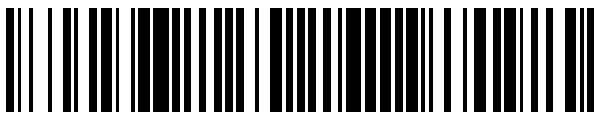


(19)



OFICINA ESPAÑOLA DE
PATENTES Y MARCAS
ESPAÑA



(11) Número de publicación: **3 047 007**

(21) Número de solicitud: 202430446

(51) Int. Cl.:

B01J 23/10 (2006.01)
B01D 53/94 (2006.01)

(12)

SOLICITUD DE PATENTE

A1

(22) Fecha de presentación:

31.05.2024

(43) Fecha de publicación de la solicitud:

02.12.2025

(71) Solicitantes:

**UNIVERSIDAD DE ALICANTE (100.00%)
CARRETERA SAN VICENTE DEL RASPEIG S/N
03690 SAN VICENTE DEL RASPEIG (Alicante) ES**

(72) Inventor/es:

**BUENO LÓPEZ, Agustín;
LOZANO CASTELLÓ, Dolores;
BUENO FERRER, Juan;
DAVÓ QUIÑONERO, Arantxa;
GUILLÉN BAS, Esteban;
MARTÍNEZ LÓPEZ, Iván y
LÓPEZ SUÁRES, Franz E.**

(54) Título: **CATALIZADOR PARA PRODUCIR GAS NATURAL SINTÉTICO A BAJA TEMPERATURA**

(57) Resumen:

Catalizador para producir gas natural sintético a baja temperatura.

La presente invención se refiere a un catalizador altamente activo y selectivo para la obtención de gas natural sintético a baja temperatura que contiene Ni, Ru y Ce, preparado mediante un método muy específico descrito en esta patente. La presente invención se refiere al procedimiento de obtención de dicho catalizador consistente, en primer lugar, en preparar una mezcla íntima de NiO-CeO₂ empleando una combinación de disolventes y posteriormente incorporar Ru mediante impregnación.

DESCRIPCIÓN

CATALIZADOR PARA PRODUCIR GAS NATURAL SINTÉTICO A BAJA TEMPERATURA

La presente invención se refiere a un catalizador altamente activo y selectivo para la obtención de gas natural sintético a baja temperatura que contiene Ni, Ru y Ce, preparado mediante un método específico. La presente invención se refiere también al procedimiento de obtención de dicho catalizador consistente, en primer lugar, en preparar una mezcla íntima de NiO-CeO₂ empleando una combinación de disolventes y posteriormente incorporar Ru mediante impregnación.

Por tanto, la presente invención se puede encuadrar en el área de la catálisis.

ANTECEDENTES DE LA INVENCIÓN

El gas natural es una mezcla de dióxido de carbono (CO₂) y metano (CH₄), y es un recurso energético que se encuentra en la naturaleza. Aunque su utilización es menos contaminante que la de otros hidrocarburos derivados del petróleo o el carbón mineral, la utilización de gas natural también genera emisiones de gases de efecto invernadero. Los problemas medioambientales derivados de la utilización de estos combustibles carbonosos están motivando un cambio de modelo energético a nivel mundial, tratando de disminuir la utilización de combustibles fósiles en favor de fuentes de energías renovables que sean respetuosas con el medioambiente.

Uno de los problemas de las fuentes de energía renovables es que la producción energética es discontinua, por lo que es necesario disponer de tecnologías de almacenamiento para poder utilizar los excedentes generados en los períodos excedentarios cuando no haya suficiente producción. La tecnología que se está imponiendo consiste en utilizar los excedentes de energía renovable para hidrolizar agua y producir hidrógeno (H₂). El H₂ producido mediante energía renovable se denomina hidrógeno verde, y es una forma de almacenar químicamente la energía. Esta energía se puede recuperar haciendo reaccionar el H₂ verde con oxígeno (O₂), y este proceso es totalmente limpio pues sólo se produce agua como producto de la reacción.

El H₂, sin embargo, tiene problemas técnicos de almacenamiento y transporte, ya que es un gas inflamable, ligero y que no se puede licuar a temperatura ambiente, por lo que es necesario almacenarlo y transportarlo a elevada presión, lo que resulta peligroso y en algunos casos inviable.

- 5 Una alternativa consiste en utilizar hidrógeno verde para producir gas natural sintético hidrogenando CO₂, lo que tiene varios beneficios. La energía renovable invertida en producir hidrógeno verde queda almacenada en forma de CH₄, y se puede utilizar para su almacenamiento y transporte las infraestructuras ya disponibles para gas natural. Además, se consume CO₂, lo que contribuye a disminuir la concentración atmosférica de este gas de
- 10 efecto invernadero. A la mezcla de CO₂ y CH₄ obtenido mediante hidrogenación se le denomina gas natural sintético.

Uno de los retos tecnológicos para que la producción de gas natural sintético a partir de CO₂ e hidrógeno verde sea rentable es que se minimice el consumo energético necesario para llevar a cabo la reacción, y esto se consigue empleando un catalizador adecuado.

- 15 Se conocen numerosos catalizadores capaces de acelerar la reacción de hidrogenación de CO₂ a CH₄ que habitualmente trabajan entre 300 °C y 450 °C, pero diseñar catalizadores que sean capaces de funcionar por debajo de estas temperaturas es un reto complejo que en pocas ocasiones se consigue. Para que un catalizador sea activo y selectivo a baja temperatura es necesario no sólo seleccionar los componentes más apropiados, sino
- 20 también optimizar su composición y método de síntesis para controlar la composición, morfología y estructura superficial a nivel molecular [1-21].

- En esta memoria se describe un método de preparación de un catalizador que contiene níquel, rutenio y cerio, que es capaz de acelerar de forma muy activa y selectiva la hidrogenación de CO₂ a CH₄ a partir de 190 °C siendo, hasta donde los inventores
- 25 conocemos, el más activo y selectivo reportado para la obtención de gas natural sintético a baja temperatura.

Bibliografía

- [1] X. Jia, X. Zhang, N. Rui, X. Hu, C.-jun Liu. Structural effect of Ni/ZrO₂ catalyst on CO₂ methanation with enhanced Activity. *Appl. Catal. B: Environ.* 244 (2019) 159–169.
- 30 [2] T. Zhang, W. Wang, F. Gu, W. Xu, J. Zhang, Z. Li, T. Zhu, G. Xu, Z. Zhong, F. Su. Enhancing the low-temperature CO₂ methanation over Ni/La-CeO₂ catalyst: The

- effects of surface oxygen vacancy and basic site on the catalytic performance. *Appl. Catal. B: Environ.* 312 (2022) 121385.
- [3] H. Liu, X. Zou, X. Wang, X. Lu, W. Ding. Effect of CeO₂ addition on Ni/Al₂O₃ catalysts for methanation of carbon dioxide with hydrogen. *J. Nat. Gas Chem.* 21 (2012) 703–707.
- [4] J. Ashok, M.L. Ang, S. Kawi. Enhanced activity of CO₂ methanation over Ni/CeO₂-ZrO₂ catalysts: Influence of preparation methods. *Catal. Today* 281 (2017) 304–311.
- [5] L. Ma, R. Ye, Y. Huang, T. Ramirez Reina, X. Wang, C. Li, X. L. Zhang, M. Fan, R. Zhang, J. Liu. Enhanced low-temperature CO₂ methanation performance of Ni/ZrO₂ catalysts via a phase engineering strategy. *Chem. Eng. J.* 446 (2022) 137031.
- [6] F. Wang, S. He, H. Chen, B. Wang, L. Zheng, M. Wei, D. G. Evans, X. Duan. Active Site Dependent Reaction Mechanism over Ru/CeO₂ Catalyst toward CO₂ Methanation. *J. Am. Chem. Soc.* 138 (2016) 6298–6305.
- [7] B. Mutz, H. W.P. Carvalho, S. Mangold, W. Kleist, J.-D. Grunwaldt. Methanation of CO₂: Structural response of a Ni-based catalyst under fluctuating reaction conditions unraveled by operando spectroscopy. *J. Catal.* 327 (2015) 48–53.
- [8] S. He, C. Li, H. Chen, D. Su, B. Zhang, X. Cao, B. Wang, M. Wei, D. G. Evans, X. Duan. A Surface Defect-Promoted Ni Nanocatalyst with Simultaneously Enhanced Activity and Stability. *Chem. Mater.* 25 (2013) 1040–1046.
- [9] S. Renda, A. Ricca, V. Palma. Precursor salts influence in Ruthenium catalysts for CO₂ hydrogenation to methane. *Appl. Energy* 279 (2020) 115767.
- [10] Q. Liu, S. Wang, G. Zhao, H. Yang, M. Yuan, X. An, H. Zhou, Y. Qiao, Y. Tian. CO₂ methanation over ordered mesoporous NiRu-doped CaO-Al₂O₃ nanocomposites with enhanced catalytic performance. *Int. J. Hydrog. Energy* 43 (2018) 239–250.
- [11] R.-Yu Chein, C.-Chang Wang. Experimental Study on CO₂ Methanation over Ni/Al₂O₃, Ru/Al₂O₃, and Ru-Ni/Al₂O₃ Catalysts. *Catalysts* 10 (2020) 1112.
- [12] G. Garbarino, D. Bellotti, P. Riani, L. Magistri, G. Busca. Methanation of carbon dioxide on Ru/Al₂O₃ and Ni/Al₂O₃ catalysts at atmospheric pressure: Catalysts activation, behaviour and stability. *Int. J. Hydrog. Energy* 40 (2015) 9171–9182.
- [13] M.A.A. Aziza, A.A. Jalila, S. Triwahyonob, R.R. Muktid, Y.H. Taufiq-Yape, M.R. Sazegar. Highly active Ni-promoted mesostructured silica nanoparticles for CO₂ methanation. *Appl. Catal. B: Environ.* 147 (2014) 101–110.
- [14] J. A. Onrubia-Calvo, B. Pereda-Ayo, J. A. González-Marcos, A. Bueno-López, J. R. González-Velasco. Design of CeO₂-supported LaNiO₃ perovskites as precursors of highly active catalysts for CO₂ methanation. *Catal. Sci. Technol.*, 11 (2021) 6065–6079.

- [15] F. Ocampo, B. Louisa, L. Kiwi-Minsker, A.-C. Rogera. Effect of Ce/Zr composition and noble metal promotion on nickel based $\text{Ce}_x\text{Zr}_{1-x}\text{O}_2$ catalysts for carbon dioxide methanation. *Appl. Catal. A: Gen.* 392 (2011) 36–44.
- 5 [16] P.A. U. Aldana, F. Ocampo, K. Kobl, B. Louis, F. Thibault-Starzyk, M. Daturia, P. Bazin, S. Thomasa, A.C. Roger. Catalytic CO_2 valorization into CH_4 on Ni-based ceria-zirconia. Reaction mechanism by operando IR spectroscopy. *Catal. Today* 215 (2013) 201– 207.
- 10 [17] Z. Boukha, A. Bermejo-Lopez, B. Pereda-Ayo, J. A. Gonzalez-Marcos, J. R. Gonzalez-Velasco. Study on the promotional effect of lanthana addition on the performance of hydroxyapatite-supported Ni catalysts for the CO_2 methanation reaction. *Appl. Catal. B: Environ.* 314 (2022) 121500.
- [18] R. Zhou, N. Rui, Z. Fan, C.-jun Liu. Effect of the structure of Ni/TiO_2 catalyst on CO_2 Methanation. *Int. J. Hydrog. Energy* 41 (2016) 22017-22025.
- 15 [19] I. Iglesias, A. Quindimil, F. Mariño, U. De-La-Torre, J. R. González-Velasco. Zr promotion effect in CO_2 methanation over ceria supported nickel catalysts. *Int. J. Hydrog. Energy* 44 (2019) 1710-1719.
- [20] M.A.A. Aziz, A.A. Jalil, S. Triwahyono, R.R. Mukti, Y.H. Taufiq-Yape, M.R. Sazegar. Highly active Ni-promoted mesostructured silica nanoparticles for CO_2 methanation. *Appl. Catal. B: Environ.* 147 (2014) 359– 368.
- 20 [21] S. Sharma, Z. Hu, P. Zhang, E. W. McFarland, H. Metiu. CO_2 methanation on Ru-doped ceria. *J. Catal.* 278 (2011) 297–309.

