

UNIVERSITAT POLITÈCNICA DE VALÈNCIA

**INSTITUTO DE TECNOLOGÍA QUÍMICA
(UPV-CSIC)**



**INSTITUTO DE
TECNOLOGÍA
QUÍMICA**



CSIC
CONSEJO SUPERIOR DE INVESTIGACIONES CIENTÍFICAS



**UNIVERSITAT
POLITÈCNICA
DE VALÈNCIA**

**Desarrollo de catalizadores
heterogéneos para la producción
sostenible de hidrógeno a partir del
reformado de subproductos y
residuos derivados de la biomasa.**

TESIS DOCTORAL

Presentada por:

SALVADOR SAYAS VALERO

Dirigida por:

Dr. ANTONIO CHICA LARA

VALENCIA, DICIEMBRE 2018

Desarrollo de catalizadores heterogéneos para la producción sostenible de hidrógeno a partir del reformado de subproductos y residuos derivados de la biomasa.



**INSTITUTO DE
TECNOLOGÍA
QUÍMICA**



CSIC
CONSEJO SUPERIOR DE INVESTIGACIONES CIENTÍFICAS



**UNIVERSITAT
POLITÀCNICA
DE VALÈNCIA**

TESIS DOCTORAL

Presentada por:

SALVADOR SAYAS VALERO

Dirigida por:

Dr. ANTONIO CHICA LARA

Tribunal de evaluación:

Dra. SIBELE BERENICE CASTELLÀ PERGHER, UNIVERSIDADE FEDERAL DO RIO GRANDE DO NORTE

Dra. MÁRIA ÁNGELES LARRUBIA VARGAS, UNIVERSIDAD DE MÁLAGA

Dra. KATIA BERNARDO GUSMAO GUSMAO

Tribunal de defensa:

Presidente

Dr. LUIS JOAQUÍN MARTÍNEZ TRIGUERO, INSTITUTO UNIVERSITARIO MIXTO DE TECNOLOGÍA QUÍMICA

Secretario

Dra. SIBELE BERENICE CASTELLÀ PERGHER, UNIVERSIDADE FEDERAL DO RIO GRANDE DO NORTE

Vocal

Dr. JOSÉ LUÍS AYASTUY ARITZI. UNIVERSIDAD DEL PAÍS VASCO

AGRADECIMIENTOS.

AGRADECIMIENTOS.

En primer lugar, me gustaría agradecer al director, el **Dr. Antonio Chica Lara**, por darme la oportunidad de realizar esta tesis, con su ánimo y aliento constante. La tesis en cuestión es lo de menos, pues hace más de 10 años me dio la oportunidad de cumplir uno de mis sueños, hacer investigación y ha realizado múltiples esfuerzos para que continuara en su equipo, para que evolucionara y mejorara en mi trabajo. Su trato ha sido siempre exquisito, seguramente mucho mejor del que le he dispensado yo a él.

También a mi tutora, **Dr. Sara Iborra Chornet** por ayudarnos a mí y otros doctorandos a estar al día de los trámites y de la información necesaria para llevar a cabo, de manera satisfactoria, la tesis doctoral.

Por supuesto, a **Javi Da Costa**, por su paciencia infinita en la resolución de problemas de laboratorio, sobretodo de tipo informático, un trocito de la tesis es tuya también.

A mis chicas de los almuerzos, cada día quedamos menos, **Eva, Aroa, Esther, Cris**, y a las que ya no están, **María, Inma, Rut**, sin esos ratitos de café contándonos nuestros problemas, cada vez más serios y menos triviales, esto no hubiera sido posible.

Al **resto de personal del ITQ**, desde los Investigadores en plantilla, los técnicos, contratados, becarios, el ambiente de trabajo es excelente y el trato que me habéis dado, inmejorable.

En especial a los que **han realizado el TFG y TFM** conmigo (y con Antonio, por supuesto), me habéis permitido saber que puedo conducir estos trabajos, lo que me hace ver la evolución que he tenido en el centro.

Y al **ITQ**, como colectivo, es y ha sido un orgullo llevar este escudo y decir a compañeros, amigos y conocidos que he pertenecido a uno de los centros excelentes de este país.

A nivel personal, como no, mis padres, **Salvador y M^a Jesús**, que me han educado lo mejor que han sabido, y se han dejado todo en el empeño, desde que era un niño despistado hasta ahora que me acerco peligrosamente a los 40. Este es el colofón final a vuestro esfuerzo, desde que empecé en el cole. También a mis segundos padres, **Amelia y Toni**, a los que me resisto a llamarlos suegros, que han sido un gran apoyo en la tesis y lo más importante, la vida.

A todos mis amigos, a mis hermanos **Abbasies**, por esa sonrisa que se me pone en la cara cada vez que os veo, porque sé que no será la última, sabiendo que en las horas siguientes van a haber muchas más. Por ir derrochando humildad donde quiera que vais. Finalmente, al resto de amigos que tengo y he ido dejando en el camino, por las vivencias que hemos experimentado juntos.

Al **baloncesto**, por permitirme descubrir ese juego tan perfecto y tan imperfecto a veces, que hace 3 décadas que practico y no puedo dejarlo, ha sido una de las cosas que más me ha enseñado en la vida, trabajo en equipo, superación, esfuerzo, no darse por vencido, sobre todo la diversión y el sufrimiento que he experimentado con las victorias y derrotas.

Finalmente, como no, a **Amelia**, mi todo, por animarme a finalizar la tesis, por enseñarme a ser mejor persona, a querer, a respetar, a mejorar, a sonreír a la vida y muchas otras cosas más. Pero sobre todo por ese proyecto vital que tenemos en mente y que seguro vamos a cumplir. TVLIRC.

¡Y si me dejo a alguien, que seguro que sí, también! ¡Muchas gracias a todos!!

AGRADECIMIENTOS.

Índice de contenidos.

1. INTRODUCCIÓN Y OBJETIVOS.	3
1.1 LA PROBLEMÁTICA ENERGÉTICA ACTUAL.	7
1.1.1 Reservas y consumo de combustibles fósiles.	7
1.1.2 Precio y suministro de los combustibles fósiles.	12
1.1.3 Contaminación asociada.	16
1.2 BÚSQUEDA DE ALTERNATIVAS ENERGÉTICAS. EL HIDRÓGENO.	22
1.2.1 El hidrógeno. Vector energético.	22
1.2.2 Estado actual de la producción de hidrógeno.	24
1.2.3 Destino final del hidrógeno producido.	26
1.3 REFORMADO CATALÍTICO DE MATERIAS PRIMAS RENOVABLES COMO FUENTE DE HIDRÓGENO. ETANOL, GLICERINA Y FURFURAL.	28
1.3.1 Etanol.	28
1.3.1.1 Etanol a hidrógeno. Tecnologías de producción.	31
✓ Reformado de etanol con vapor de agua.	31
✓ Oxidación parcial.	32
✓ Reformado autotérmico.	32
1.3.1.2 Reformado de etanol con vapor de agua (REVA). Estado del arte.	33
✓ Efecto de las condiciones de reacción.	33
✓ Naturaleza del catalizador.	35
✓ Mecanismo de reacción.	36
✓ Desactivación del catalizador.	36
1.3.2 Gasoholes oalconaftas.	40
1.3.2.1 Reformado con vapor de gasohol. Estado del arte.	42
1.3.3 Glicerina	43
1.3.3.1 Glicerina como portadora de hidrógeno.	43
1.3.3.2. Glicerina a hidrógeno. Tecnologías de producción.	44
✓ Pirólisis y gasificación.	44
✓ Reformado con vapor de agua.	45
✓ Reformado autotérmico con vapor de agua.	45
✓ Reformado en fase acuosa.	46

1.3.3.3. Reformado con glicerina con vapor de agua (RGVA). Estado del arte.....	46
✓ Efecto de las condiciones de reacción.	47
✓ Naturaleza del catalizador.	48
✓ Mecanismo de reacción.	49
✓ Desactivación del catalizador.	50
1.3.4 Furfural.....	53
1.3.4.1 Furfural como portador de hidrógeno.....	53
1.3.4.2. Furfural como subproducto renovable para la producción de hidrógeno por reformado con vapor de agua.....	53
1.3.4.3 Reformado de furfural con vapor de agua (RFVA). Estado del arte.....	56
1.4 OBJETIVOS.....	59
1.5. BIBLIOGRAFÍA.....	60

2. MATERIALES Y MÉTODOS 73

2.1 REACTIVOS UTILIZADOS.....	77
2.1.1 Sólidos.....	77
2.1.2 Líquidos.....	78
2.1.3 Gases.....	78
2.2 PREPARACIÓN DE CATALIZADORES.....	79
2.2.1. Zeolitas deslaminadas (ITQ-2) promovidas con Ni y Co. Artículo 1.....	79
2.2.1.1 Preámbulo.....	79
2.2.1.2 Preparación de zeolitas deslaminadas (ITQ-2).....	81
2.2.2 Hidróxidos dobles laminares de Zn promovidos con Ni y Re. Artículo 2.....	82
2.2.2.1 Preámbulo.....	82
2.2.2.2 Preparación de hidróxidos dobles laminares promovidos con Ni.....	83
2.2.2.3 Incorporación de co-aditivos, Re.....	84
2.2.3 Sepiolita natural promovida con Ni y Co. Artículos 3-5.....	84
2.2.3.1 Preámbulo.....	84
2.2.3.2 Preparación de sepiolita natural promovida con Ni y Co.....	85
2.3 TÉCNICAS DE CARACTERIZACIÓN.....	87
2.3.1 Análisis químico por AES-ICP. Artículos 1-5.....	87
2.3.2 Análisis Elemental (AE). Artículos 1, 3, 4, 5.....	87
2.3.3 Determinación de la superficie específica (BET). Artículos 1-5.....	87
2.3.4. Difracción de rayos X en polvo (DRX). Artículos 1-5.....	88

2.3.5 Microscopía electrónica de transmisión (TEM). Artículos 3-5.....	89
2.3.6 Reducción a temperatura programada (TPR-H ₂). Artículos 1-5.....	90
2.3.7 Espectroscopía fotoelectrónica de rayos X (XPS). Artículo 2.....	90
2.3.8 Quimisorción de hidrógeno. Artículos 1-3.....	91
2.4 ENSAYOS CATALÍTICOS DE REFORMADO CON VAPOR DE AGUA DE ETANOL, MEZCLAS ETANOL-NAFTA, GLICERINA Y FURFURAL.....	92
2.4.1 Sistema de reacción.....	92
2.4.2 Análisis de los productos de reacción.....	93
2.4.3 Descripción de un ensayo catalítico.....	94
2.5 BIBLIOGRAFÍA.....	97

3. ARTÍCULO 1: REVA. **103**

<u>Datos de interés</u>	107
<u>Índices de calidad</u>	107
<u>ABSTRACT</u>	109
<u>3.1. INTRODUCTION</u>	109
<u>3.2. EXPERIMENTAL</u>	112
3.2.1. Preparation of catalysts.....	112
3.2.2. Characterization techniques.....	113
3.2.3. Catalytic study.....	113
<u>3.3. RESULTS AND DISCUSSION</u>	114
3.3.1. Characterization.....	114
3.3.2. Catalytic activity.....	117
<u>3.4. CONCLUSIONS</u>	121
<u>ACKNOWLEDGMENTS</u>	121
<u>REFERENCES</u>	122

