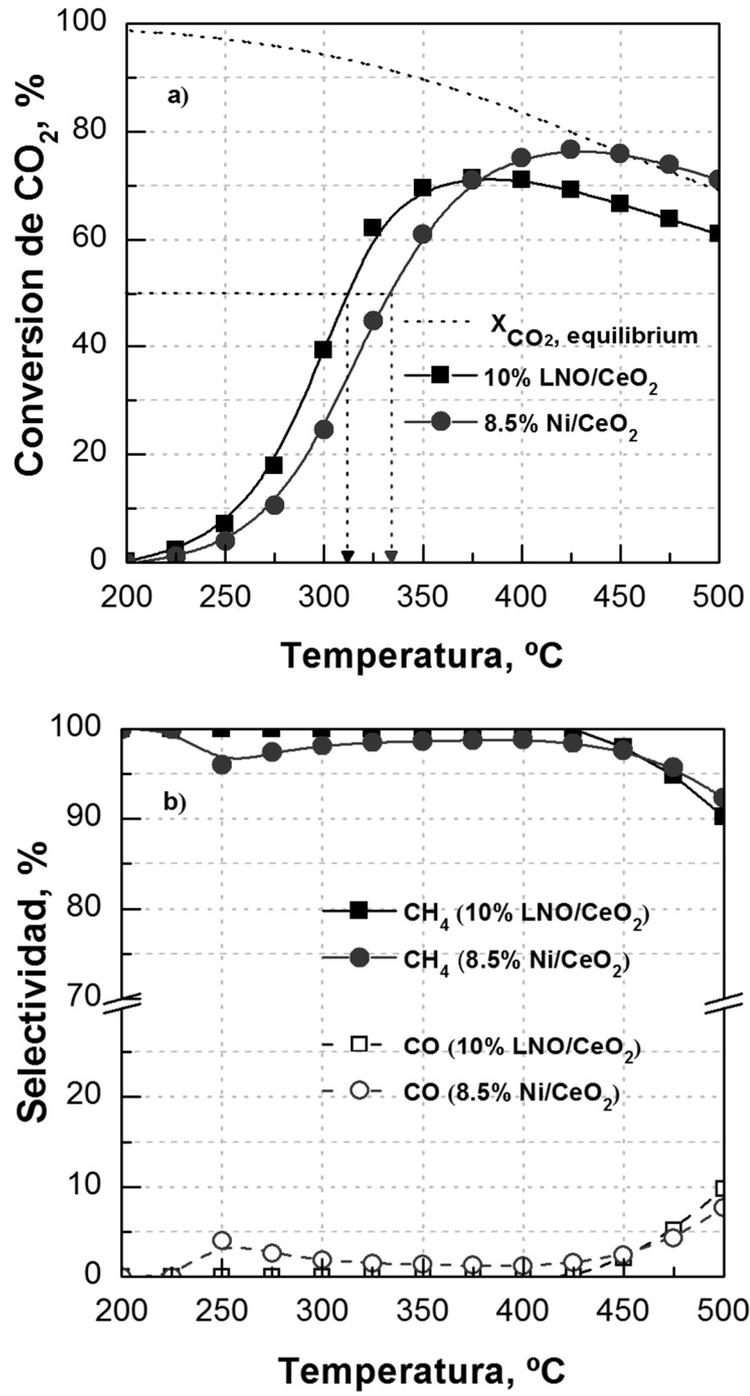


Figura 4

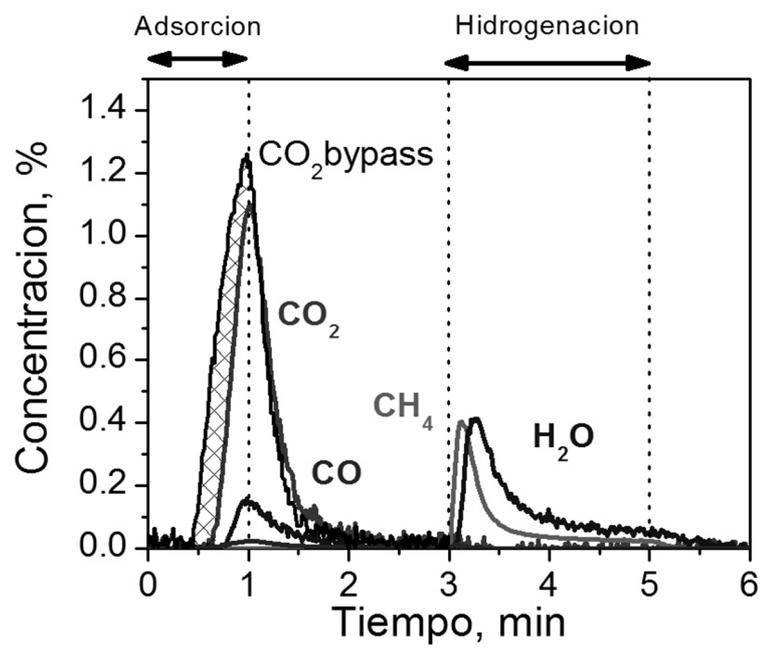


Figura 5