DESCRIPCIÓN DE LA INVENCIÓN

La presente invención se refiere a un catalizador para producir gas natural sintético que 25 comprende una mezcla de óxido de cerio, óxido de níquel y rutenio, de fórmula Ru/NiO-CeO_2 , en el que los cationes de níquel están en el interior de las partículas de ceria formando un óxido mixto, y en que el rutenio se encuentra disperso en la superficie de las partículas NiO-CeO_2 .

La presencia de los cationes Ni^{2+} en el interior de la ceria, que tiene una estructura cristalina 30 de tipo fluorita, se manifiesta en los difractogramas de Rayos X por la ausencia de patrones de difracción atribuibles a especies de níquel.

El catalizador de la invención tiene un difractograma de rayos X qué sólo contiene las bandas

de difracción características de ceria con estructura fluorita.

El difractograma de rayos X muestra la siguiente intensidad relativa de las bandas, normalizadas dividiendo la intensidad de cada pico entre la intensidad del pico CeO_2 (111).

Pico	Intensidad relativa
CeO_2 (111)	1,0
CeO_2 (200)	0,3
CeO_2 (220)	0,6
CeO_2 (311)	0,5
CeO_2 (222)	0,1
CeO_2 (400)	0,1
NiO (111)	0,0
NiO (200)	0,0
NiO (220)	0,0

El catalizador de la invención comprende una proporción de rutenio que es como máximo 5 del 2% en peso respecto al peso total del catalizador. Puede, según realizaciones particulares, comprender una proporción de Ru comprendida entre 1% y 2 %, preferentemente, la proporción de Ru es de 2 % en peso respecto al peso total del catalizador.

El catalizador de la invención comprende una proporción de Ni comprendida entre 5% y 20 10 % en peso, respecto al peso total del catalizador, preferentemente, entre 5% y 15%, y más preferentemente la proporción de Ni es de 10% en peso respecto al peso total del catalizador.

El catalizador de la invención comprende una proporción de ceria que corresponde a la diferencia entre la proporción de óxido de níquel y de rutenio hasta alcanzar el 100% del 15 peso del catalizador.

El óxido mixto NiO-CeO_2 y el catalizador de la invención tienen un tamaño de partículas comprendido entre 4 y 14 nm, siendo las partículas que predominan las que tienen 7-8 nm. Este tamaño es similar en todos los casos, es decir, tanto en las partículas NiO-CeO_2 como en el catalizador final después de incluir el Ru. Se puede ver el tamaño de las partículas que 20 se midieron para los ejemplos descritos mediante microscopía TEM.

El término “predominar” tiene el significado habitual, es decir, que más del 50% de las partículas tienen un tamaño comprendido entre 7 y 8 nm.

La impregnación con la sal de rutenio y el posterior secado y tratamiento térmico no modifica el tamaño de las partículas.

Para el caso del catalizador de la invención los términos “cristal” y “partícula” de óxido mixto NiO-CeO₂ son equivalentes. Esto se debe a que con el método de obtención del catalizador

5 se consigue que cada partícula sea un único cristal.

La presente invención se refiere también a un procedimiento para preparar el catalizador definido anteriormente, que comprende:

a) disolver una sal precursora de níquel y una sal precursora de cerio en agua.

b) añadir a la disolución anterior una mezcla de un alcano de 5 a 10 átomos de carbono, un 10 alanol monohidroxílico lineal de 2 a 8 átomos de carbono, y un surfactante no iónico, por ejemplo, una mezcla de n-heptano, hexanol y Triton X-100, manteniendo la mezcla en agitación,

c) disolver un compuesto alcalino en agua, como por ejemplo una sal hidróxido-amónica, como un hidróxido de tetraalquilamonio donde “alquil” significa un grupo alquilo de 1 a 6 15 átomos de carbono, como el hidróxido de tetrametil amonio.

d) añadir a la disolución anterior una mezcla de alcano de 5 a 10 átomos de carbono, un alanol monohidroxílico lineal de 2 a 8 átomos de carbono, y un surfactante no iónico, por ejemplo, una mezcla de n-heptano, hexanol y Triton X-100, manteniendo la mezcla en agitación,

20 e) mezclar ambas disoluciones y agitar, por ejemplo, durante 24 horas, obteniendo un sólido.

f) separar el sólido y someterlo a lavado, secado y calcinación a una temperatura comprendida entre 450 y 700 °C

g) añadir rutenio al sólido obtenido en la etapa anterior mediante impregnación del sólido con una sal de rutenio,

25 h) secarlo y tratarlo térmicamente en atmósfera no oxidante a una temperatura superior a 250 °C.

Ejemplo de sal precursora de níquel es Ni(NO₃)₂·6H₂O. La concentración, por ejemplo, puede ser de entre 25 y 99 g por cada litro de agua, y en concentración, preferentemente

30 entre 30 y 55 g/litro y más preferentemente, 49 g por cada litro de agua.

Ejemplo de sal precursora de cerio es Ce(NO₃)₃·6H₂O. La concentración, por ejemplo, puede ser de entre 236 y 188 g por cada litro de agua, y en concentración preferentemente entre

236 g/litro y 215 g/litro, y más preferentemente, entre 236 y 218 g/litro, aún más preferentemente, 220 g por cada litro de agua.

- La proporción de Ni y Ce en el catalizador se controla modificando la proporción de las sales 5 precursoras utilizadas, tales como $\text{Ce}(\text{NO}_3)_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ y $\text{Ni}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$.

Según una realización particular adicional, la proporción en peso de disolventes y surfactantes está comprendida entre los intervalos siguientes: 0,5-1 : 5-6: 1-2 : 1-2 para agua : alcano : surfactante no iónico : alcanol.

10

Según una realización particular adicional, la proporción en peso de disolventes y surfactantes está comprendida entre los intervalos siguientes: 0,7-1 : 5,5-5,8: 1,8-2 : 1,4-1,6 para agua : alcano : surfactante no iónico : alcanol.

- 15 Según una realización particular adicional, la proporción en peso de disolventes y surfactantes es 1 : 5,7: 1,9 : 1,5 para agua : n-heptano : Triton X-100 : hexanol.

Un ejemplo de compuesto alcalino puede ser un hidróxido de tetraalquilamonio en el que el resto alquilo tiene entre 1 y 5 átomos de carbono, y en el que los radicales alquilo pueden 20 ser iguales o diferentes. Un ejemplo concreto es el hidróxido de tetrametil amonio.

- La proporción de compuesto alcalino, por ejemplo, de hidróxido de tetraalquilamonio necesaria puede estar comprendida entre 300 y 400 g por litro de agua, preferentemente, entre 320 y 380 g por litro de agua. Según un ejemplo concreto se utiliza en proporción de 25 340 g por litro de agua.

La calcinación del sólido de cerio y níquel se puede realizar entre 450 y 700 °C, de forma preferente entre 500 y 600 °C.

- 30 El disolvente para la sal de rutenio debe ser capaz de solubilizar la sal de rutenio (que es insoluble en agua, acetona, etanol y otros). También debe ser capaz de mojar las partículas NiO-CeO_2 (los disolventes orgánicos que disuelven el precursor de Ru generalmente mojan mal las partículas NiO-CeO_2). El disolvente puede ser tolueno.

Según realizaciones particulares, la sal de rutenio puede ser una sal soluble que no tenga cloruros, por ejemplo, acetilacetonato de rutenio (III) ($\text{Ru(O}_2\text{C}_5\text{H}_7\text{)}_3$) y el disolvente puede ser tolueno.

5 El secado del catalizador obtenido se puede realizar en aire entre 50 y 150°C, preferentemente entre 50 y 110 °C, por ejemplo, a 100 °C.

El tratamiento térmico tras la impregnación de la sal de rutenio, en atmósfera no oxidante se 10 puede hacer en nitrógeno a una temperatura comprendida entre 250 y 400 °C, preferentemente entre 250 y 360 °C por ejemplo, a 350 °C.

Según realizaciones particulares, el procedimiento comprende:

- preparar una mezcla íntima de óxidos de níquel y cerio con tamaño de partícula predominante de 7-8 nm. Para preparar este material se disuelven las sales precursoras 15 de níquel y cerio en agua, añadiendo posteriormente una mezcla de n-heptano, hexanol y un surfactante (Triton X-100) manteniendo la mezcla en agitación. De forma similar se disuelve un compuesto alcalino (hidróxido de tetrametil amonio) en agua, y a esta disolución también se le añade n-heptano, hexanol y Triton X-100 manteniéndola en agitación. Ambas disoluciones (la de hidróxido de tetrametil amonio y la de los metales 20 níquel y cerio) se mezclan y se agitan vigorosamente, y el sólido que se obtiene se separa de la disolución, se lava, se seca y calcina a temperatura moderada, o sea, entre 450 °C y 700°C
- adición del rutenio. El sólido obtenido en la etapa anterior es impregnado con una sal de rutenio empleando tolueno como disolvente y, tras secarlo, se trata térmicamente en 25 atmósfera no oxidante a 350 °C.

Siguiendo este método de síntesis se consigue un catalizador que tiene una capacidad de acelerar de forma selectiva la hidrogenación de CO_2 a CH_4 , consiguiendo una velocidad de reacción de síntesis de gas natural sintético a baja temperatura, por ejemplo, entre 190 °C y 300 °C (según realizaciones particulares, 250 °C) que, hasta donde los inventores 30 conocemos, es superior a la de cualquier otro catalizador de igual o diferente composición reportado en la literatura. A temperaturas superiores de 300 °C el catalizador de la invención también acelera de forma selectiva la hidrogenación de CO_2 a CH_4 , pero los resultados no son mejores a los de otros catalizadores que se han publicado en la bibliografía.

Según realizaciones preferentes:

- En la preparación de la mezcla íntima de óxidos de cerio y níquel se respeta la combinación de disolventes y aditivos utilizada (agua, n-heptano, hexanol y surfactante). Los precursores metálicos y el hidróxido de tetraalquilamonio se disuelven en agua por separado. Una vez adicionados el resto de disolventes y surfactante a cada una de las disoluciones acuosas, ambas se mezclan.
 - La temperatura de calcinación del sólido de níquel y cerio obtenido está comprendida entre 450 y 700 °C.
 - El rutenio se introduce posteriormente mediante impregnación y el tratamiento térmico para estabilizarlo lleva a cabo en ausencia de oxígeno.
- 10 La presente invención se refiere, además, al uso del catalizador descrito anteriormente para la obtención de gas natural sintético.