4. ARTÍCULO 2: RENVA. **125**

<u>Datos de interés</u>	129
<u>Índices de calidad</u>	129
<u>ABSTRACT</u>	129
<u>4.1 INTRODUCTION</u>	130
<u>4.2. EXPERIMENTAL</u>	131

4.2.1. Preparation of catalysts.....	131
4.2.2. Characterization techniques.....	131
4.2.3 Catalytic Study.....	132
4.3. RESULTS AND DISCUSSION.....	133
4.3.1 First Generation of catalysts. Optimum amount of Ni.....	133
4.3.1.1 Characterization of the Ni-LDH samples.....	133
4.3.2.1 Ethanol steam reforming using LDH-based catalysts with different amount of Ni.....	137
4.3.2 Second generation of catalysts. Re incorporation.....	139
4.3.2.1 Characterization of Re-20Ni-LDH sample.....	139
4.3.2.2 Ethanol steam reforming using LDH-based catalyst promoted with Re.....	142
4.3.2.3 Naphtha steam reforming using LDH-based catalyst promoted with Re.....	143
4.3.2.4 Hydrocarbons and alcohols mixtures steam reforming.....	143
4.4. CONCLUSIONS.....	145
REFERENCES.....	146

5. ARTÍCULO 3: RGVA.

153

Datos de interés.....	157
Índices de calidad.....	157
ABSTRACT.....	159
5.1 INTRODUCTION.....	159
5.2. EXPERIMENTAL.....	160
5.2.1. Catalysts preparation.....	160
5.2.2. Characterization techniques.....	160
5.2.3. Catalytic study.....	161
5.3. RESULTS AND DISCUSSION.....	162
5.3.1. Catalysts Characterization.....	162
5.3.2. Glycerol steam reforming results.....	166
5.3.3. Deactivation studies.....	169
5.4. CONCLUSIONS.....	172
ACKNOWLEDGEMENTS.....	172
REFERENCES.....	173

6. ARTÍCULO 4: RFVA.

177

<u>Datos de interés</u>	181
<u>Índices de calidad</u>	181
<u>ABSTRACT</u>	183
<u>6.1. INTRODUCTION</u>	183
<u>6.2. EXPERIMENTAL</u>	184
<u>6.2.1. Preparation of catalysts</u>	184
<u>6.2.2. Characterization techniques</u>	184
<u>6.2.3. Catalytic study</u>	185
<u>6.3. RESULTS AND DISCUSSION</u>	186
<u>6.3.1. Catalytic activity</u>	186
<u>6.3.2. Characterization</u>	189
<u>6.4. CONCLUSIONS</u>	192
<u>ACKNOWLEDGMENTS</u>	193
<u>REFERENCES</u>	194

7. ARTÍCULO 5: RFVA.

197

<u>Datos de interés</u>	201
<u>ABSTRACT</u>	201
<u>7.1. INTRODUCTION</u>	201
<u>7.2. EXPERIMENTAL</u>	202
<u>7.2.1. Preparation of catalysts</u>	202
<u>7.2.2. Characterization techniques</u>	203
<u>7.2.3. Catalytic study</u>	203
<u>7.3. RESULTS AND DISCUSSION</u>	204
<u>7.3.1. Catalytic activity</u>	204
<u>7.3.2. Characterization</u>	206
<u>7.3.3. Catalyst stability</u>	210
<u>7.4. CONCLUSIONS</u>	212
<u>ACKNOWLEDGMENTS</u>	212
<u>REFERENCES</u>	213

8. <u>CONCLUSIONES.</u>	<u>219</u>
9. <u>PRODUCCIÓN CIENTÍFICA.</u>	<u>223</u>
10. <u>RESUMEN-ABSTRACT-RESUM</u>	<u>227</u>

CAPÍTULOS

1 INTRODUCCIÓN Y OBJETIVOS.

Índice de contenidos:

1.1 LA PROBLEMÁTICA ENERGÉTICA ACTUAL.	7
1.1.1 Reservas y consumo de combustibles fósiles.....	7
1.1.2 Precio y suministro de los combustibles fósiles.	12
1.1.3 Contaminación asociada.....	16
1.2 BÚSQUEDA DE ALTERNATIVAS ENERGÉTICAS. EL HIDRÓGENO.	21
1.2.1 El hidrógeno. Vector energético.	22
1.2.2 Estado actual de la producción de hidrógeno.....	23
1.2.3 Destino final del hidrógeno producido.	25
1.3 REFORMADO CATALÍTICO DE MATERIAS PRIMAS RENOVABLES COMO FUENTE DE HIDRÓGENO. ETANOL, GLICERINA Y FURFURAL.	28
1.3.1 Etanol.	28
1.3.1.1 Etanol a hidrógeno. Tecnologías de producción.	31
✓ Reformado de etanol con vapor de agua.....	31
✓ Oxidación parcial.....	32
✓ Reformado autotérmico.....	32
1.3.1.2 Reformado de etanol con vapor de agua (REVA). Estado del arte.	33
✓ Efecto de las condiciones de reacción.	33
✓ Naturaleza del catalizador.	35
✓ Mecanismo de reacción.....	36
✓ Desactivación del catalizador.....	36
1.3.2 Gasoholes oalconaftas.....	40
1.3.2.1 Reformado con vapor de gasohol. Estado del arte.	42
1.3.3 Glicerina.	43
1.3.3.1 Glicerina como portadora de hidrógeno.	43
1.3.3.2. Glicerina a hidrógeno. Tecnologías de producción.	44
✓ Pirólisis y gasificación.	44
✓ Reformado con vapor de agua.	45
✓ Reformado autotérmico con vapor de agua.	45
✓ Reformado en fase acuosa.	46
1.3.3.3. Reformado con glicerina con vapor de agua (RGVA). Estado del arte.	46
✓ Efecto de las condiciones de reacción.	47
✓ Naturaleza del catalizador.	48
✓ Mecanismo de reacción.	49

1 INTRODUCCIÓN Y OBJETIVOS.

✓ Desactivación del catalizador.	50
1.3.4 Furfural.....	53
1.3.4.1 Furfural como portador de hidrógeno.	53
1.3.4.2. Furfural como subproducto renovable para la producción de hidrógeno por reformado con vapor de agua.....	53
1.3.4.3 Reformado de furfural con vapor de agua (RFVA). Estado del arte.	56
1.4 OBJETIVOS.....	59
1.5. BIBLIOGRAFÍA.....	60

1.1 LA PROBLEMÁTICA ENERGÉTICA ACTUAL.

El inminente agotamiento de los combustibles fósiles, su cada vez más costosa extracción y sobretodo, el incremento de emisiones contaminantes derivadas de su combustión, hacen necesaria una revisión profunda del modelo energético actual.

Por otro lado, el precio de los combustibles fósiles va en constante aumento, siendo cada vez más caro disponer de la misma cantidad de energía. Además de que la demanda energética mundial no para de ascender, lo que, junto a su naturaleza no renovable, hace insostenible el sistema energético actual.

Por si esto fuera poco, la explotación de los combustibles fósiles está conduciendo a una contaminación que crece paulatinamente, provocando lo que se conoce como efecto invernadero o calentamiento global, al que le acompañan fenómenos devastadores para el planeta como desertización, fusión de los casquetes polares, intervalos cada vez más extremos de temperatura en determinadas zonas e incluso desastres naturales en lugares que nunca antes tuvieron una situación similar.

Teniendo en cuenta que los cimientos de la economía energética actual se sostienen sobre estas fuentes de energía, sería conveniente y necesaria la búsqueda de energías alternativas que permitieran su sustitución de manera barata, sostenible y medioambientalmente amigable.

A continuación, se describen de una manera más detallada estos problemas con el fin de dar una visión más concreta sobre el origen del problema energético y la necesidad de buscar alternativas más sostenibles.

1.1.1 Reservas y consumo de combustibles fósiles.

✓ **Petróleo**

El petróleo es una mezcla de origen natural donde predominan mayoritariamente los compuestos de carbono e hidrógeno (hidrocarburos). No obstante, también existen cantidades significativas de N, S, O y pequeñas cantidades de otros elementos. En el petróleo, se pueden distinguir 3 fases:

Gaseosa: gas natural.

Líquida: aceite crudo.

Sólida o semisólida: bitumen, asfalto.

La fracción líquida es la más significativa y la que va a determinar las principales características del petróleo. Así pues, el petróleo, puede ser más pesado (compuestos de bajo punto de ebullición e hidrocarburos parafínicos) o ligero (elevado punto de ebullición, compuestos más pesados), dependiendo de su densidad relativa. En cuanto al olor, se distinguen los petróleos dulces, de bajo contenido en S, de los petróleos ácidos, de alto contenido en azufre.

1 INTRODUCCIÓN Y OBJETIVOS.

El petróleo contiene un alto rango de moléculas y grupos funcionales, y su composición elemental suele estar comprendida entre un 84-87% de C, un 11-14% de H, un 0-2% de S y un 0-2% de N.

En cuanto a la variedad de compuestos que pueden formar parte del petróleo, podemos destacar:

Compuestos saturados.

Aromáticos.

Compuestos con heteroátomos como el S, O y N. [1]

El petróleo es sometido a un proceso de refino, donde se separa en sus fracciones principales:



Figura 1.1.1.1: Fracciones del petróleo [2].

El refino de petróleo se inicia con la separación del petróleo crudo en diferentes fracciones de la destilación.

– Destilación fraccionada: consiste en separar el agua que contiene y posteriormente calentar el crudo a altas temperaturas en un horno para luego introducirlo en una torre, de tal manera que la parte más ligera se volatiliza, ascendiendo por ella, mientras que la más pesada permanece líquida fluyendo hacia el fondo de la misma; la fracción ligera es rica en los componentes más volátiles, mientras que en la fracción pesada abundan las moléculas más largas, que no se evaporan. Este proceso se da en la torre de destilación, y el crudo entra caliente en entre 330 y 360°C.

– Fracciones del crudo: los componentes del crudo, se van separando en la torre de destilación según sus diferentes puntos de ebullición; los productos más ligeros, GLP y naftas, ascienden a la parte

1 INTRODUCCIÓN Y OBJETIVOS.

superior de la torre, mientras que los más pesados, como el crudo reducido, se sitúan en la parte inferior. Los productos intermedios, queroseno y gasóleo, se concentran en la zona central.

– Destilación al vacío: que se realiza al crudo reducido, es la fracción final de la torre, o lo que es lo mismo, la fracción más pesada, la que está en el fondo de la torre de destilación. Esta fracción no puede calentarse por encima de los 400°C, ya que producirían reacciones químicas no controladas de craqueo o de reformado.

Las fracciones se tratan más a fondo para convertirlas en mezclas de productos con los derivados del petróleo netamente comerciables y más útiles por diversos y diferentes métodos:

– Craqueo: es la rotura controlada de moléculas grandes (hidrocarburos de elevado peso molecular como queroseno fuelóleo), en otras más pequeñas (de menor peso molecular, como las naftas), que se pueden usar en la fabricación de gasolinas y gasóleos. Esta rotura se puede hacer por calor (craqueo térmico) o usando catalizadores (craqueo catalítico).