El método de obtención de gas natural sintético comprende poner en contacto el catalizador con una corriente de CO₂ e H₂ con un gas portador, tal como nitrógeno.

- 15 El catalizador de la invención permite la obtención de gas natural sintético a temperaturas más bajas que los catalizadores convencionales.

BREVE DESCRIPCIÓN DE LAS FIGURAS

- 20 Figura 1. Conversión catalítica de CO₂ a CH₄ empleando 200 mg de catalizador Ru/NiO-CeO₂ (NP1)) (ejemplo 1), así como empleando otros catalizadores preparados y probados a modo de referencia (ejemplo 2), y una mezcla de gases de 200 ml/min con 10%CO₂ y 40 %H₂ con nitrógeno como gas portador. Los catalizadores comparados se denominaron Ru/NiO-CeO₂ (NP1), NiO-CeO₂ (NP2), Ru/CeO₂ (NP3), Ru/NiO-CeO₂ (NP4) y Ru/NiO-CeO₂ (REF).

Figura 2. Velocidad de reacción medida a bajas temperaturas en experimentos catalíticos de hidrogenación de CO₂ a CH₄ empleando 200 mg de catalizador y una mezcla de gases de 200 ml/min con 10%CO₂ y 40 %H₂ con nitrógeno como gas portador.

- 30 Figura 3. Velocidad de hidrogenación de CO₂ a CH₄ a 250 °C del catalizador de la invención y los catalizadores más activos reportados en bibliografía.

- 35 Figura 4. Fotografías TEM del catalizador óptimo preparado siguiendo el procedimiento según la invención y de otros catalizadores preparados con fines comparativos. (a) CeO₂

(NP), (b) NiO-CeO₂ (NP2), (c) Ru/CeO₂ (NP3), (d) Ru/NiO-CeO₂ (NP1) y (e) Ru/NiO-CeO₂ (REF).

5 Figura 5. Difractogramas de Rayos X del catalizador óptimo preparado siguiendo el procedimiento descrito según la invención y de otros catalizadores preparados con fines comparativos.

10 Figura 6. Isotermas de adsorción de N₂ a -196 °C del catalizador óptimo preparado siguiendo el procedimiento descrito según la invención y de otros catalizadores preparados con fines comparativos.

15 Figura 7. Reducción a Temperatura Programada con H₂ del catalizador óptimo preparado siguiendo el procedimiento descrito según la invención y de otros catalizadores preparados con fines comparativos.

Figura 8. Espectros DRIFT obtenidos a 300 °C permutando la composición del gas entre condiciones de metanación (H₂/N₂ + CO₂/N₂) y mezclas con sólo uno de los reactivos (H₂/N₂ y CO₂/N₂) (a) NiO-CeO₂ (NP2), (b) Ru/CeO₂ (NP3) y (c) Ru/NiO-CeO₂ (NP1).

20 EJEMPLOS

Los ejemplos 1 y 2 describen, respectivamente, una síntesis de un catalizador de acuerdo con la invención y catalizadores preparados con fines comparativos. En total se comparan cinco catalizadores denominados Ru/NiO-CeO₂ (NP1), NiO-CeO₂ (NP2), Ru/CeO₂ (NP3), 25 Ru-NiO-CeO₂ (NP4) y Ru/NiO-CeO₂ (REF).

Los catalizadores que llevan la denominación NP se prepararon mediante el método descrito en esta memoria pero seleccionando los componentes, es decir, Ru/NiO-CeO₂ (NP1) tiene todos los componentes (Ru, NiO y CeO₂) y, por lo tanto, es el catalizador denominado catalizador de la invención. NiO-CeO₂ (NP2) sólo contiene Ni y Ce, y Ru/CeO₂ (NP3) sólo 30 contiene Ru y Ce. El catalizador Ru-NiO-CeO₂ (NP4) tiene una composición similar al catalizador de la invención, pero todos sus componentes (Ru, Ni y Ce) se introducen a la vez disolviendo conjuntamente las sales precursoras de estos metales en agua y procediendo a su coprecipitación siguiendo el procedimiento de la invención. Por lo tanto, la diferencia entre el catalizador de la invención (Ru/NiO-CeO₂ (NP1)) y el catalizador Ru-NiO- 35 CeO₂ (NP4) es que el catalizador de la invención se obtiene impregnando NiO-CeO₂ (NP2) con una sal de Ru mientras que en Ru-NiO-CeO₂ (NP4) el Ru se introduce junto al Ni y Ce.

Por último, el catalizador Ru/NiO-CeO₂ (REF) se preparó mediante un método convencional de calcinación directa de una mezcla de nitratos de níquel y cerio y posteriormente se incorporó Ru tal y como se describe en esta memoria (ver ejemplo 1). En todos los casos se realizó la calcinación en aire a 500 °C de CeO₂ y NiO-CeO₂, y el contenido en níquel es del

- 5 11±1 % en peso respecto a la masa total de catalizador. En los catalizadores que contienen Ru (2 % en peso respecto a la masa total de catalizador), este metal se introdujo mediante impregnación y tratamiento térmico en N₂ a 350 °C.

Ejemplo 1

10

Obtención del catalizador

Se disolvieron 1,18 g de Ni(NO₃)₂·6H₂O y 4,27 g de Ce(NO₃)₃·6H₂O en 20 mL de agua.

15 A la disolución obtenida se le añadió una mezcla de 114 g de heptano, 37 g de Triton X y 29 g hexanol, manteniendo la mezcla en agitación mientras se prepara la segunda mezcla

descrita a continuación. Separadamente, se disolvieron 6,8 g de hidróxido de tetrametil amonio en 20 mL de agua, y a esta disolución también se le añadió una mezcla de 114 g de heptano, 37 g de Triton X y 29 g hexanol, agitándola para obtener una mezcla homogénea.

20 Ambas disoluciones (la que contiene las sales de níquel y cerio, y la que contiene el compuesto de tetrametilamonio) se mezclaron y agitaron durante 24 horas. El sólido que se obtuvo se separó de la disolución mediante centrifugación, se lavó con etanol y se secó en

estufa de aire a 100 °C durante 24 horas. Posteriormente se calcinó a 500 °C durante 1 hora.

El sólido obtenido en la etapa anterior se impregnó con 0,16 g de acetilacetonato de rutenio

25 (III) disuelto en 2,7 g de tolueno. Tras secarlo en aire a 110 °C se trató térmicamente en atmósfera de N₂ a 350 °C durante 3 horas.

Se obtuvieron 2 g de Ru/NiO-CeO₂ (NP1).

Ejemplo 2

30

Preparación de catalizadores con fines comparativos

El catalizador llamado Ru/NiO-CeO₂ (NP1) es el catalizador de la invención y según la

invención primero se introduce el níquel dentro de la estructura de la ceria y el Ru se impregna con posterioridad, quedando en la superficie de las partículas de NiO-CeO₂.

5 El catalizador llamado Ru/NiO-CeO₂ (REF) se preparó mediante calcinación directa de una mezcla de nitratos de níquel y cerio (1,18 g de Ni(NO₃)₂·6H₂O y 4,27 g de Ce(NO₃)₃·6H₂O). Se realizó la calcinación en aire a 500 °C durante 1 hora y posteriormente se incorporó Ru tal y como se describe en esta memoria (ver ejemplo 1).

10 Los catalizadores que solo contienen uno de los metales Ru o Ni se prepararon como se indica en el ejemplo 1, pero en cada caso omitiendo las operaciones que involucran el metal ausente respecto al catalizador de la invención.

15 El catalizador denominado Ru-NiO-CeO₂ (NP4) tiene una composición similar al de la invención (Ru/NiO-CeO₂ (NP1)), pero todos sus componentes (Ru, Ni y Ce) se introducen a la vez disolviendo conjuntamente las sales precursoras de estos metales en agua y procediendo a su coprecipitación siguiendo el procedimiento de la invención. Por lo tanto, la diferencia entre el catalizador de la invención (Ru/NiO-CeO₂ (NP1)) y el catalizador Ru-NiO-CeO₂ (NP4) es que el catalizador de la invención se obtiene impregnando NiO-CeO₂ (NP2) con una sal de Ru mientras que en Ru-NiO-CeO₂ (NP4) el Ru se introduce junto al Ni y Ce.

20 La Tabla 1 muestra las áreas superficiales determinadas mediante adsorción de N₂ a -196 °C, y los tamaños de cristal determinados mediante Difracción de Rayos X, de los catalizadores preparados, así como de una ceria pura, sin níquel ni rutenio, denominada CeO₂ (NP), preparada mediante el método de la invención.

25

Tabla 1

	Área superficial calculada con el modelo BET (m ² /g)	Volumen de poro calculado con el modelo Dubinin-Radushkevich (cm ³ /g)	Tamaño de cristal de CeO ₂ calculado con el modelo Scherrer (nm)	Tamaño de cristal de CeO ₂ calculado con el modelo Williamson-Hall (nm)
CeO ₂ (NP)	109	0,34	7,8	6,4
NiO-CeO ₂ (NP2)	54	0,22	6,8	3,4
Ru/CeO ₂ (NP3)	111	0,22	7,7	3,4
Ru/NiO-CeO ₂ (NP1)	64	0,18	5,8	6,7
Ru/NiO-CeO ₂ (REF)	20	0,16	10,5 (28 nm para NiO)	15,4 (25 nm para NiO)

Según se observa en la tabla, el catalizador de la invención Ru/NiO-CeO₂ (NP1) tiene un

área superficial mucho mayor y un tamaño de cristal mucho menor que el catalizador de referencia Ru/NiO-CeO₂ (REF), de similar composición pero preparado mediante un método convencional. El resto de catalizadores preparados siguiendo el método de la invención pero modificando la composición (NiO-CeO₂ (NP2) y Ru/CeO₂ (NP3), así como la ceria pura 5 preparada mediante el método de la invención (CeO₂ (NP)), también tienen áreas superficiales mayores y tamaños de partículas menores al catalizador de referencia.

Ejemplo 3

10 Uso del catalizador en la síntesis de gas natural sintético.

Los ensayos catalíticos se realizaron empleando un reactor de acero colocado dentro de un horno horizontal para controlar la temperatura de reacción. Se empleó una mezcla gaseosa estequiométrica de composición CO₂:H₂ 1:4, con caudal total 200 ml/min y empleando N₂ 15 como gas portador. Los ensayos se realizaron empleando 200 mg de catalizador en polvo. La composición de los gases durante la reacción se monitorizó mediante analizadores específicos NDIR-UV (*non-dispersive infra red*) para CO, CO₂ y CH₄ y un sensor electroquímico para H₂.

20 En la Figura 1 se muestran las curvas de conversión de CO₂ a CH₄ obtenidas con un catalizador de la invención, preparado siguiendo el procedimiento de la invención (denominado Ru/NiO-CeO₂ (NP1)) (ejemplo 1), así como con otros catalizadores preparados y probados a modo de referencia (ejemplo 2).

25 Los catalizadores comparados en esta Figura 1 se denominaron NiO-CeO₂ (NP2), Ru/CeO₂ (NP3), Ru/NiO-CeO₂ (NP1), Ru-NiO-CeO₂ (NP4) y Ru/NiO-CeO₂ (REF).