– Reformado: proceso de reordenación de los átomos de las moléculas, con el fin de obtener compuesto con mejores propiedades como gasolinas o que sirvan de base para la fabricación de benceno.

– Fracciones ligeras: sometidas primero a un proceso en el que se elimina el azufre presente; posteriormente se convierten los mercaptanos y por último se separan el butano y el propano. Estos productos se venden al exterior como carburantes para el hogar, aunque una parte se usa en el consumo interno de la planta.

El petróleo permanece como el combustible más utilizado en el mundo con un 33% respecto del total, pese a que la tendencia en su consumo está siendo decreciente en los últimos 13 años. Las reservas de crudo son limitadas, se estima que existen reservas probadas de $1,71 \cdot 10^9$ barriles, además, es el segundo año consecutivo en que las reservas mundiales bajan, lo que alcanzaría, a un ritmo constante y equivalente al actual, para los próximos 51 años [3]. Este dato no tiene por qué ser definitivo, ya que el ritmo de consumo y de producción no son constantes, y porque se van encontrando nuevos pozos o desarrollando nuevas tecnologías de extracción más eficientes.

En cualquier caso, el panorama no es muy alentador puesto que lo que conocemos como “petróleo convencional” es cada vez más escaso, teniendo que recurrir al procesado de crudos más pesados, con mayor cantidad de impurezas y más difíciles de extraer (**Figura 1.1.1.2**).

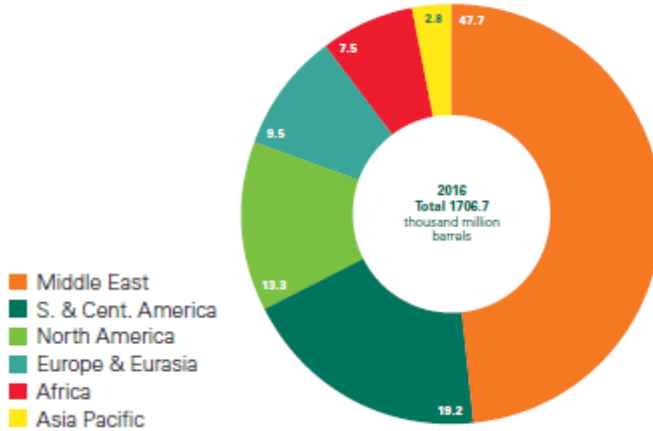


Figura 1.1.1.2: Reservas mundiales de petróleo [3].

✓ **Gas natural.**

El gas natural es otra fuente de energía no renovable formada por una mezcla de gases ligeros que se encuentra junto a los yacimientos de petróleo y de carbón. Aunque su composición varía en función del yacimiento, está compuesto principalmente por metano en cantidades que pueden superar el 90 o 95% (p. ej., el gas no-asociado del pozo West Sole en el Mar del Norte) [4]. Suele contener otros gases como nitrógeno, ácido sulfhídrico, helio y mercaptanos. Como ejemplo de contaminantes cabe mencionar el gas no-asociado de Kapuni (NZ) que contiene hasta 49% de CO₂ [5]. Como fuentes adicionales de este recurso natural, se están investigando los yacimientos de hidratos de metano que, según estimaciones, pueden suponer una reserva energética muy superior a las reservas actuales de gas natural [3].

El gas natural es el tercero en el ranking de los combustibles a nivel mundial [6], con una tendencia creciente, alcanzando un 24% de la energía global consumida. Sin embargo, las reservas de gas natural también son limitadas. Se estima que existen unas reservas probadas de $1,87 \cdot 10^{14}$ metros cúbicos, lo que alcanzaría, al ritmo actual de consumo, para los próximos 53 años [3]. **Figura 1.1.1.3.**

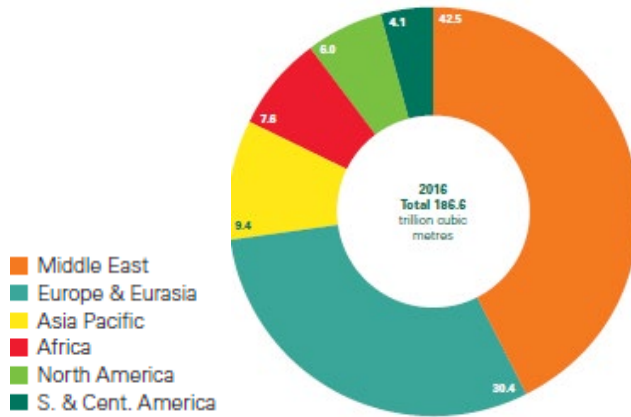


Figura 1.1.1.3: Reservas mundiales de petróleo [3].

✓ **Carbón.**

El carbón o carbón mineral es una roca sedimentaria de color negro, muy rica en carbono y con cantidades variables de otros elementos, principalmente hidrógeno, azufre, oxígeno y nitrógeno. La mayor parte del carbón se formó durante el período Carbonífero (hace 359 a 299 millones de años [3]). Se trata también de un combustible fósil no renovable.

El carbón ha desbancado al gas natural como segundo combustible a nivel mundial con $11,4 \cdot 10^{11}$ Tm, en gran parte debido a la industria China del carbón, alcanzando un 30% del total. Las reservas de carbón también son limitadas, se estima que existen reservas suficientes para los próximos 153 años [3].

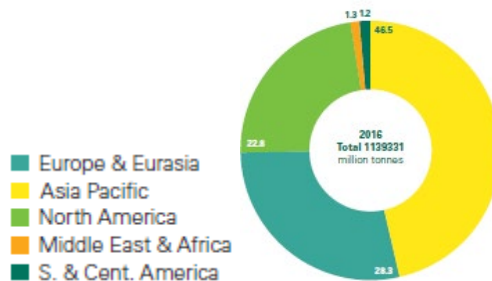


Figura 1.1.1.4: Reservas mundiales de carbón [3].

✓ **Visión general.**

En la **Figura 1.1.1.5** podemos observar la tendencia creciente respecto al consumo de estos combustibles, y otros, entre 1990 y 2016:

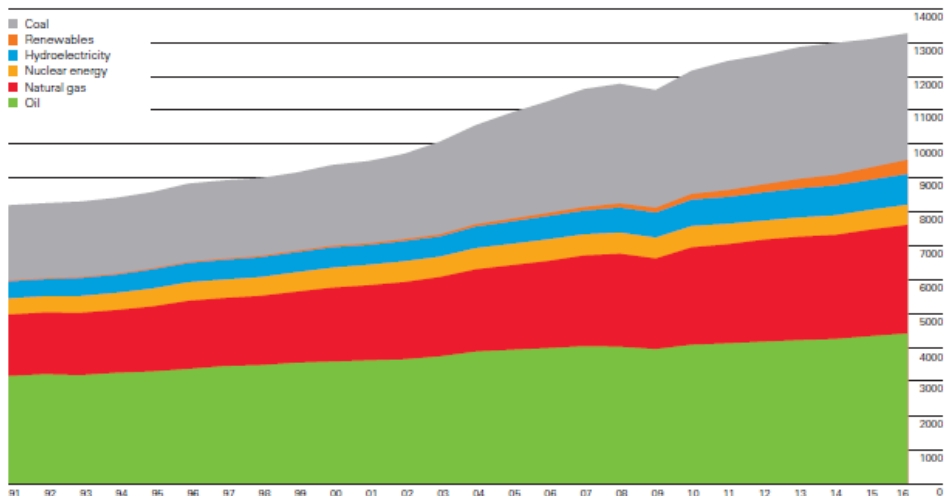


Figura 1.1.1.5 Consumo de energía a nivel mundial [3].

Hay que destacar que el consumo energético mundial creció un 1% en 2016. Según el tipo de energía consumida, cabe subrayar que la energía nuclear se va estancando en el rango de años estudiados, la energía hidroeléctrica crece ligeramente, así como las renovables, que se van abriendo hueco en el mix energético mundial, llegando a un 2,6% del total en 2016. El combustible dominante a nivel mundial sigue siendo el petróleo, seguido del carbón, y en tercer lugar, el gas natural.

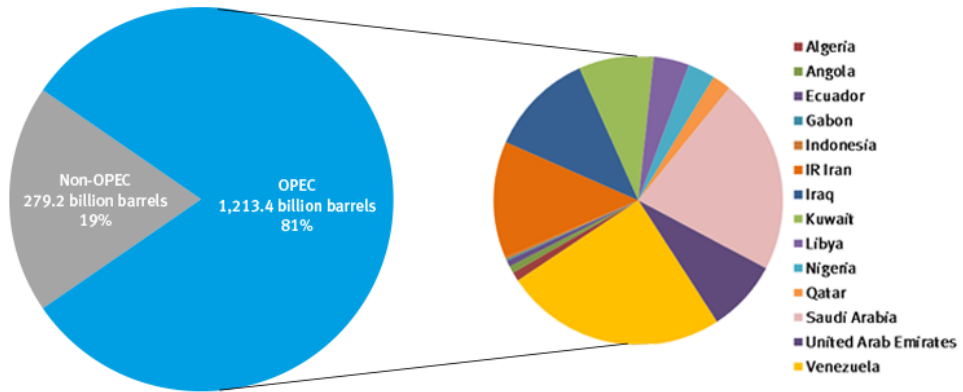
En la **Figura 1.1.1.5** también se puede ver que existe una dependencia energética mundial casi total con respecto a los combustibles fósiles y, pese a que la tendencia de las renovables es a crecer de manera importante, se hace necesario poner en práctica con mayor intensidad la utilización de alternativas energéticas más sostenibles y de carácter renovable.

1.1.2 Precio y suministro de los combustibles fósiles.

✓ **Petróleo.**

Como es sabido, los pozos petrolíferos no se encuentran distribuidos uniformemente sobre la tierra, estando en manos de unos pocos países (**Tabla 1.1.2.1**). Esto hace que su suministro sea dependiente de las políticas económicas de éstos países, siendo muy sensible a los conflictos que estos pudieran tener.

OPEC share of world crude oil reserves, 2015



OPEC proven crude oil reserves , at end 2015 (billion barrels, OPEC share)

Venezuela	300.88	24.8%	Kuwait	101.50	8.4%	Qatar	25.24	2.1%	Indonesia	3.23	0.3%
Saudi Arabia	266.46	22.0%	United Arab Emirates	97.80	8.1%	Algeria	12.20	1.0%	Gabon	2.00	0.2%
IR Iran	158.40	13.1%	Libya	48.36	4.0%	Angola	9.52	0.8%			
Iraq	142.50	11.7%	Nigeria	37.06	3.1%	Ecuador	8.27	0.7%			

Source: OPEC Annual Statistical Bulletin 2016.

Figura 1.1.2.1: Reservas mundiales de crudo por países (Basada en datos de OPEP [7]).

Como se puede ver en la **Figura 1.1.2.1**, casi el 98% de las reservas de petróleo existente en la tierra se localizan en 10 países [7]. Este dato confirma la existencia de una distribución muy localizada del crudo, y dependiente de las políticas económicas de éstos países, pudiendo regular su precio y suministro de acuerdo a sus propios intereses.

En la **Figura 1.1.2.2** se muestra la variación temporal de los precios del petróleo, los cuales se pueden ver que han experimentado grandes oscilaciones a lo largo de los años.