El catalizador de la invención (Ru/NiO-CeO₂ (NP1)) comienza a producir metano a 190 °C, y la producción aumenta rápidamente con la temperatura hasta alcanzar el equilibrio de la reacción, el cual es imposible superar por razones termodinámicas. Este catalizador es 100 % selectivo hacia la formación de CH₄, sin producirse otros subproductos. En la Figura 1 se 30 muestran resultados relativos a dos catalizadores que sólo contienen dos de los componentes (catalizadores denominados Ru/CeO₂ (NP3) y NiO-CeO₂ (NP2)) y dos catalizadores de composición similar al óptimo Ru/NiO-CeO₂ (NP1), uno de ellos preparado mediante un método convencional basado en impregnación y calcinación (denominado Ru/NiO-CeO₂ (REF)) y el otro preparado mediante el método de la invención, pero

introduciendo el Ru a la vez que el Ni y Ce (denominado Ru-NiO-CeO₂ (NP4)). Todos estos catalizadores tienen una actividad inferior a la del catalizador de la invención (Ru/NiO-CeO₂ (NP1)), estando en línea con otros valores habitualmente reportados en la bibliografía.

Para sintetizar el catalizador de la invención se ha seguido el método de síntesis de la invención, optimizando la proporción de los distintos componentes (2% Ru, 10 % Ni, y el resto CeO₂). En la Figura 2 se incluye la velocidad de la reacción de obtención de gas natural sintético alcanzada a bajas temperaturas con catalizadores preparados mediante el método de síntesis descrito en esta memoria (Ru/NiO-CeO₂ (NP1)) modificando las cantidades de Ru y Ni. Las mayores velocidades de obtención de gas natural sintético se alcanzan con un 2% de Ru y 10 % de Ni, aunque todos los catalizadores preparados mediante el método de esta memoria funcionan mejor que los de referencia. Con catalizadores preparados siguiendo el método de la invención con menor contenido en Ru del óptimo (2%), la velocidad de reacción en la obtención de gas natural sintético disminuye, y no se puede aumentar la cantidad por encima del 2% porque se generan compuestos volátiles de rutenio inestables. Asimismo, se puede modificar la cantidad de Ni, pero valores inferiores al 10% disminuyen la actividad del catalizador y valores superiores suponen un aumento del precio sin conseguirse una mejora en la actividad.

En la Figura 2 también se han incluido materiales de referencia de composición similar a la del óptimo pero preparados mediante métodos diferentes al de la invención y con una estructura y propiedades físico-químicas diferentes:

- Catalizador Ru/NiO-CeO₂ (REF), preparado mediante un método convencional de impregnación y calcinación.
- Catalizador Ru-NiO-CeO₂ (NP4), se ha usado la parte del método de la invención para obtener NiO-CeO₂ pero en este caso añadiendo el Ru, Ni y Ce a la vez. Se ha preparado mezclando todos los componentes para obtener una mezcla íntima de Ru-Ni-Ce, es decir, el rutenio se introduce a la vez que el níquel, en vez de impregnarlo con posterioridad tal y como se describe en la invención.

Estos materiales de referencia, a pesar de tener una composición muy similar a la del catalizador de la invención, alcanzan velocidades de reacción más bajas porque los métodos de síntesis son peores al de la invención y la estructura y propiedades físico químicas del catalizador son distintas.

En la Tabla 2 se incluyen datos comparativos del catalizador optimizado preparado según el método de la invención, y los mejores catalizadores que se han reportado en bibliografía. Se

concluye que el catalizador optimizado preparado según el método descrito en esta invención es el más activo para acelerar la hidrogenación de CO₂ a CH₄ a baja temperatura.

Catalizador	Referencia bibliográfica	Temperatura a la que comienza a producir CH ₄ (°C)	Velocidad de reacción a 250 °C (μmolCH ₄ ·s ⁻¹ ·g _{cat} ⁻¹)
Ru/Ni-CeO ₂ (NP1)	presente invención	190	26
9%Ni/ZrO ₂	Appl. Catal. B: Environ. 244 (2019) 159–169	230	20
10%Ni/Ce _{0.9} La _{0.1} O ₂	Appl. Catal. B: Environ. 312 (2022) 121385	<250	15
Ru/Ni-CeO ₂ (REF)	Catalizador usado como referencia en esta patente.	210	14
15%Ni/2%CeO ₂ /Al ₂ O ₃	J. Nat. Gas Chem. 21(2012)703–707	200	8
10%Ni/CeO ₂ -ZrO ₂	Catal. Today 281 (2017) 304–311	<200	8
1%Ru/15%Ni/CeO ₂ -ZrO ₂	ACS Sustain. Chem. Eng. 2020, 8, 4614–4622	200	8
1.5%Ru/12%Ni/Al ₂ O ₃	Appl. Catal. B: Environ. 296 (2021) 120322	225	7
10%Ni/ZrO ₂	Chem. Eng. J. 446 (2022) 137031	<230	6
3%Ru/CeO ₂	J. Am. Chem. Soc. 2016, 138, 6298–6305	160	4
10%Ni/CaO-Al ₂ O ₃	J. Catal. 327(2015)48–53	225	2
20Ni%/Al ₂ O ₃	Chem. Mater. 2013, 25, 1040–1046	<200	1
3%Ru/10%Ni/CeO ₂ ZrO ₂	Appl. Energy 279 (2020) 115767	240	0.2
1%Ru/10%Ni/CaO-Al ₂ O ₃	Int. J. Hydrog. Energy 43 (2018) 239–250	<250	0.1
5%Ru/Al ₂ O ₃	Catalysts 2020, 10, 1112	<250	0.03
15%Ni/Al ₂ O ₃	Catalysts 2020, 10, 1112	<250	0.01
3% Ru/Al ₂ O ₃	Int. J. Hydrog. Energy 40 (2015) 9171–9182	275	-
14%Ni/USY	Appl. Catal. B: Environ. 147 (2014) 101–110	260	-
10%LaNiO ₃ /CeO ₂	Catal. Sci. Technol., 2021, 11, 6065–6079	250	-
5%Ni/Ce _{0.5} Zr _{0.5} O ₂	Appl. Catal. A: Gen. 392 (2011) 36–44	250	-
5%Ni/Ce _{0.5} Zr _{0.5} O ₂	Catal. Today 215 (2013) 201–207	250	-
3%Ni/La-hidroxiapatita	Appl. Catal. B: Environ. 314 (2022) 121500	250	-
6%Ni/TiO ₂	Int. J. Hydrog. Energy 41 (2016) 22017–22025	260	-
5%Ni/Ce _{0.85} Zr _{0.15} O ₂	Int. J. Hydrog. Energy 44 (2019) 1710–1719	260	-
5%SiO ₂	Appl. Catal. B: Environ. 147 (2014) 359–368	270	
Ce _{0.95} Ru _{0.05} O ₂	J. Catal. 278 (2011) 297–309	~300	-
Ce _{0.98} Co _{0.02} O ₂	J. Catal. 278 (2011) 297–309	~360	

En la Figura 3 se incluye un gráfico donde se representa la velocidad de reacción alcanzada a 250 °C por los ocho catalizadores más activos a esta temperatura, según los datos de la Tabla 2, donde se observa la considerable mejora que se consigue con el catalizador óptimo preparado según el método de la invención. Este catalizador es un 22 % más activo que el 5 siguiente catalizador más activo reportado en la bibliografía, y un 70 % más activo que el catalizador de referencia de composición similar pero preparado mediante un método convencional.

Para analizar el motivo por el cual el catalizador óptimo Ru/NiO-CeO₂ (NP1), preparado siguiendo el procedimiento de la invención, presenta los mejores resultados catalíticos se ha 10 realizado una caracterización físico-química de este catalizador y del resto de catalizadores de referencias incluidos en la Figura 1.

En la Figura 4 se incluyen los perfiles de reducción a temperatura programada con H₂, realizados empleando 5 % H₂/Ar y siguiendo el consumo de H₂ mediante un detector de conductividad térmica (TCD). La reducción del catalizador es una etapa clave en el 15 mecanismo de hidrogenación catalítica de CO₂ a CH₄, ya que esta reacción se cataliza mediante un ciclo de oxidación-reducción donde el CO₂ actúa como oxidante y el H₂ como reductor. En las curvas de reducción se pueden distinguir dos regiones principales en todos los casos. Los eventos de reducción que se producen por debajo de 600 °C se atribuyen a procesos superficiales, mientras que los que ocurren por encima de esta temperatura se 20 deben a la reducción másica de la ceria.

El perfil de reducción de CeO₂ (NP) indica que la reducción superficial de la ceria ocurre en torno a 500 °C, y la incorporación de Ni y/o Ru adelanta esta reducción a menores temperaturas. El catalizador con mejor capacidad de reducción (Ru/NiO-CeO₂ (NP1)) es el que ha mostrado la mejor actividad catalítica. Este catalizador muestra tres eventos de 25 reducción superficial. El primero, en torno a 100 °C, se atribuye a la reducción de óxido de rutenio junto con parte de la ceria y óxido de níquel que se encuentra en las proximidades del rutenio, y el doble pico entre 150 y 400 °C se debe a la reducción del Ni²⁺ y de la ceria superficial. Estos mismos eventos se observan también en el catalizador Ru/NiO-CeO₂ (REF), de igual composición pero preparado sin control del tamaño, pero la reducción a baja 30 temperatura de los óxidos de rutenio y su entorno es mucho menos efectiva. Asimismo, los catalizadores monometálicos (en catálisis se suele llamar “monometálico” a un catalizador que contiene un componente metálico minoritario (en este caso Ru o Ni) disperso en un soporte mayoritario (en este caso CeO₂). Ru/CeO₂ (NP3) y NiO-CeO₂ (NP2) muestran la

reducción de los óxidos de Ru y Ni, respectivamente, y su efecto catalítico sobre la reducción de la ceria, pero su reducibilidad es peor que la de los catalizadores con Ru + Ni. En resumen, el catalizador preparado mediante el método de la invención es el que mejor se reduce a baja temperatura debido a un efecto sinérgico entre el Ru y el Ni que no se consigue mediante un método de síntesis convencional.

Los difractogramas de Rayos X, incluidos en la Figura 5, aportan información adicional que permite explicar el óptimo comportamiento catalítico del catalizador preparado mediante el método de la invención. Los difractogramas muestran picos característicos de NiO y/o CeO₂, no observándose evidencias en ningún caso de especies de Ru debido a su baja concentración y alta dispersión. En los catalizadores NiO-CeO₂ (NP2) y Ru/NiO-CeO₂ (NP1) los picos característicos del NiO no se observan o son de muy baja intensidad debido a la inserción de los cationes Ni²⁺ dentro de la estructura de la ceria formando un óxido mixto. Por el contrario, los picos característicos de NiO son muy relevantes en el catalizador Ru/NiO-CeO₂ (REF), lo que indica un peor contacto NiO-CeO₂ que explicaría su peor reducibilidad y actividad catalítica. Es sabido que las vacantes de oxígeno generadas en las interfasas Ni²⁺-O-Ce⁴⁺ son sitios activos muy efectivos para la quimisorción del CO₂.

Para analizar los difractogramas desde un punto de vista cuantitativo se ha determinado la intensidad de todos los picos y se han normalizado dividiéndolas entre la intensidad del pico más intenso de la ceria, correspondiente al plano cristalino identificado por los índices de Miller (111). En la Tabla 3 se incluyen las intensidades normalizadas, donde se confirma que los picos correspondientes al NiO en el catalizador de referencia Ru/NiO-CeO₂ (REF) son incluso superiores a los de la Ceria, alcanzando intensidades normalizadas muy superiores a 1 en algunos casos. Sin embargo, en el catalizador de la invención Ru/NiO-CeO₂ (NP1), los picos de NiO son irrelevantes.

25 **Tabla 3.** Intensidad relativa de los picos de difracción dCe(Ne rayos X en función del pico de máxima intensidad de la ceria (111).

Pico (h k l) ^a	CeO ₂ (NP)	NiO-CeO ₂ (NP2)	Ru/CeO ₂ (NP3)	Ru/NiO-CeO ₂ (NP1)	Ru/NiO-CeO ₂ (REF)
CeO ₂ (111)	1,0	1,0	1,0	1,0	1,0
CeO ₂ (200)	0,3	0,4	0,3	0,3	0,3
CeO ₂ (220)	0,5	0,6	0,6	0,6	0,4
CeO ₂ (311)	0,5	0,5	0,4	0,5	0,3
CeO ₂ (222)	0,2	0,2	0,1	0,1	0,4
CeO ₂ (400)	0,1	0,1	0,1	0,1	0,3

NiO (111)	-	0,1	-	0,0	1,4
NiO (200)	-	0,1	-	0,0	2,4
NiO (220)	-	0,0	-	0,0	1,0

^a Los números (h k l) indicados entre paréntesis son los índices de Miller que identifican cada plano cristalino.

- 5 A partir de los difractogramas de rayos X se determinaron los tamaños de cristal empleando los métodos de Scherrer y Williamson-Hall, y los resultados se incluyen en la Tabla 1. Los resultados confirman que el método según la invención genera cristales de tamaño medio mucho menor que los que se obtienen mediante un método convencional de calcinación.

En resumen, los difractogramas indican que una de las causas del óptimo comportamiento
10 del catalizador de la invención es el íntimo contacto que se consigue entre las especies de Ni y Ce.

Las diferencias observadas mediante DRX también se ponen en evidencia en la porosidad de los materiales, tal y como se observa en la Figura 6 y Tabla 1. En estas gráficas se incluyen las isotermas de adsorción de N₂ a -196 °C, y a partir de estas isotermas se han
15 determinado las áreas superficiales mediante el método BET y el volumen de poros mediante el método DR. Hay que tener en cuenta que, al estar catalizando una reacción entre gases en la superficie de un sólido, el disponer de un sólido con un área superficial elevada debe ser positivo.

La isoterma de adsorción del catalizador preparado mediante un método convencional,
20 Ru/NiO-CeO₂ (REF), muestra una capacidad de adsorción muy baja en comparación con la de los materiales de la invención, presentando la menor área superficial (20 m²/g). El resto de materiales tienen un área mucho más elevada, y el níquel afecta considerablemente a dicha área, posiblemente, porque favorece el entrecruzamiento de los cristales primarios. Los materiales que no contienen níquel tienen un área superficial en torno a 110 m²/g, y la
25 incorporación de níquel disminuye este valor hasta 54-64 m²/g. En cualquier caso, el método de la invención permite obtener materiales con área superficial más elevada que el método convencional.

Las fotografías TEM, incluidas en la Figura 7, confirman que el tamaño de las partículas del catalizador sintetizado por el método convencional, Ru/NiO-CeO₂ (REF), son mucho
30 mayores que los que se observan en el catalizador preparado siguiendo el método de la

invención. En este material se observan partículas de tamaño 7-8 nm, donde no es posible distinguir los distintos componentes del catalizador, mientras que en el catalizador de referencia Ru/NiO-CeO₂ (REF) se observan cristales grandes de tamaños muy diversos atribuibles a NiO y CeO₂, y cristales pequeños de óxido de rutenio de 2-3 nm recubriendo 5 los cristales grandes.

A la vista del difractograma de Ru/NiO-CeO₂ (NP1) se puede decir que todo el Ni está dentro de la estructura de la ceria.

En resumen, los resultados de caracterización confirman que el método de la invención permite obtener cristales de pequeño tamaño de óxido mixto NiO-CeO₂, donde el níquel está 10 inserto en la estructura de la ceria, y que la posterior impregnación del rutenio consigue un buen contacto metal-soporte, lo que genera una sinergia entre los componentes del catalizador (Ru, Ni y Ce) que facilita su reducibilidad. Esta reducibilidad es necesaria para acelerar la metanación de CO₂, pues las vacantes de oxígeno generadas al reducir la superficie del catalizador favorecen la quimisorción del CO₂, y la formación de especies 15 reducidas de Ru favorece la disociación de la molécula de H₂. Esta sinergia Ru-Ni-Ce no se consigue mediante un método de síntesis convencional sin control de la estructura, debido al peor contacto entre los componentes del catalizador.

El papel atribuido a cada uno de los componentes del catalizador óptimo Ru/NiO-CeO₂ (NP1) se ha confirmado mediante espectroscopía infrarroja tipo DRIFTS (*Diffuse reflectance infrared Fourier transform spectroscopy*), realizando medidas a 300 °C en atmósfera controlada modificando la naturaleza de la mezcla gaseosa alimentada. Los espectros se han obtenido en un espectroscopio infrarrojo con una cámara de reacción, donde el catalizador se coloca dentro de un reactor calefactado diseñado para que la mezcla de gases de reacción atraviese el lecho en polvo de catalizador mientras la superficie del polvo se 25 irradia mediante radiación infrarroja. Las mezclas de gases utilizadas son CO₂ + H₂ (10 % CO₂ + 40 % H₂ + 50 % N₂), H₂ (40 % H₂ + 60 % N₂) y CO₂ (10 % CO₂ + 90 % N₂). De este modo se consiguen identificar las especies formadas en la superficie de los catalizadores mientras se está produciendo la reacción de metanación, de forma que se pueden identificar las especies intermedias durante la transformación catalítica de CO₂ en CH₄. En los 30 espectros también se puede identificar la presencia de CO₂ y CH₄ en la fase gaseosa. Los espectros obtenidos con los catalizadores NiO-CeO₂ (NP2), Ru/CeO₂ (NP3) y Ru/NiO-CeO₂ (NP1) se incluyen en la Figura 8.

Los espectros obtenidos con el catalizador NiO-CeO₂ (NP2) muestran la presencia de CO₂

y CH₄ en fase gas y la formación de carbonatos monodentados y bidentados cuando se alimenta la mezcla gaseosa de metanación (CO₂ + H₂ + N₂). Los carbonatos bidentados desaparecen al alimentar sólo H₂ + N₂, sugiriendo que están siendo hidrogenados. Estos espectros evidencian la alta capacidad de quimisorción de CO₂ en este catalizador, lo que 5 se puede explicar por la presencia de una interfase Ni²⁺-O-Ce⁴⁺ fácilmente reducible que favorece la creación de vacantes de oxígeno que actúan como sitios de quimisorción.

El catalizador Ru/CeO₂ (NP3), al alimentar CO₂ + N₂ o la mezcla de metanación CO₂ + H₂ + N₂, evidencia la formación de bicarbonatos y carbonilos de rutenio, con unas intensidades inferiores a las observadas en el catalizador NiO-CeO₂ (NP2). Esto confirma que la 10 incorporación de níquel a la ceria es más efectiva promoviendo la quimisorción de CO₂ que la incorporación de rutenio. Sin embargo, al alimentar H₂ + N₂ al catalizador Ru/CeO₂ (NP) desaparecen todas las bandas asignadas a especies formadas por quimisorción de CO₂, observándose incluso bandas negativas. Esto indica que el rutenio es mucho más efectivo 15 que el níquel acelerando la hidrogenación de las especies carbonosas superficiales, incluso hidrogenando especies que había originalmente en el catalizador al comienzo del experimento, cuando se tomó la línea base que se ha restado a todos los espectros tomados con posterioridad.

En los espectros tomados con el catalizador óptimo Ru/NiO-CeO₂ (NP1) se observa un efecto combinado del papel atribuido al níquel y al rutenio. Al alimentar la mezcla de 20 metanación se observa la formación de una cantidad relevante de bicarbonatos debido a la elevada capacidad de quimisorción de CO₂ promovida por la presencia de níquel en íntimo contacto con la ceria. Asimismo, al alimentar H₂ + N₂ se observa una muy buena hidrogenación de las especies carbonosas superficiales, también con formación de bandas de absorción negativas, lo que puede atribuirse al efecto catalítico del rutenio.

25 En conclusión, el catalizador Ru/NiO-CeO₂ (NP1), preparado según el procedimiento de la invención, combina el efecto del níquel promoviendo la quimisorción de CO₂ con el efecto del rutenio acelerando la hidrogenación de las especies quimisorbidas. Para que esta sinergia sea efectiva es importante asegurar un contacto adecuado entre los componentes 30 del catalizador, y los resultados óptimos se han conseguido siguiendo el procedimiento de la invención, con el que se consiguen nanopartículas de óxido mixto NiO-CeO₂ sobre las que se deposita posteriormente rutenio.

REIVINDICACIONES

1. Un catalizador para producir gas natural sintético que comprende una mezcla de óxido de cerio, óxido de níquel y rutenio, de fórmula Ru/NiO-CeO_2 , en el que los cationes de níquel están en el interior de las partículas de ceria formando un óxido mixto, y en el que
 - 5 el rutenio se encuentra disperso en la superficie de las partículas de NiO-CeO_2 .
2. Un catalizador según la reivindicación 1, que comprende una proporción de Ru comprendida entre 1% y 2 %, preferentemente, la proporción de Ru es de 2 % en peso respecto al peso total del catalizador.
3. Un catalizador según la reivindicación 1, que comprende una proporción de Ni
 - 10 comprendida entre 5% y 20 %, preferentemente, la proporción de Ni es de 10% en peso respecto al peso total del catalizador.
4. Un catalizador según la reivindicación 1, 2 o 3, que tiene un tamaño de partículas predominante de 7-8 nm.
5. Un catalizador según una de las reivindicaciones 1 a 4 que tiene un difractograma de
 - 15 rayos X que sólo contiene las bandas de difracción características de ceria con estructura fluorita.
6. Un catalizador según la reivindicación 5 en el que el difractograma de rayos X muestra la siguiente intensidad relativa de las bandas, normalizadas dividiendo la intensidad de cada pico entre la intensidad del pico CeO_2 (111).