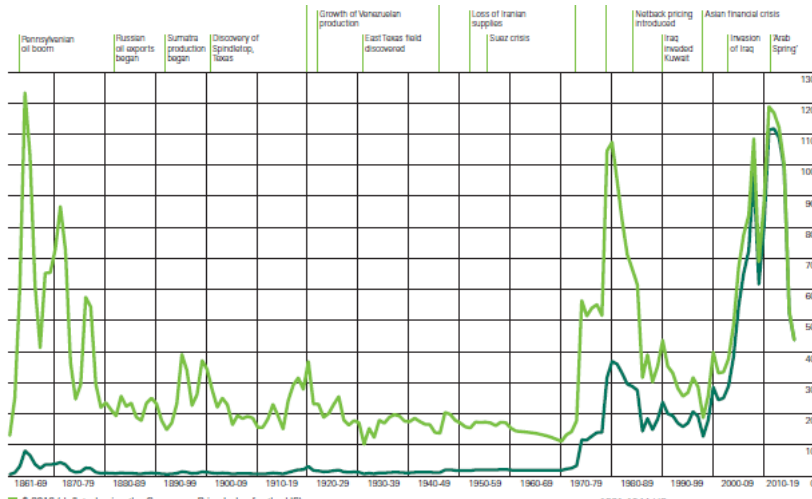


Figura 1.1.2.2: Variación de los precios del crudo [3] .

1 INTRODUCCIÓN Y OBJETIVOS.

Los precios de crudo no han dejado de subir desde 1979 hasta 2011, debido a los sucesos geopolíticos derivados de los conflictos entre países. En concreto, podemos apreciar 3 subidas importantes, que coinciden con tres conflictos como La Primera Revolución Iraní (1979), La Guerra de Irak (2003) y la Primavera Árabe (2011). Es importante destacar que todo el mundo es muy dependiente de los precios que marcan unos pocos países, con lo que sería interesante desarrollar alternativas energéticas menos dependientes y más distribuidas.

✓ Gas natural.

De igual manera que ocurre con el crudo, el gas natural también experimenta una distribución de sus reservas bastante localizada, aunque en menor medida que el petróleo **Figura 1.1.2.3**.

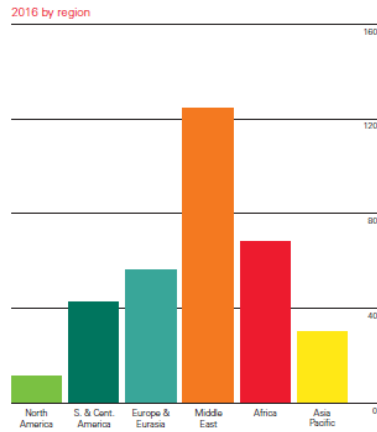


Figura 1.1.2.3: Distribución de las reservas de gas natural [3].

Esta distribución poco uniforme provoca una escalada de los precios de gas natural, que no es tan significativa como en caso del petróleo, pero que no deja de ser importante (**Figura 1.1.2.4**). El punto positivo es que las reservas de este recurso son mayores, lo que compensa el aumento de la demanda de gas.

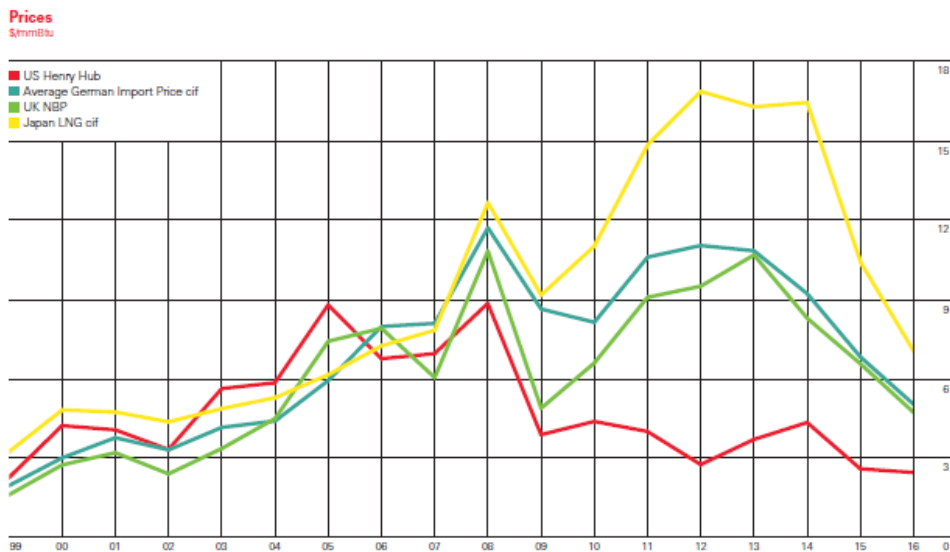


Figura 1.1.2.4: Variación de los precios de gas natural [3].

Se puede apreciar que los precios del gas natural están bajando, debido a que se están descubriendo nuevas reservas, por lo que parece que, en un futuro próximo, no se teme por su agotamiento. Es importante destacar que la localización de los pozos de gas natural está más distribuida y se espera que esta dependencia sea menos pronunciada en años venideros que en el caso del petróleo.

✓ **Carbón.**

Respecto al carbón, las reservas están más uniformemente distribuidas [8], respecto a este combustible, es necesario destacar que no se van encontrando minas nuevas y que sus reservas, por tanto, van menguando, como se muestra en la Figura 1.1.2.5.

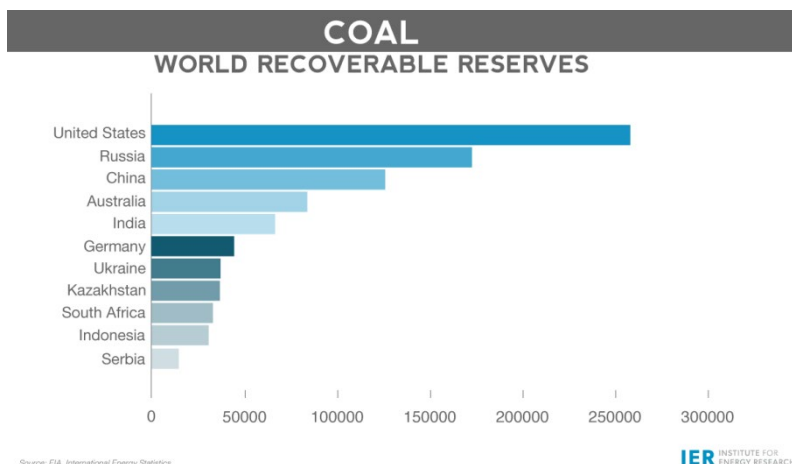


Figura 1.1.2.5: Distribución de las reservas de carbón [8].

✓ **Visión general.**

En líneas generales podemos decir que las reservas de combustibles fósiles están muy localizadas en unos pocos países, por si fuera poco, el precio de los combustibles está estrechamente relacionado con los intereses, conflictos, guerras u otros acontecimientos que tengan lugar en estos territorios. Por tanto, la geopolítica es un factor fundamental que rige estos precios, lejos, en muchas ocasiones, de la ley de la oferta y la demanda, que debería establecerlos de manera más racional. Es por esto, que el sistema actual acaba conduciendo a una inevitable subida de precios (al menos, en las últimas décadas), lo cual no es una buena señal ni desde el punto de vista energético ni de desarrollo económico.

Pero lo que desde nuestro punto de vista es más importante, es la contaminación que se deriva del uso de estos combustibles fósiles, agravando los problemas medioambientales que tienen lugar en el planeta, y que pasamos a exponer en páginas posteriores.

1.1.3 Contaminación asociada.

De todos los problemas antes mencionados, el que quizá puede ser más importante es la contaminación que el consumo de los combustibles fósiles lleva asociada, no en vano, en diciembre de 2016, en el observatorio de Mauna Loa (Hawaii), se registró un máximo en la concentración de CO₂, alcanzando un valor de 404 ppm, comparable a las concentraciones existentes en la Tierra 3 millones de años atrás. Además, esta concentración no para de crecer, siendo hoy en día un 145% mayor que en las épocas preindustriales [9-11]. Dentro de los tipos de contaminación que existen, el relacionado con las emisiones de CO₂ es el primero que parece tener los efectos globales más irreversibles a largo plazo.

La concentración de CO₂ en la atmósfera está aumentando de forma constante debido al uso de carburantes fósiles como fuente de energía (petróleo, gas natural y carbón). Actualmente parece probado que este incremento constituye el principal causante del incremento de la temperatura de la Tierra, contribuyendo a lo que se conoce como efecto invernadero [12]. Existen una serie de modelos que predicen las consecuencias que provocará una emisión incontrolada de este gas [12]. Dichos modelos incluyen escenarios pesimistas que predicen cambios rápidos y desastrosos del clima y otros escenarios más conservadores, señalan efectos climáticos más limitados con consecuencias menos drásticas. La reducción de las emisiones de CO₂ a la atmósfera permitiría que el ciclo total del carbono alcanzara el equilibrio a través de los grandes sumideros de carbono como son los bosques, el océano profundo y los sedimentos [13]. Cada vez existen mayores esfuerzos para evitar emitir CO₂ a la atmósfera, ya sea mediante su captura o su reutilización como reactivo. En cualquier caso, se hacen necesarias políticas y actuaciones encaminadas a reducir sus emisiones.

Junto al CO₂ existen muchos otros contaminantes emitidos en menor volumen. No obstante, su acción nociva sobre la atmósfera se considera mucho mayor.

✓ **Clorofluorocarbonos (CFC).**

Desde los años 60, se ha demostrado que los CFC's tienen efectos potencialmente negativos: contribuyen de manera muy importante a la destrucción de la capa de ozono en la estratosfera, así

como a incrementar el efecto invernadero. El protocolo de Montreal puso fin a la producción de la gran mayoría de estos productos [14].

Pese a que no están relacionados con el resto de combustibles, ya que no se queman, son compuestos de origen fósil, pues se obtienen de los hidrocarburos saturados obtenidos mediante la sustitución de átomos de hidrógeno por átomos de flúor y/o cloro principalmente.

Utilizados en los sistemas de refrigeración y de climatización por su fuerte poder conductor, son liberados a la atmósfera en el momento de la destrucción de los aparatos usados. También son utilizados como propulsor en los aerosoles, donde una parte se libera en cada utilización. Debido a su elevada toxicidad, han sido prohibidos por ley [15], no obstante, como sustitutivos, los aerosoles utilizan, hoy en día, otros gases, como el CO₂.

✓ **Monóxido de carbono (CO).**

Es un subproducto de una combustión incompleta. Nocivo para personas y animales, puesto que se fija en la hemoglobina de la sangre, impidiendo el transporte de oxígeno en el organismo. Además, es inodoro, se diluye muy fácilmente en el aire ambiental, aunque en un medio cerrado, su concentración lo hace muy tóxico, incluso mortal. Cada año, aparecen varios casos de intoxicación cuya consecuencia final es la muerte, a causa de aparatos de combustión puestos en funcionamiento en una habitación mal ventilada.

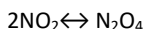
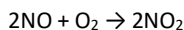
Tabla 1.1.3.1 : Efectos de la concentración de CO [16]

% de CO	Clínica
< 10%	Asintomático
10-20 %	Cefalea, vasodilatación
20-30 %	Cefalea, disnea, ángor de esfuerzo
30-40 %	Alteraciones visuales, debilidad, sopor
40-50 %	Síncope, taquicardia, taquipnea
50-60 %	Respiración irregular, convulsiones, coma
> 60 %	Parada cardiorrespiratoria, muerte

Los motores de combustión interna emiten monóxido de carbono a la atmósfera, por lo que en las áreas muy urbanizadas tiende a haber una concentración excesiva de este gas hasta llegar a concentraciones de 50-100 ppm [17]. Esos niveles de concentración son peligrosos, no solo para la salud de las personas, sino también para el medio ambiente, ya que se trata de un gas muy perjudicial para la capa de ozono y uno de los mayores responsables del calentamiento global, no solo por su volumen de emisión, sino también por su toxicidad.

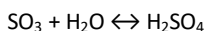
✓ Óxidos de nitrógeno (NO_x).

También llamado óxido de nitrógeno (II), es un gas incoloro y poco soluble en agua que se produce por la quema de combustibles fósiles en el transporte y la industria. Se oxida muy rápidamente convirtiéndose en dióxido de nitrógeno, NO₂, y posteriormente en ácido nítrico, HNO₃, produciendo así lluvia ácida. Su efecto es mucho más perjudicial que el del CO₂, pero su volumen de emisión es mucho menor.



✓ Dióxido de azufre (SO₂).

El SO₂ emitido, resultante de la combustión de los compuestos de azufre, reacciona con el agua del ambiente (humedad) y forma ácido sulfúrico, componente principal de la llamada lluvia ácida y de elevada toxicidad.



La lluvia ácida se forma cuando la humedad en el aire se combina con el óxido de nitrógeno o el dióxido de azufre emitido por fábricas, centrales eléctricas y automotores que queman carbón o aceite. Esta combinación química de gases con el vapor de agua forma el ácido sulfúrico y ácido nítrico, sustancias que caen en el suelo en forma de precipitación o lluvia ácida. Los contaminantes que pueden formar la lluvia ácida pueden recorrer grandes distancias, y los vientos los trasladan miles de kilómetros antes de precipitarse con el rocío, la lluvia, el granizo, la nieve o la niebla normales del lugar, en forma de ácidos.

El SO₂ también ataca a los materiales de construcción que suelen estar formados por minerales carbonatados, como la piedra caliza o el mármol, formando sustancias solubles en el agua y afectando a la integridad y la vida de los edificios o esculturas.

✓ Metano (CH₄).

El metano, CH₄, es un gas que se forma cuando la materia orgánica se descompone en condiciones en que hay escasez de oxígeno; esto es lo que ocurre en las ciénagas, en los pantanos y en los arrozales de los países húmedos tropicales. También se produce en los procesos de la digestión y defecación de los animales herbívoros.

El metano es un gas de efecto invernadero del planeta Tierra ya que aumenta la capacidad de retención del calor por la atmósfera. Además, como es el principal componente del gas natural, cuyo uso y emisión va aumentando considerablemente, se trata de un potencial contaminante, con un impacto mayor que el CO₂, aunque con un volumen de emisión menor.

✓ Ozono (O₃)

El ozono O₃ es un constituyente natural de la atmósfera, pero cuando su concentración es superior a la normal (0,01 mg kg⁻¹) se considera como un gas contaminante [18]. Cuando la contaminación debida a los gases de escape de los automóviles es elevada y la radiación solar es intensa, el nivel de ozono aumenta y puede llegar hasta 0,1 mg·kg⁻¹ [18].

Las plantas pueden verse afectadas en su desarrollo por concentraciones pequeñas de ozono. El hombre también resulta afectado por el ozono a concentraciones entre 0,05 y 0,1 mg kg⁻¹, causando irritación de las fosas nasales y garganta, así como sequedad de las mucosas de las vías respiratorias superiores [18].

✓ Consecuencias de la contaminación ambiental.

El principal inconveniente de los contaminantes mencionados anteriormente, es el calentamiento global, también llamado, efecto invernadero, que desencadena en el tan temido cambio climático [6]. En la **Tabla 1.1.3.2**, podemos ver la contribución de los contaminantes que son considerados responsables del efecto invernadero [19].

Tabla 1.1.3.2. Contribución real y relativa de los gases causantes del efecto invernadero [20].

	Acción relativa	Contribución real
CO ₂	1 (referencia)	76%
CFCs	15 000	5%
CH ₄	25	13%
N ₂ O	230	6%

Como podemos observar, si consideráramos una cantidad fija de gas contaminante emitida, el CO₂ es el que menor contribuye, seguido del CH₄, N₂O, CFCs, cuya acción relativa es mucho mayor. Sin embargo, debido a que los volúmenes de emisión de cada gas son muy diferentes, la contribución real del CO₂ es la mayor con diferencia, seguida por el CH₄, N₂O y CFCs.

Aunque la atmósfera seca está compuesta prácticamente por nitrógeno (78,1%), oxígeno (20,9%) y argón (0,93%), son gases muy minoritarios en su composición como el dióxido de carbono (0,035%: 350 ppm), el ozono y otros los causantes del efecto invernadero (GEI). El efecto invernadero es un proceso en el que la radiación térmica emitida por la superficie planetaria es absorbida por los gases de efecto invernadero (GEI) atmosféricos y es reirradiada en todas las direcciones. Como parte de esta radiación es devuelta hacia la superficie y la atmósfera inferior, ello resulta en un incremento de la temperatura superficial media respecto a lo que habría en ausencia de los GEI. La radiación solar en frecuencias de la luz visible pasa en su mayor parte a través de la atmósfera para calentar la superficie planetaria y luego ésta emite esta energía en frecuencias menores de radiación térmica infrarroja. Esta última es absorbida por los GEI, los que a su vez reirradian mucha de esta energía a la superficie y atmósfera inferior originando un aumento de temperatura en la tierra, que es comparada con la analogía de un invernadero.

La denominada curva Keeling muestra el continuo crecimiento de CO₂ en la atmósfera desde 1958 [21]. Recoge las mediciones de CO₂ (Curva de Keeling) en el observatorio del volcán Mauna Loa, Hawái (**Figura 1.1.3.1**). Estas mediciones fueron la primera evidencia significativa del rápido aumento de CO₂

1 INTRODUCCIÓN Y OBJETIVOS.

en la atmósfera y atrajo la atención mundial sobre el impacto de las emisiones de los gases de efecto invernadero.

El efecto invernadero es esencial para la vida del planeta: sin CO₂ ni vapor de agua (sin el efecto invernadero) la temperatura media de la Tierra sería unos 33°C menos, del orden de -18°C, lo que haría inviable la vida [22].

Actualmente el CO₂ presente en la atmósfera está creciendo de modo no natural por las actividades antropogénicas, principalmente por la combustión de carbón, petróleo y gas natural que está liberando el carbono almacenado en estos combustibles fósiles. Por tanto, es preciso diferenciar entre el efecto invernadero natural del originado por las actividades de los hombres.

Otro factor importante es el poblacional, ya que la población se ha multiplicado y la tecnología (basada en los combustibles fósiles) ha alcanzado una enorme y sofisticada producción de forma que se está presionando muchas partes del medio ambiente terrestre, siendo la atmósfera la zona más vulnerable de todas por su delgadez. Dado el reducido espesor atmosférico, la alteración de algunos componentes moleculares básicos que también se encuentran en pequeña proporción supone un cambio significativo. En concreto, la variación de la concentración de CO₂ se hace cada vez más evidente, siendo el más importante de los gases de efecto invernadero de la atmósfera.

Los gases de efecto invernadero (GEI) permanecen activos en la atmósfera mucho tiempo, por eso se les denomina de larga permanencia. Eso significa que los gases que se emiten hoy permanecerán durante muchas generaciones produciendo el efecto invernadero. Así pues, del CO₂ emitido a la atmósfera, sobre el 50% tardará 30 años en desaparecer, un 30% permanecerá varios siglos y el 20% restante durará varios millares de años [23].

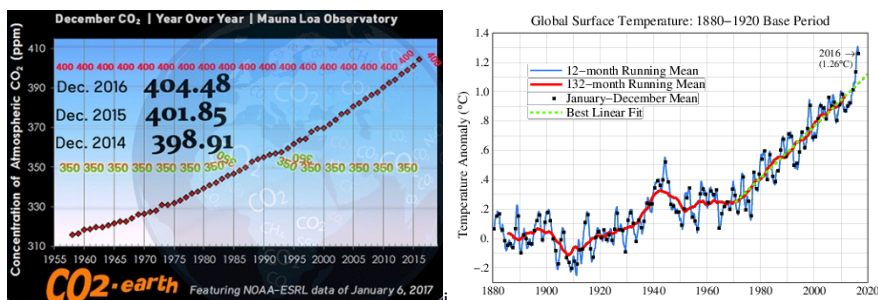


Figura 1.1.3.1. Relación entre la concentración de CO₂ (Curva de Keeling) y la temperatura media de la tierra [10].

Este efecto en sí, no es preocupante, pero sí la consecuencia de este calentamiento global, como es el derretimiento de los casquetes polares, Figura 1.1.3.2, lo que elevaría el nivel del mar y causaría la inundación de muchas ciudades costeras del mundo [24].

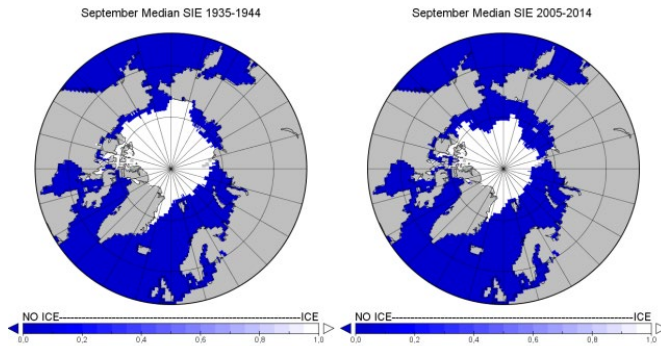


Figura 1.1.3.2: Superficie de hielo de los casquetes del ártico, comparativa entre 1935 y 2014 [25] .

Asimismo, se están registrando, cada vez con más frecuencia y con mayor magnitud, desastres naturales en zonas propensas a ello, y lo que es más desolador, se están produciendo estos desastres en lugares en que nunca habían ocurrido. Este hecho parece indicar, cada día de manera más clara, que algo está cambiando, a peor, desde el punto de vista medioambiental. Por tanto, el sistema energético actual, tal y como lo conocemos hoy en día ha de cambiar, eliminando la dependencia de los combustibles fósiles y desarrollando alternativas energéticas más baratas, más limpias, más distribuidas y sostenibles, y si fuera posible fuera del ciclo del carbono.

Como veremos en el apartado siguiente, una de estas alternativas podría ser el hidrógeno, a partir del cual, y mediante su uso de pilas de combustible, se podría generar electricidad de manera barata, sostenible y medioambientalmente inocua.