Pico	Intensidad relativa
CeO_2 (111)	1,0
CeO_2 (200)	0,3
CeO_2 (220)	0,6
CeO_2 (311)	0,5
CeO_2 (222)	0,1
CeO_2 (400)	0,1
NiO (111)	0,0
NiO (200)	0,0
NiO (220)	0,0

7. Un procedimiento para preparar el catalizador definido en una cualquiera de las reivindicaciones anteriores, que comprende
- disolver una sal precursora de níquel y una sal precursora de cerio en agua.
 - añadir a la disolución anterior una mezcla de:
 - 5 - un alcano de 5 a 10 átomos de carbono,
 - un alanol monohidroxílico lineal de 2 a 8 átomos de carbono,
 - y un surfactante no iónico,obteniendo una primera disolución,
 - c) disolver un compuesto alcalino en agua,
- 10 d) añadir a la disolución obtenida en la etapa c) una mezcla de:
 - un alcano de 5 a 10 átomos de carbono,
 - un alanol monohidroxílico lineal de 2 a 8 átomos de carbono, y
 - un surfactante no iónico,manteniendo la mezcla en agitación, obteniendo una segunda disolución,
- 15 e) mezclar ambas disoluciones primera y segunda, y agitar, obteniendo un sólido.
- f) separar el sólido obtenido en la etapa e) y someterlo a lavado, secado y calcinación a una temperatura comprendida entre 450 y 700 °C,
- g) añadir rutenio al sólido obtenido en la etapa f) mediante impregnación de una sal de rutenio,
- 20 h) secar el catalizador obtenido y tratarlo térmicamente en atmósfera no oxidante a una temperatura superior a 250 °C.
8. Un procedimiento según la reivindicación 7, en el que la sal precursora de níquel es $\text{Ni}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$.
- 25
9. Un procedimiento según la reivindicación 7, en el que la sal precursora de cerio es $\text{Ce}(\text{NO}_3)_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$.
10. Un procedimiento según la reivindicación 7, en el que el compuesto alcalino es un hidróxido de tetraalquilamonio en el que el resto alquilo tiene entre 1 y 5 átomos de carbono, y en el que los radicales alquilo son iguales o diferentes.
- 30
11. Un procedimiento según la reivindicación 7, en el que la calcinación del sólido de cerio y níquel se realiza entre 450 y 700 °C, de forma preferente entre 500 y 600 °C.

12. Un procedimiento según la reivindicación 7, en el que la sal de rutenio es acetilacetonato de rutenio (III) ($\text{Ru(O}_2\text{C}_5\text{H}_7\text{)}_3$) y el disolvente es tolueno.

13. Un procedimiento según la reivindicación 7, en el que el compuesto alcalino se utiliza
5 en una proporción comprendida entre 300 y 400 g por litro de agua, preferentemente, entre 320 y 380 g por litro de agua.

14. Un procedimiento según la reivindicación 7, que comprende:

a) disolver una sal precursora de níquel y una sal precursora de cerio en agua,

10 b) añadir a la disolución anterior una mezcla de:

- n-heptano,

- hexanol y

- Triton X-100

manteniendo la mezcla en agitación, obteniendo una primera disolución,

15 c) disolver hidróxido de tetrametil amonio en agua

d) añadir a la disolución anterior una mezcla de:

- n-heptano,

- hexanol y

- Triton X-100

20 manteniendo la mezcla en agitación, obteniendo una segunda disolución,

e) mezclar ambas disoluciones primera y segunda, y agitar, obteniendo un sólido.

f) separar el sólido obtenido en la etapa e) y someterlo a lavado, secado y calcinación a una temperatura comprendida entre 450 y 700 °C, g) añadir rutenio al sólido obtenido en la etapa f) mediante impregnación con una sal de rutenio empleando tolueno como

25 disolvente

h) secar el catalizador obtenido y tratarlo térmicamente en atmósfera no oxidante a 250 °C.

15. Uso del catalizador definido en una cualquiera de las reivindicaciones anteriores 1 a 6, para la obtención de gas natural sintético.

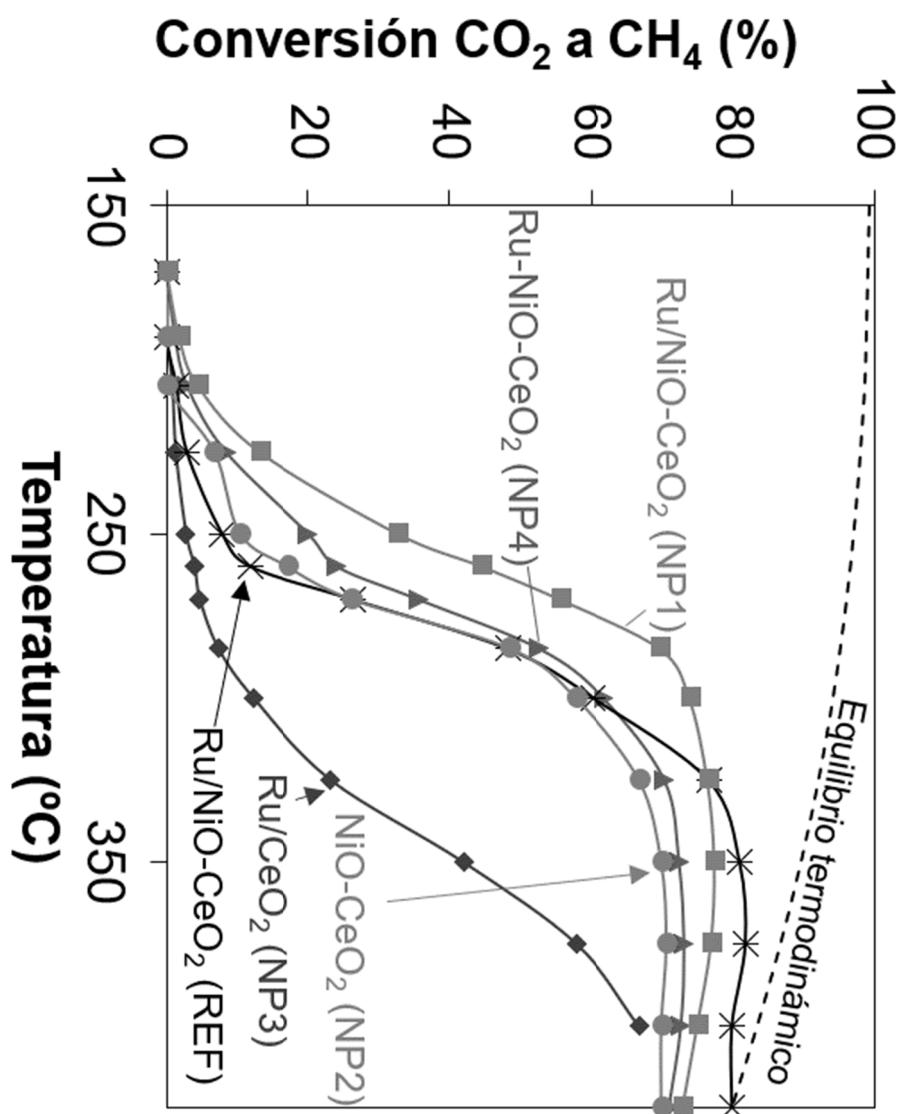
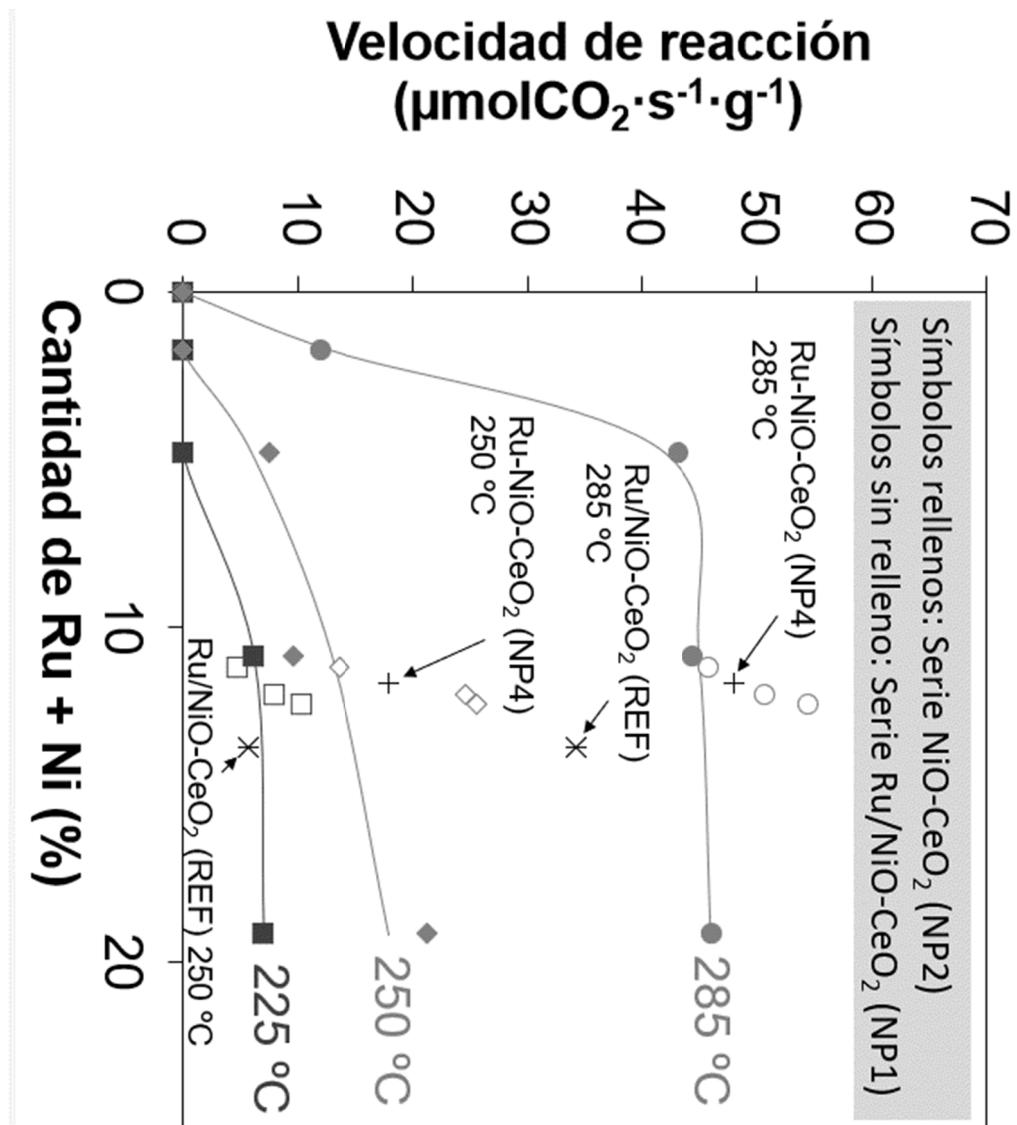


Figura 1

Figura 2



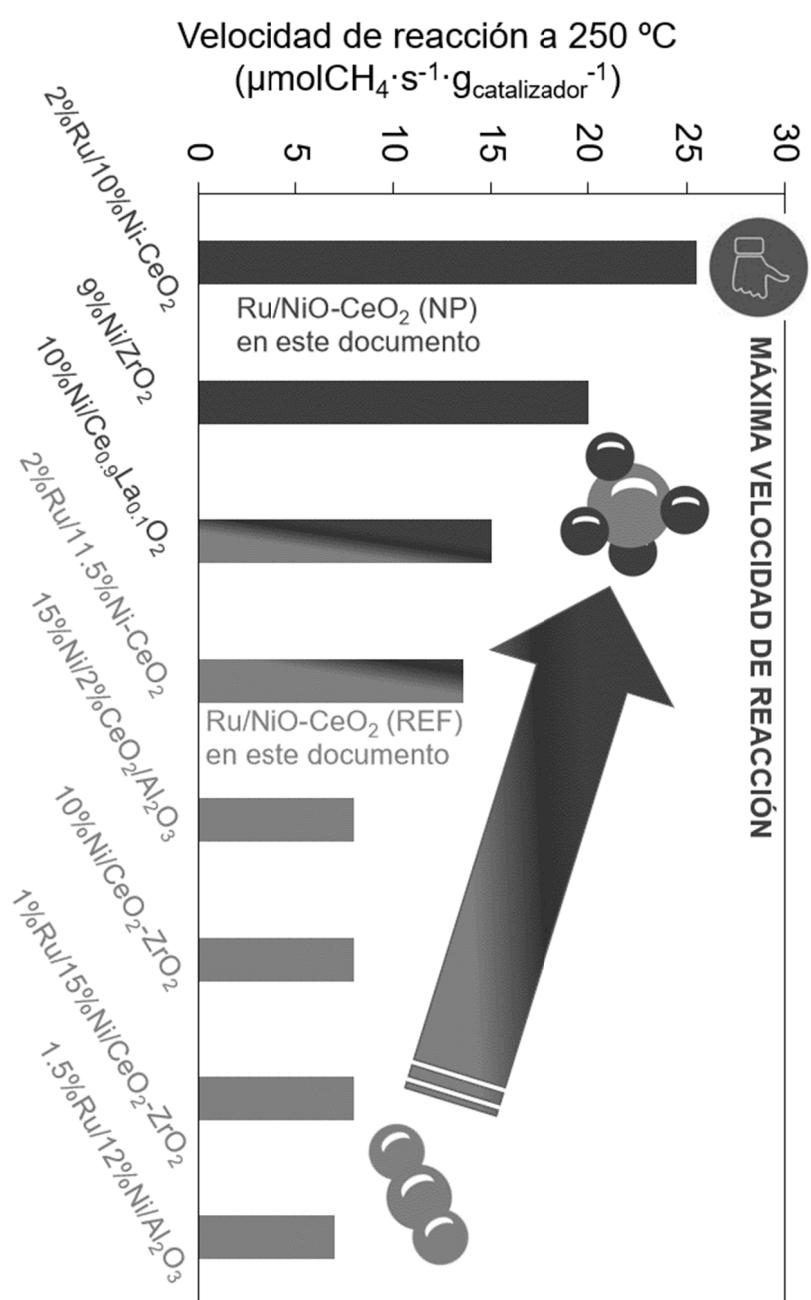


Figura 3

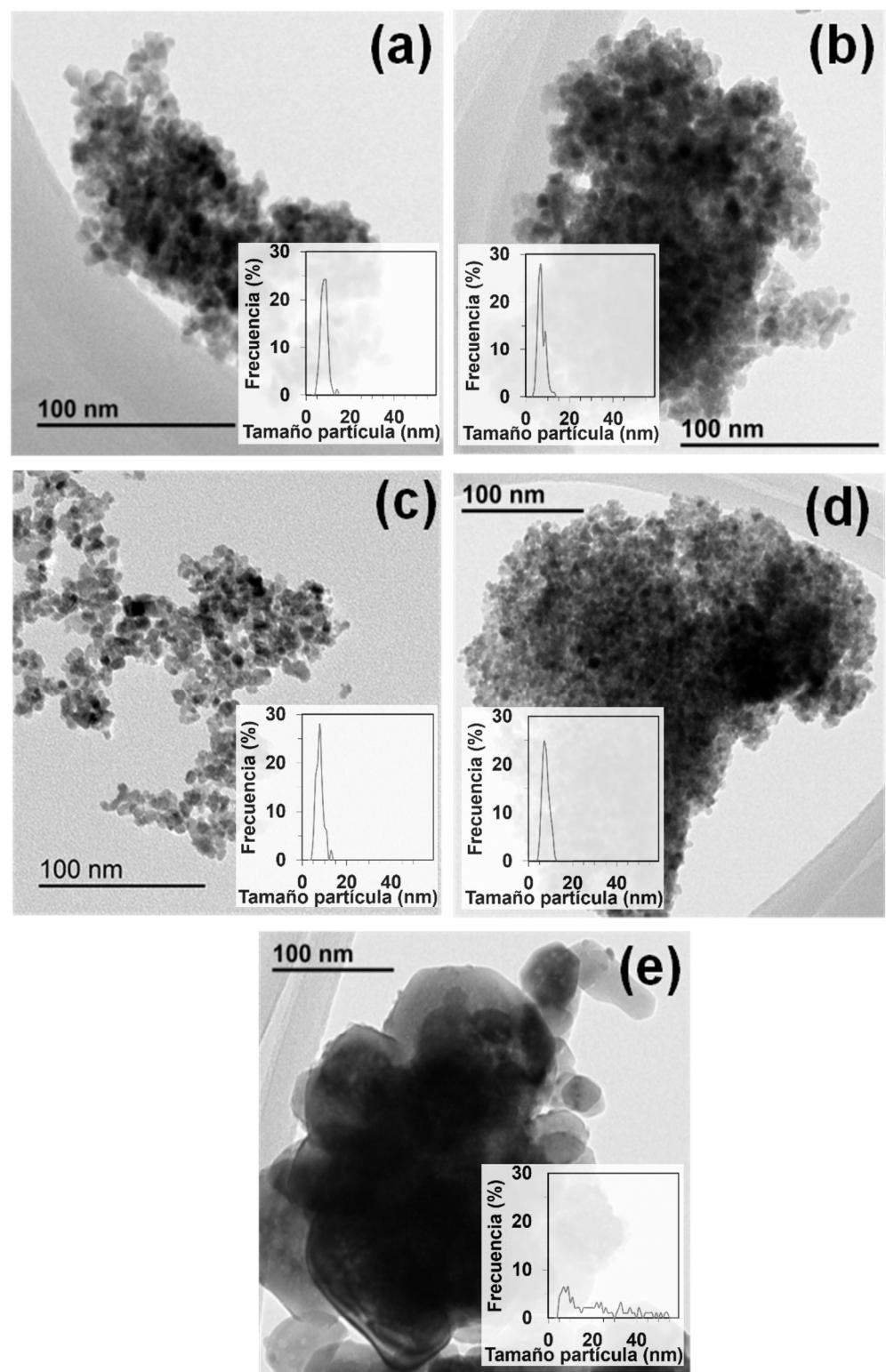


Figura 4

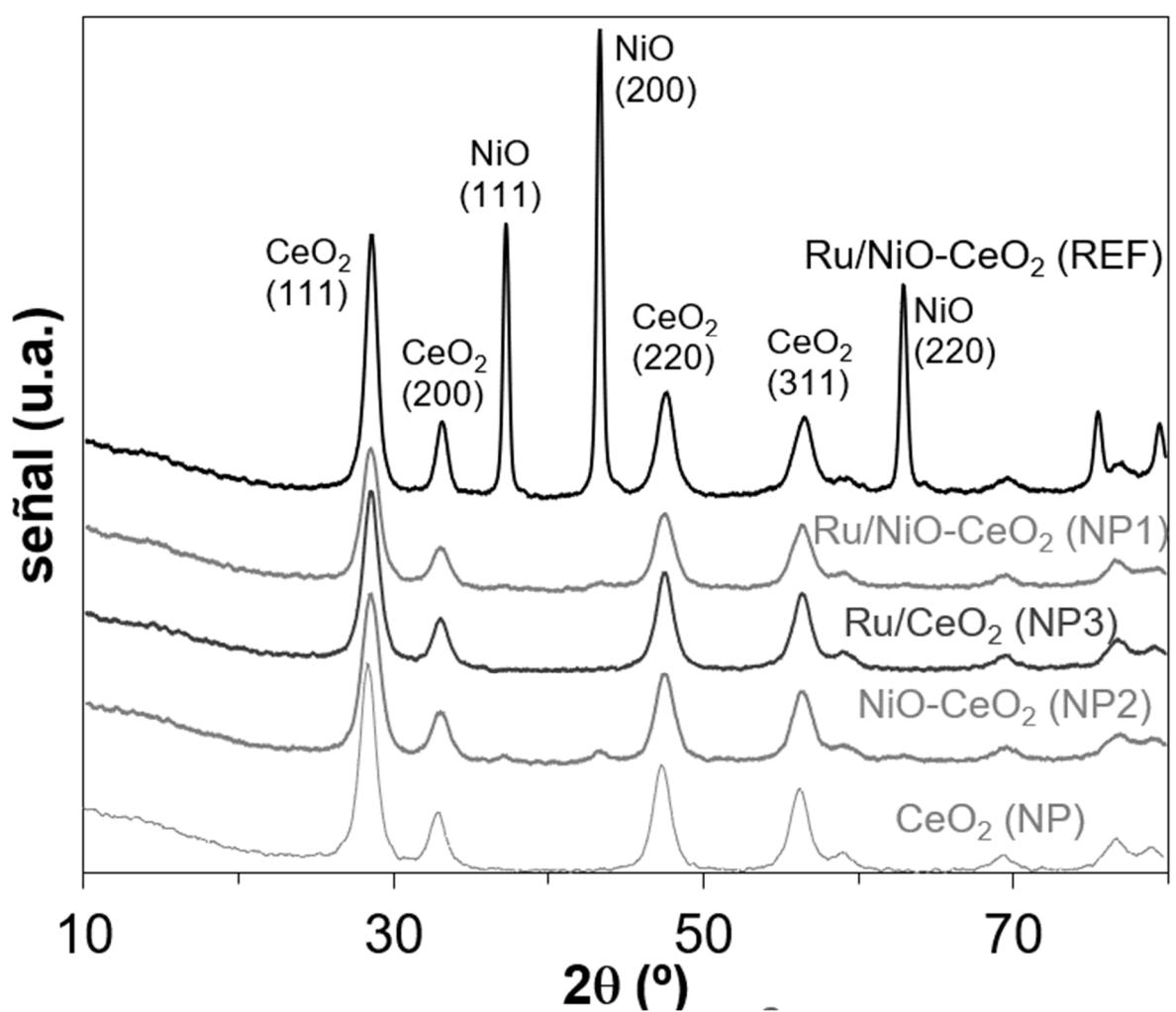


Figura 5

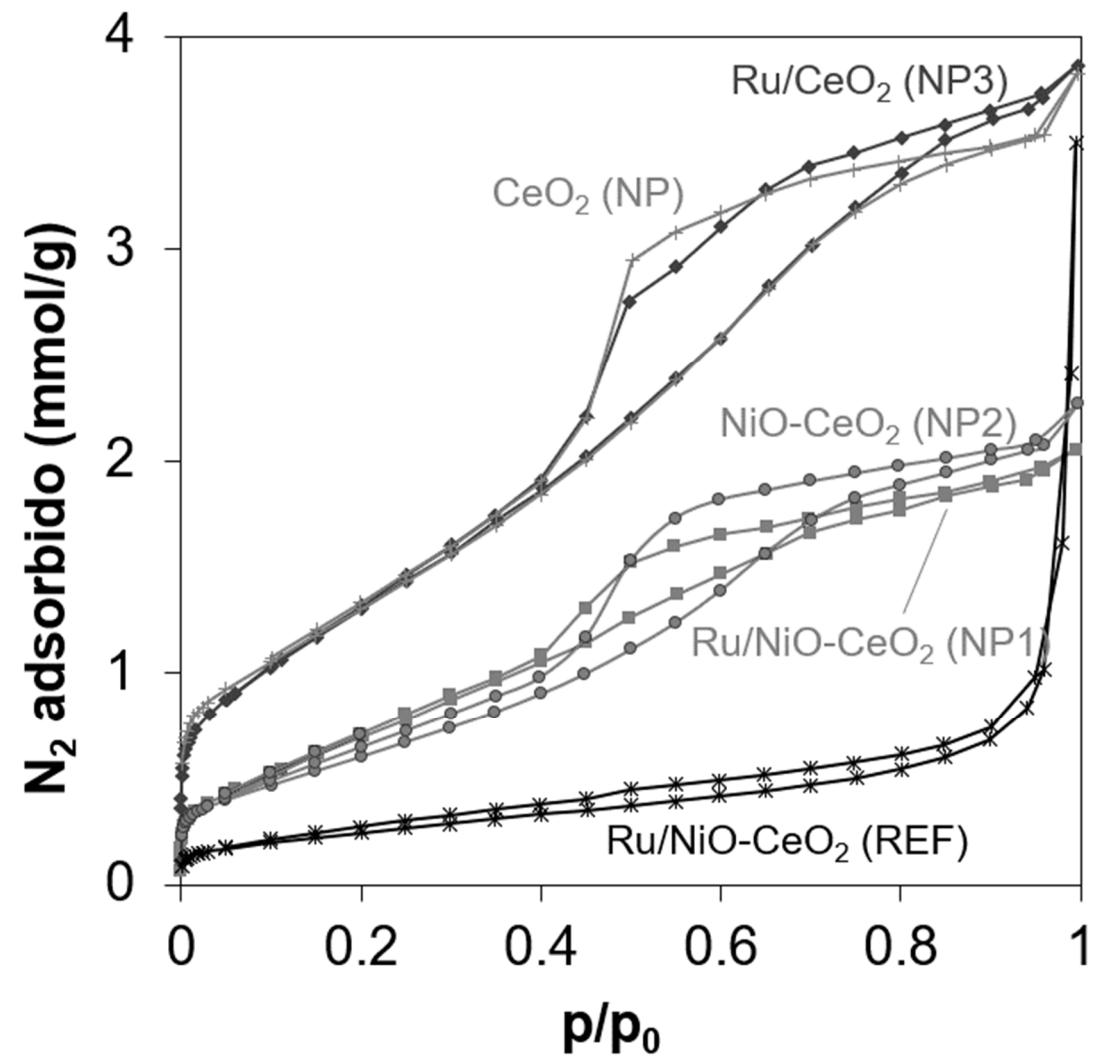


Figura 6

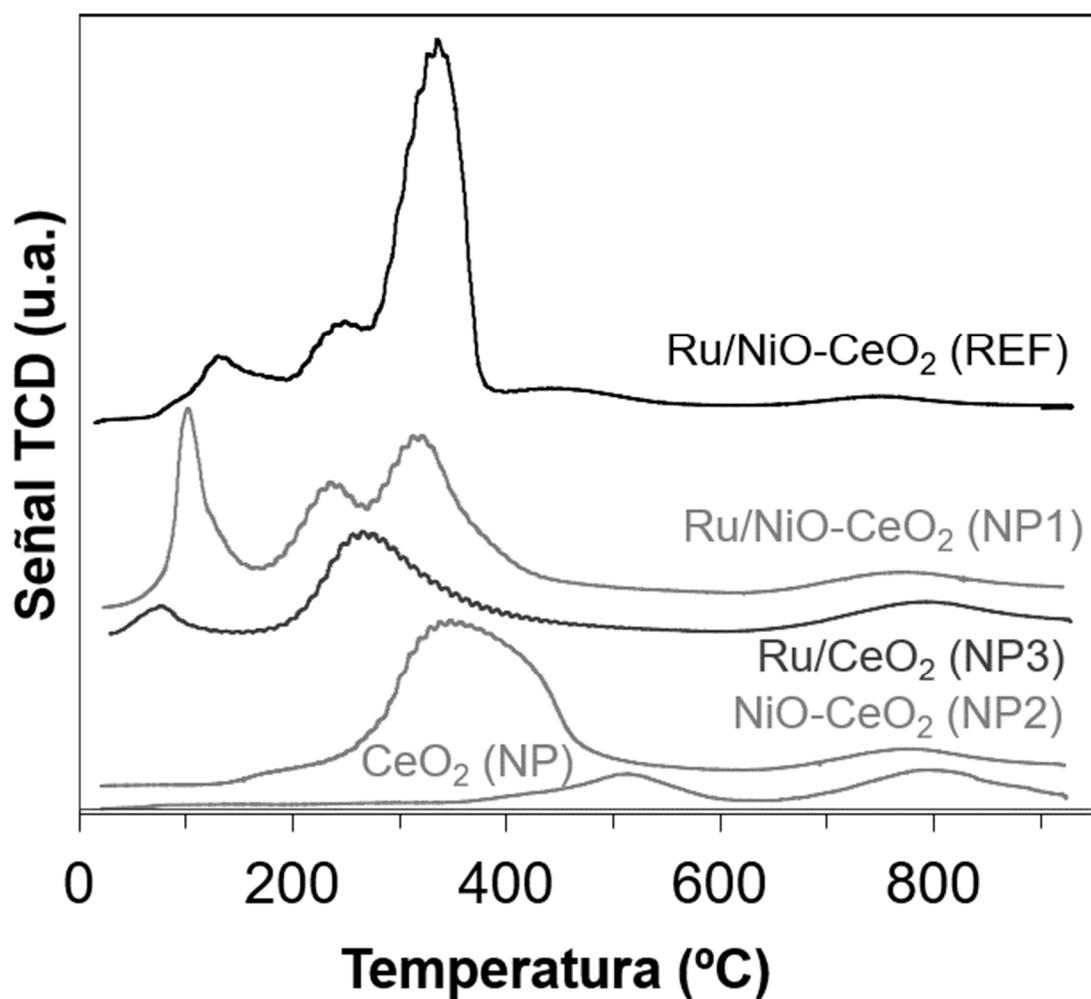


Figura 7

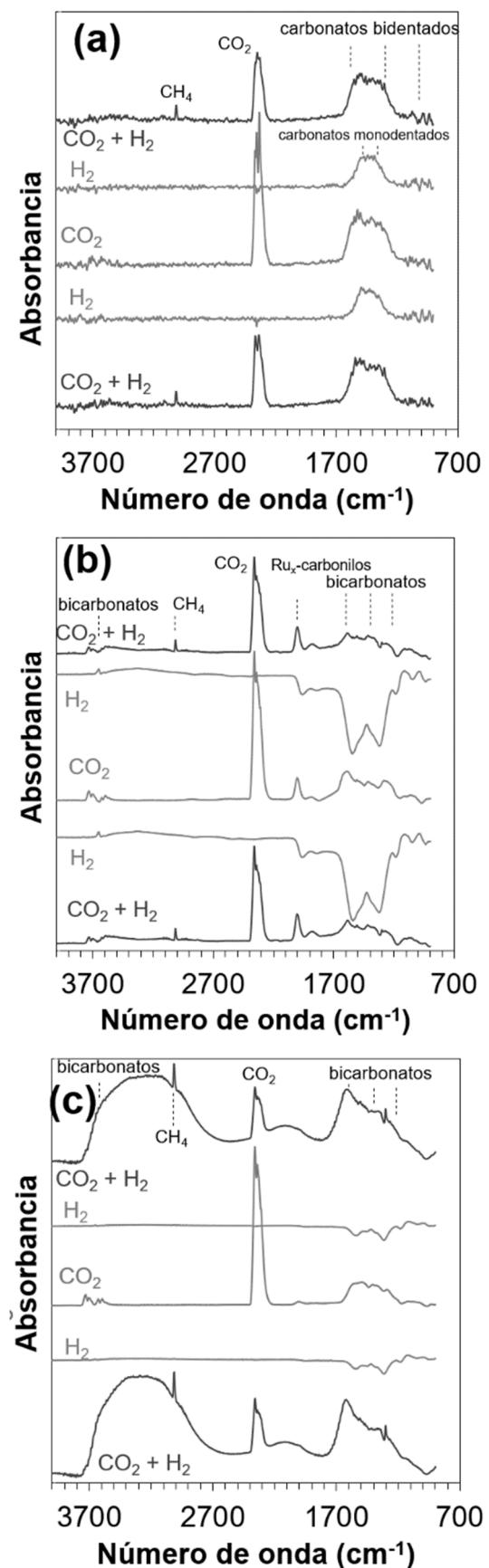


Figura 8



OFICINA ESPA駉LA
DE PATENTES Y MARCAS
ESPA駉A

②1 N.º solicitud: 202430446

②2 Fecha de presentaci髇 de la solicitud: 31.05.2024

③2 Fecha de prioridad:

INFORME SOBRE EL ESTADO DE LA TECNICA

⑤1 Int. Cl. : **B01J23/10** (2006.01)
B01D53/94 (2006.01)

DOCUMENTOS RELEVANTES

Categoría	⑥ Documentos citados	Reivindicaciones afectadas
A	ELIA, N., et al., A Highly Selective and Stable Ruthenium-Nickel Supported on Ceria Catalyst for Carbon Dioxide Methanation, ChemCatChem, 19/03/2021, Vol. 13, Nº 6, páginas 1559-1567, ISSN 1867-3880, ISSN 1867-3899 (electronic), <DOI: 10.1002/cetc.202001687>; resumen, apartados: "Catalysts preparation", "Conclusion" y Fig.1.	1-15
A	CÁRDENAS-ARENAS, A., et al., Active, selective and stable NiO-CeO ₂ nanoparticles for CO ₂ methanation, Fuel Processing Technology, 16/10/2020, Vol. 212, ISSN 0378-3820, <DOI: 10.1016/j.fuproc.2020.106637>; resumen, apartados: "Catalysts preparation", "Conclusions".	1-15
A	LOPEZ-RODRIGUEZ, S., et al., Effect of Ru loading on Ru/CeO ₂ catalysts for CO ₂ methanation, Molecular Catalysis, 01/10/2021, Vol. 515, ISSN 2468-8231, <DOI: 10.1016/j.mcat.2021.111911>; resumen, apartados: "Catalysts preparation", "Conclusions".	1-15