1.2 BÚSQUEDA DE ALTERNATIVAS ENERGÉTICAS. EL HIDRÓGENO.

En vista de este panorama energético tan poco alentador, se hace necesaria la búsqueda de alternativas energéticas que sustituyan, o al menos complementen el sistema energético actual, con las siguientes características deseadas:

- Que sean obtenidas de fuentes de energía inagotables, es decir, **renovables**.
- Que tengan un **suministro seguro, distribuido** uniformemente sobre el planeta, y con un **coste** lo más **bajo** posible.
- Que se trate de alternativas **limpias** y poco o nada contaminantes. Sistema energético fuera del ciclo de carbono.

La búsqueda de este tipo de economía energética (renovable, distribuida y poco contaminante) está en total concordancia con el PER 2011-2020 que plantea el Ministerio de Industria, Energía y Comercio y con la Directiva 2009/28/CE del Parlamento Europeo y del Consejo, de 23 de abril de 2009, relativa al **fomento del uso de energía procedente de fuentes renovables**. Dicha directiva fija como **objetivos generales conseguir una cuota mínima del 20%** de energía procedente de fuentes renovables en el consumo final bruto de energía de la Unión Europea (UE) y **una cuota mínima del 10% de energía**

procedente de fuentes renovables en el consumo de energía en el sector del transporte en cada Estado miembro para el año 2020 [26].

En España, el objetivo se traduce en que las fuentes renovables representen al menos el 20% del consumo de energía final en el año 2020, mismo objetivo que para la media de la UE, junto a una contribución mínima del 10% de fuentes de energía renovables en el transporte para ese año. Objetivos que, a su vez, han quedado recogidos en la Ley 2/2011, de Economía Sostenible [27] y en los Objetivos del Desarrollo Sostenible 2030 [28].

Por tanto, este incremento de energía procedente de las energías renovables ha de venir de una tecnología de este tipo, pues bien, en la presente Tesis Doctoral se ha apostado por el hidrógeno, ya que puede ser una excelente alternativa energética, debido a que se trata de una tecnología limpia, eficiente, y sobre todo, renovable.

1.2.1 El hidrógeno. Vector energético.

El hidrógeno es el elemento más abundante del universo y presenta importantes ventajas, sobre todo si su producción se basa en el empleo de fuentes de energía y materias primas renovables.

✓ Ventajas del hidrógeno como combustible (en relación a combustibles carbonosos).

- 1. No produce emisiones de CO₂ durante su combustión.**
Su único subproducto es vapor de agua.
2. Alta densidad energética por unidad de masa (E/m).
3. Baja energía de activación.
4. Muy volátil.
5. No es tóxico.
6. Alto límite inferior de inflamabilidad y detonación.
7. Alta temperatura de combustión espontánea.
8. Muy seguro en espacios abiertos.

Sin duda, la característica que lo hace especialmente atractivo, sobre todo desde el punto de vista de la contaminación, es que su combustión generaría vapor de agua como único subproducto, lo que conlleva importantes ventajas, sobre todo desde el punto de vista medioambiental y de la salud de las personas.

✓ Desventajas del hidrógeno como combustible.

- 1. No es una fuente de energía**
Debe ser producido a partir de otras fuentes, de ahí que se considere un vector energético.
2. Baja densidad energética por unidad de volumen (E/V).
3. Baja temperatura de licuefacción.

De todas ellas, la desventaja más importante es que el hidrógeno no se encuentra libre en la naturaleza, lo que lleva a que tenga que ser producido a partir de otras fuentes que lo contengan. Es por ello, que se hace necesario el desarrollar tecnologías eficientes que permitan su producción a partir de portadores de hidrógeno renovables y sostenibles [29, 30].

En la **Figura 1.2.1.1** podemos ver los diferentes portadores energéticos y procesos a partir de los cuales se puede producir hidrógeno [31].

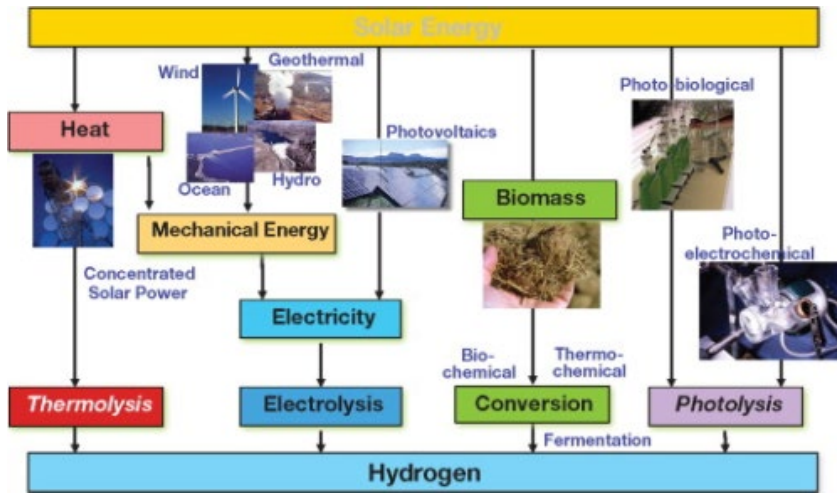


Figura 1.2.1.1: Portadores de hidrógeno [32].

De todos los posibles portadores de hidrógeno, los más idóneos serían aquellos que provengan de fuentes renovables, se encuentren accesibles en la naturaleza y sean abundantes y baratos. En esta Tesis Doctoral se han seleccionado como portadores de hidrógeno productos derivados de biomasa (etanol) y subproductos industriales (glicerina y furfural).

1.2.2 Estado actual de la producción de hidrógeno.

La producción actual de hidrógeno a partir de fuentes renovables no es muy alentadora. El 95% del hidrógeno producido hoy en día se lleva a cabo a partir de fuentes fósiles (reformado de gas natural), mientras que solo el 5% se obtiene a partir de fuentes renovables (4% por electrólisis y el restante 1% a partir de biomasa) [33]. Estos porcentajes de producción no hacen más que agravar el efecto invernadero, puesto que durante el reformado de fuentes fósiles se produce CO_2 . Además, la utilización de estas fuentes no renovables hace que el hidrógeno producido adolezca de los mismos problemas que anteriormente se han mencionado para los combustibles fósiles actuales: agotamiento, fluctuaciones en el precio y suministro y emisión de contaminación.

En la Figura 1.2.2.1, se muestran las diferentes fuentes de hidrógeno así como las distintas tecnologías que existen para llevar a cabo su producción [34].

1 INTRODUCCIÓN Y OBJETIVOS.

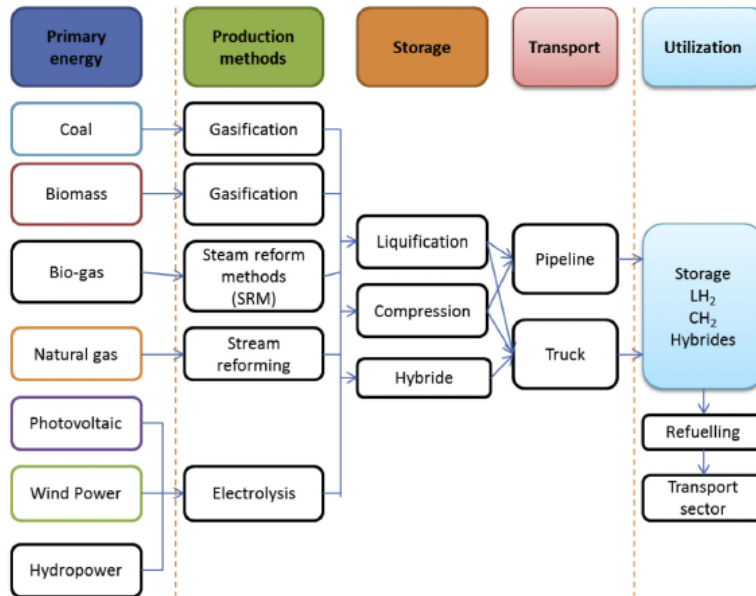


Figura 1.2.2.1: Producción, transporte y destino final de las diferentes tecnologías de producción de hidrógeno [35].

En cuanto a las tecnologías de producción de hidrógeno, podemos señalar las siguientes, distinguiendo aquellos cuya materia prima de partida es renovable (biomasa, biogás, fotovoltaico, eólico o hidroeléctrico) de aquellos cuya materia prima no lo es (petróleo, gas natural y carbón) [36]:

✓ Reformado con vapor de metano (origen no renovable).

Se trata de la tecnología de producción de hidrógeno más utilizada en la actualidad [37], con una eficiencia energética del 72% y con unos niveles de concentración del producto final de aproximadamente 70-75% de hidrógeno, 2-6% de metano, 7-10% de monóxido de carbono, y 6-14% de dióxido de carbono [38]. Tiene un problema añadido, y es que se trata de una materia prima no renovable, con lo que no se palían los problemas de precio, suministro y contaminación asociada, por tanto, no se le augura un gran futuro, estimándose que su cuota de producción, bajará con el transcurso de los años [39-42].

✓ Gasificación de carbón u otros hidrocarburos (origen no renovable).

La gasificación de carbón u otros hidrocarburos, también es un proceso factible, se hace reaccionar el hidrocarburo con oxígeno en condiciones subestequiométricas y a temperaturas elevadas (1200-1350°C) [43]. Este proceso, al igual que el anterior, parece, que debido a su carácter no renovable, no tiene un futuro demasiado alentador.

✓ Electrólisis del agua (origen renovable).

La electrólisis del agua, está cada día más en auge, y trata de romper la molécula de agua en los elementos que la componen (H_2 y O_2) mediante la aplicación de una corriente eléctrica en un dispositivo llamado electrolizador [43]. Aunque presenta ventajas, como la obtención de un hidrógeno totalmente puro, sin embargo, su limitación está principalmente motivada a que sus aplicaciones

únicamente pueden llevarse a cabo a pequeña escala por razones económicas, actualmente, representa el 4% de la producción mundial de hidrógeno [44-46].

✓ Hidrógeno a partir de biomasa (renovable).

Los procesos de transformación de biomasa a hidrógeno, pueden dividirse en 2 grupos, los termoquímicos y los bioquímicos. Los primeros son aquellos que operan a elevadas temperaturas, en ausencia de oxígeno y obtienen unas elevadas velocidades de reacción para producir gas de síntesis (mezclas de CO/H₂) [43].

También puede producirse el hidrógeno a partir de materias primas renovables por vía termoquímica en presencia de oxígeno y/o agua: estos procesos son la gasificación, reformado con vapor, reformado con vapor con agua en estado supercrítico, y se ha demostrado que, tanto la gasificación de biomasa, como el reformado con vapor, son excelentes alternativas para la producción de un hidrógeno limpio, a gran escala y con una menor dependencia de los combustibles fósiles [47].

✓ Hidrógeno a partir de energía nuclear (no renovable).

La producción de hidrógeno también se puede llevar a cabo utilizando energía nuclear. Sin embargo, los acontecimientos recientemente acaecidos en Fukushima, junto a los problemas relacionados con la gestión de los residuos que se generan, hacen que esta forma de producción no se considere prioritaria en los programas de I+D de producción de hidrógeno [48].

Teniendo en cuenta todo lo dicho, resulta evidente que debería existir una fuerte apuesta por el empleo de materias primas renovables como portadoras de hidrógeno, al tiempo que deberían desarrollarse tecnologías de producción más eficientes. De esta forma se podría consolidar la economía del hidrógeno la cual, al estar fuera del ciclo de carbono, resultará más beneficiosa tanto para el medio ambiente, como para la generación de una energía más distribuida y al alcance de todos.