A	BALIKCI DEREKAYA, F., et al., The CO methanation over the Rh and Ru promoted NiO-CeO ₂ -ZrO ₂ catalysts. Gazi University Journal of Science, 01/12/2018, Vol. 31, Nº 4, páginas 1064-1077, ISSN 2147-1762 (electronic); resumen, apartados: apartados: "Catalysts preparation", "Conclusion".	1-15
A	KOJCINOVIC, J., et al., Resolving a structural issue in cerium-nickel-based oxide: a single compound or a two-phase system?. Dalton Transactions, 22/12/2023, Vol. 53, Nº 5, páginas 2082-2097, ISSN 1477-9226, ISSN 1477-9234 (electronic), <DOI: 10.1039/d3dt03280a>; resumen, apartados: "Catalysts preparation", "Conclusions".	1-15

Categoría de los documentos citados

X: de particular relevancia

Y: de particular relevancia combinado con otro/s de la misma categoría

A: refleja el estado de la técnica

O: referido a divulgación no escrita

P: publicado entre la fecha de prioridad y la de presentación de la solicitud

E: documento anterior, pero publicado después de la fecha de presentación de la solicitud

El presente informe ha sido realizado

para todas las reivindicaciones

para las reivindicaciones nº:

Fecha de realizaci髇 del informe 02.04.2025	Examinador M. d. Garc韆 Poza	Página 1/2
---	--------------------------------	---------------

Documentación mínima buscada (sistema de clasificación seguido de los símbolos de clasificación)

B01J, B01D

Bases de datos electrónicas consultadas durante la búsqueda (nombre de la base de datos y, si es posible, términos de búsqueda utilizados)

INVENES, EPODOC, WPI, NPL, XPESP, INSPEC, COMPENDEX