En esta línea, la presente Tesis Doctoral trata de aportar conocimiento en el desarrollo de tecnologías catalíticas de reformado que permitan la producción de hidrógeno a partir de portadores renovables de hidrógeno. Concretamente, los tres portadores renovables a los que nos referimos son:

- **Etanol:** procedente de la fermentación de residuos lignocelulósicos.
- **Glicerina:** procedente de la producción de biodiesel a partir de aceites y/o grasas animales y vegetales.
- Furfural:** proveniente de la pirolisis rápida de la biomasa, siendo uno de los componentes más abundantes de la fracción acuosa desechable.

1.2.3 Destino final del hidrógeno producido.

Una vez producido el hidrógeno mediante las vías mencionadas en la **Figura 1.2.2.1**, puede ser utilizado de las siguientes maneras:

- ✓ Empleo como reactivo: hidrogenaciones, obtención de NH₃, reducción de metales, etc.
- ✓ Empleo en motores de combustión.
- ✓ **Obtención de electricidad mediante pilas de combustible.** Se trata de la vía más prometedora tanto desde el punto de vista energético como medioambiental, ya que su ciclo de vida supone claramente un menor impacto que el presentado por las fuentes de energía fósiles.

1 INTRODUCCIÓN Y OBJETIVOS.

Focalizando nuestra atención en este último uso, actualmente se están desarrollando una gran variedad de pilas de combustible que permiten la producción de energía utilizando el hidrógeno como combustible. La clasificación de los distintos tipos de pilas de combustible se realiza en función del tipo de electrolito utilizado, así como de su temperatura de operación. Según estas características se pueden clasificar en: PEMFC, AFC, PAFC, MCFC, SOFC y DMFC (**Tabla 1.2.3.1**).

Tabla 1.2.3.1- Variedad de pilas de combustible en función del tipo de electrolito utilizado y de la temperatura de operación [49].

	PEMFC	AFC	PAFC	MCFC	SOFC	DMFC
Electrolito	Membrana de Polímero Sólido	Solución Alcalina	Ácido Fosfórico	Carbonatos Fundidos	Óxido Sólido	Membrana de Polímero Sólido
Temperatura Trabajo (°C)	60 – 80	100 – 120	200 – 250	600 – 700	800 – 1000	50 -120
Combustible	Hidrógeno	Hidrógeno	Hidrógeno Gas Natural	Gas Natural	Gas Natural	Metanol
Ventajas	Baja Tª Arranque rápido Baja corrosión y mantenimiento	Mayor eficiencia Reacción catódica más rápida	Acepta H2 con 1% de CO	Reformado interno Cogeneración	Reformado interno Cogeneración	No necesita reformador de combustible
Aplicaciones	Transporte Portátiles Residencial	Espaciales	Generación eléctrica distribuida Automoción	Generación eléctrica	Generación eléctrica	Portátiles

Las pilas de combustible comprenden una amplia variedad de aplicaciones: desde vehículos, hasta sistemas estacionarios de generación de calor y energía. Además, son muy útiles como fuentes de energía en lugares remotos como, por ejemplo, estaciones meteorológicas alejadas, localizaciones rurales o en islas, y en ciertos usos militares.

En una pila de combustible, ya sea para aplicaciones estacionarias o móviles, se alimentan los reactivos (oxígeno e hidrógeno) a cada uno de los electrodos de la pila, separados por un electrolito, que permite el flujo de electrones a través de ella. La ventaja de este tipo de dispositivos es que se emplea hidrógeno, al contrario que en el caso de otros combustibles (todos conteniendo carbono), por lo que su único subproducto es el vapor de agua, inocuo para el medio ambiente.

Uno de los usos que hoy en día pueden darse a las pilas de combustible es la instalación de las mismas para aplicaciones domésticas. También existen sistemas de trigeneración, donde se aprovecha, simultáneamente, refrigeración, calor y electricidad (combined cooling heat and power, CCHP) [50]. El estado actual de la industria de las pilas de combustible (CHP y CCHP), pone de manifiesto que las pilas PEMFC representan el 80% del total de proyectos, mientras que el restante 20% están dedicados a las pilas SOFC [51].

Otra utilidad muy interesante, es el uso de las pilas de combustible para el transporte. Por su parte, los vehículos eléctricos, son automóviles propulsados por uno o más motores eléctricos, usando energía eléctrica almacenada en baterías recargables. Los motores eléctricos proporcionan a los automóviles eléctricos un par motor instantáneo, creando una aceleración fuerte y continua.

Aunque los vehículos eléctricos puros parecen estar más establecidos en el parque automovilístico actual, siguen presentando unas prestaciones menores respecto a los vehículos propulsados por pilas de combustible en términos de autonomía, en términos máxicos, volumétricos, reducción inicial de los gases de efecto invernadero, tiempo de recarga, etc. [52, 53]. Por estas razones, presumiblemente, los vehículos propulsados por pilas de combustible logren imponerse a largo plazo.

1 INTRODUCCIÓN Y OBJETIVOS.

Sin embargo, existen todavía ciertas barreras que es necesario superar en lo que, a generación de electricidad, a partir de hidrógeno, se refiere. En concreto, es necesario llevar a cabo un desarrollo tecnológico importante para llevar a cabo la producción masiva de hidrógeno. Además, en los coches alimentados mediante pila de combustible, todas las marcas del parque automovilístico actual, han apostado por el hidrógeno, ya poseen su prototipo, y en algunos casos, como en Toyota, ya han incorporado un modelo de coche propulsado por hidrógeno a su producción en cadena. No obstante, existen otras marcas donde los coches alimentados con hidrógeno no están en una fase tan avanzada, al menos por el momento.

En el apartado siguiente, se introducirán las materias primas de las que se partirá en la presente Tesis Doctoral para la producción sostenible de hidrógeno. Como se ha introducido anteriormente, se tratará de subproductos o residuos de biomasa, de naturaleza renovable como el etanol, o subproductos de procesos industriales como la glicerina o el furfural. Estas materias primas son excelentes candidatos, a priori, como portadores de hidrógeno, debido a su bajo coste, su elevada disponibilidad, la presencia de impurezas que le acompañan de anteriores procesos, su bajo valor añadido, y sobre todo, su carácter renovable.

1.3 REFORMADO CATALÍTICO DE MATERIAS PRIMAS RENOVABLES COMO FUENTE DE HIDRÓGENO. ETANOL, GLICERINA Y FURFURAL.

El etanol, la glicerina y el furfural, constituyen unas materias primas de origen renovable, obtenidas a partir de procesos de transformación de biomasa, cuyo empleo y combustión no agrava el efecto invernadero (puesto que, pese a desprender CO₂, se considera que es el mismo que necesitan la propia biomasa para su desarrollo. Por tanto, representan, a priori, excelentes alternativas para su empleo como portadoras de hidrógeno.

El etanol puede ser obtenido a partir de biomasa procedente de alimentación (primera generación) lignocelulósica (segunda generación) o a partir de microorganismos (tercera generación), por lo que existen multitud de procesos productivos que pueden resultar interesantes para obtener un portador de hidrógeno prometedor, sobre todo si se hace a partir de materias primas no relacionadas con la alimentación.

La glicerina es el subproducto mayoritario del biodiesel (alrededor de 10%), cuya producción va en constante aumento, de este modo, se está generando un excedente de glicerina, que está provocando que su precio baje, por lo que puede resultar un portador de hidrógeno muy adecuado.

El furfural, constituye uno de los subproductos más representativos de la fracción acuosa obtenida a partir de la pirólisis rápida de biomasa. Esta fracción, carece de valor, es contaminante y posee grandes cantidades de agua y otras impurezas, cuya separación sería inviable económica y medioambientalmente. No obstante, resulta ideal para producir hidrógeno a partir de ella, por lo que se trata de un portador muy interesante.

1.3.1 Etanol.

En la **Figura 1.3.1.1** se muestran las diferentes vías de producción de etanol. Como se puede ver el etanol se puede obtener a partir de la fermentación de la caña de azúcar, granos de maíz y otros materiales ricos en almidón, considerándose este tipo de etanol como etanol de primera generación.

Posteriores desarrollos tecnológicos han permitido que la producción de etanol se pueda llevar a cabo a partir de residuos lignocelulósicos, dando lugar a lo que ha quedado en llamarse etanol de segunda generación. La producción de etanol a partir de lignocelulosa favorece la posibilidad de utilizar biomasa diversa y de bajo coste, como serían los desechos agrícolas y residuos forestales, evitándose, de esta manera, el conflicto que supone su obtención a partir de materias primas implicadas en la cadena alimenticia humana [54].

Finalmente, existe la producción de un etanol de tercera generación, la cual se basa en el empleo de microalgas, enzimas y bacterias [55].

1 INTRODUCCIÓN Y OBJETIVOS.

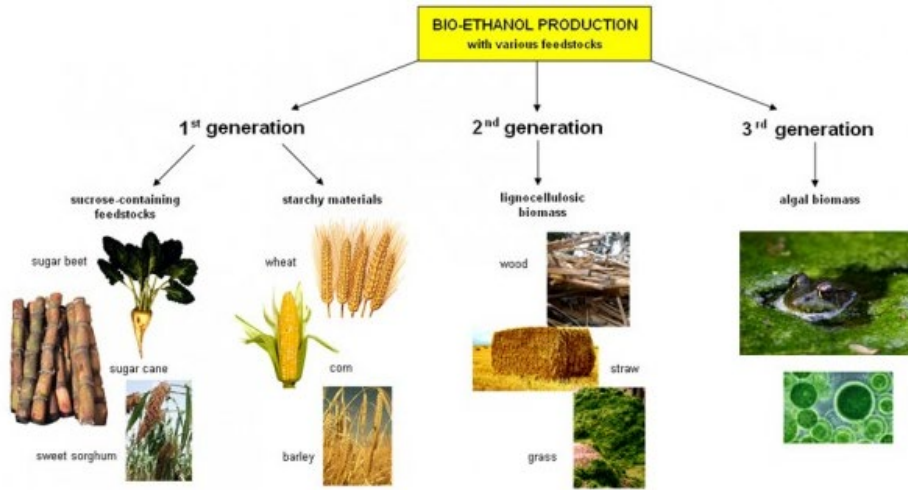


Figura 1.3.1.1: Diferentes métodos de producción de etanol a partir de diversas materias primas [56].

A nivel mundial, la producción de etanol es creciente y como se puede ver en la **Figura 1.3.1.2**, dicho crecimiento está generando un excedente cada vez más importante.

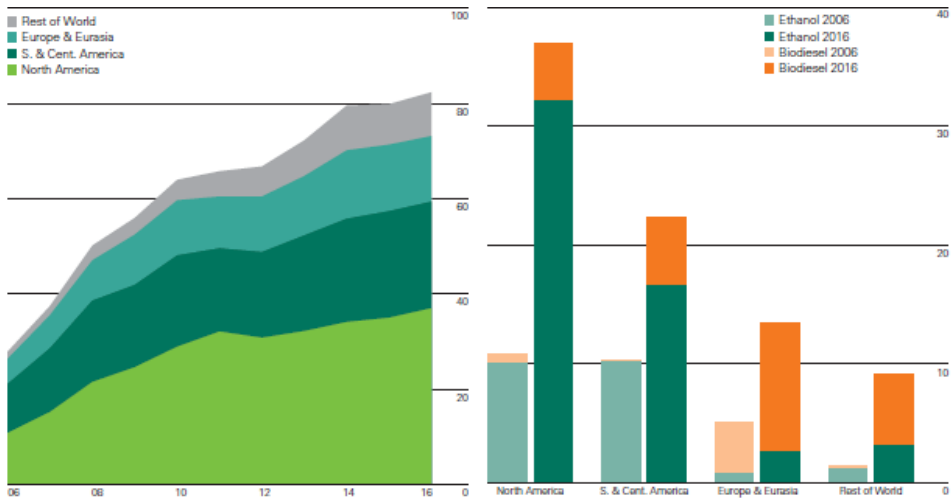


Figura 1.3.1.2: Producción de biocombustibles (Millones de Tm.) y distribución de los mismos en 2016 [3].

En la **Figura 1.3.1.2** podemos observar la tendencia creciente en la producción de biocombustibles, así como su distribución. Como podemos observar, países que emplean tradicionalmente gasolina como combustible en vehículos, principalmente América, optan por una mayor producción de etanol (su sustitutivo natural), mientras los que emplean diésel, hacen lo propio con el biodiesel, alcanzando

un crecimiento del 2,6% en 2016, respecto al año anterior, y un crecimiento del 14,1% en 10 años, lo cual es bastante alentador [3].

Para el caso del etanol, cuya producción creció un 0,7% en 2016, el excedente generado está provocando una caída de su precio, lo que le convierte, por tanto, en un candidato ideal para su empleo como materia prima renovable en la producción de hidrógeno [57]. Considerando que la tecnología de producción de hidrógeno a partir de etanol no está del todo establecida, el desarrollo de tecnologías catalíticas, como las que se proponen en la presente Tesis Doctoral, suponen un importante avance de cara al establecimiento de procesos industriales de producción de hidrógeno a partir del excedente generado en este tipo de materia prima.

Comparado con otros derivados de la biomasa (fenoles, furanos, ácido acético, m-cresol, aromáticos, etc.) presenta ventajas como su fácil transporte y almacenaje, y baja toxicidad. Otra posible ventaja estaría relacionada con la posibilidad de utilizar etanol crudo, directo de fermentación, el cual contiene una elevada cantidad de agua (80 % peso), y que como se verá más adelante, resultaría beneficiosa para la propia reacción de reformado. Además, la utilización del etanol crudo evitaría que se tuvieran que completar las caras etapas de destilación que la producción de etanol por procesos de fermentación lleva asociadas [58]. No obstante, el principal inconveniente en el uso de este etanol crudo estaría relacionado con la presencia de diferentes impurezas (acetaldehído, acetato de etilo, metanol, 2-butanol, 1-propanol, etc.) que podrían afectar negativamente a la estabilidad del propio catalizador de reformado [59].

No obstante, la principal ventaja del etanol, al provenir de la biomasa, es que se puede considerar una molécula renovable, ya que su materia prima de origen es renovable, ya sea de primera, segunda o tercera generación; en concreto, la presente Tesis se centrará en el etanol de segunda generación, obtenido a partir de biomasa lignocelulósica (**Figura 1.3.1.3**).

La utilización de etanol de segunda generación supone un doble beneficio, como es la gestión de un residuo, que supone un coste, así como su aprovechamiento para la producción de energía (en forma de electricidad) de manera sostenible y medioambientalmente amigable. Un esquema típico de un proceso de producción de etanol de segunda generación se muestra a continuación [60]:

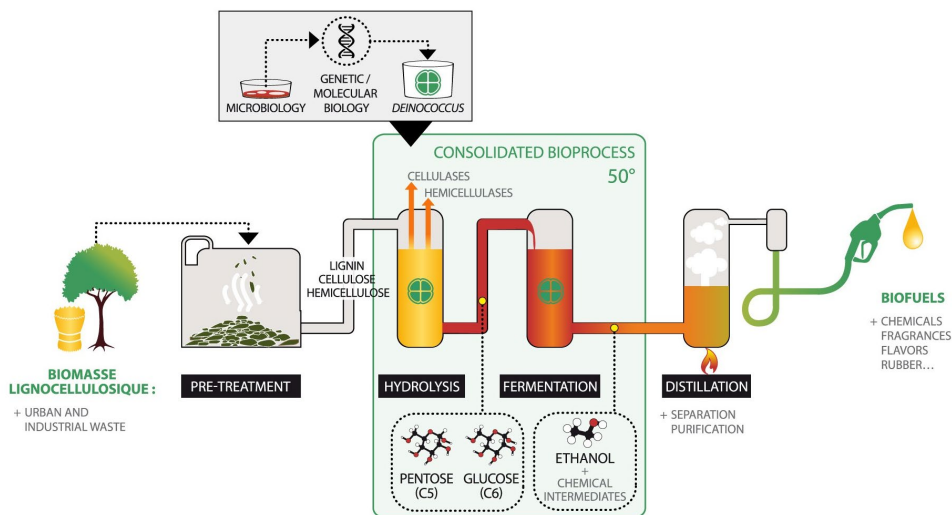


Figura 1.3.1.3 Diferentes métodos de producción de etanol a partir de diversas materias primas [61, 62].

En Europa, la producción de etanol en 2014 fue de 6600 millones de litros y en España, el mismo año se produjeron 618 millones de litros, por lo que la producción de hidrógeno a partir de etanol presentaría un enorme potencial [63].

1.3.1.1 Etanol a hidrógeno. Tecnologías de producción.

Debido a las ventajas anteriormente comentadas, el etanol se puede considerar un excelente portador de hidrógeno de origen renovable. A continuación se presenta una breve descripción de las diferentes tecnologías que hasta la fecha han sido desarrolladas para la producción de hidrógeno a partir de etanol [59].

✓ Reformado de etanol con vapor de agua.

Este proceso es el más ampliamente utilizado para la producción de hidrógeno debido a su elevada eficiencia y bajo coste económico [64]. El reformado de etanol con vapor de agua se basa en el principio de que el contenido en hidrógeno de los combustibles se descompone en presencia de vapor con ayuda de un catalizador. Una gran ventaja de este proceso es que el vapor de agua también realizará un aporte de hidrógeno a la reacción, contribuyendo a su producción total, para formar finalmente, H_2 y CO_2 . En el caso del etanol la reacción global es:



Una gran ventaja del reformado con vapor es que el hidrógeno presente en el agua será desprendido durante la reacción, con lo que contribuirá a la producción total de hidrógeno. Puesto que la reacción de reformado de etanol con vapor de agua es endotérmica, es necesario aportar energía desde una fuente externa para que el proceso tenga lugar. No obstante, desde el punto de vista aplicado, una parte importante de esta energía se podría recuperar e introducir de nuevo en el proceso. En la práctica, la cantidad de energía térmica que podremos recuperar determinará la eficacia térmica del

reformador, que puede llegar hasta el 85 % [64]. Esta elevada eficacia térmica es la principal característica de un buen reactor de reformado con vapor.

✓ *Oxidación parcial.*

La oxidación parcial de etanol es una reacción exotérmica que no requiere suministro externo de calor. La manera más sencilla de llevar a cabo la oxidación es mediante el suministro de oxígeno junto con el etanol sobre un catalizador adecuado. Los productos de reacción son H₂, CO y CO₂ dependiendo de la relación molar de oxígeno utilizada.



La oxidación parcial de etanol tiene un bajo rendimiento en la producción de hidrógeno, además, suele generar zonas calientes dentro del reactor que disminuyen la eficiencia total. En este proceso, la temperatura de operación puede alcanzar los 1200°C - 1500°C, necesiándose oxígeno puro, que debe separarse del aire, lo cual es un proceso costoso. Estos dos aspectos provocan que la puesta en práctica de este tipo de proceso sea compleja [64].

✓ *Reformado autotérmico:*

El reformado autotérmico es una combinación de los dos procesos anteriores, en el cual se intenta paliar las desventajas que ambos procesos presentan por separado. En este proceso se introduce una pequeña cantidad de oxígeno con el propósito de utilizar el calor generado por la oxidación parcial del etanol para promover su reacción de reformado. La reacción global se representa en la ecuación (7):



El oxígeno suministrado disminuye la entalpía total del sistema, con lo cual la necesidad de aportar calor desde una fuente externa disminuye drásticamente. Sin embargo, este proceso conlleva una disminución en el rendimiento a H₂.

En la actualidad, esta técnica no se utiliza industrialmente porque se encuentra en una etapa de investigación y desarrollo [64].

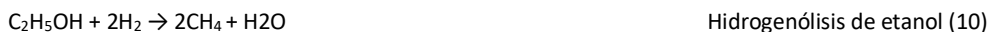
De los tres procesos aquí descritos, el reformado de etanol con vapor de agua parece ser el más interesante debido a la madurez de su tecnología y alto rendimiento a hidrógeno que presenta, además de su simplicidad en cuanto a su puesta en marcha y el bajo coste de su materia prima (nótese que el agua ya vendría acompañando al etanol directo de fermentación). No obstante, las tecnologías catalíticas utilizadas en este proceso para la transformación eficiente de etanol están todavía bajo desarrollo, especialmente en lo que se refiere a su aplicación industrial. Por lo tanto, se han de realizar esfuerzos adicionales de I+D+I en el desarrollo de nuevos materiales catalíticos que permitan su correcto escalado y exitosa implantación a nivel industrial.

1.3.1.2 Reformado de etanol con vapor de agua (REVA). Estado del arte.

La reacción de reformado es una reacción endotérmica que se lleva a cabo a presión atmosférica. En la ecuación (8) se presenta la reacción típica del reformado de etanol.



Sin embargo, junto a esta reacción, pueden ocurrir otras reacciones secundarias como las que se muestran a continuación:



La importancia relativa de cada una de estas reacciones secundarias depende fundamentalmente de las condiciones de reacción seleccionadas (composición de la alimentación, temperatura de reacción, tiempo de contacto, etc.) y de la naturaleza del catalizador utilizado [65-68]. Un comportamiento catalítico óptimo sería aquel que minimizara las reacciones secundarias, excepto la de WGS. Ésta reacción favorece la formación de hidrógeno, a la vez que transforma el CO en CO₂.

✓ *Efecto de las condiciones de reacción.*

La **temperatura de reacción** afecta significativamente tanto a la actividad catalítica como a la distribución de productos obtenidos [69-73]. El cálculo termodinámico de la composición en el equilibrio de esta reacción revela que el H₂, CO, CO₂ y CH₄ son los principales productos [74-78], **Figura 1.3.1.4**. A medida que se eleva la temperatura, las concentraciones de CH₄ y CO₂ van disminuyendo, mientras que las de H₂ y CO aumentan. A temperaturas por encima de 500 °C, el CO aumenta drásticamente debido a que termodinámicamente se ve favorecida la reacción de desplazamiento con vapor de agua del CO (WGS) [79]. Al aumentar la relación agua/etanol, los perfiles de concentración del H₂ y CH₄ se desplazan a temperaturas menores, mientras que los de CO y CO₂ aumentan a partir de los 500 °C [80].

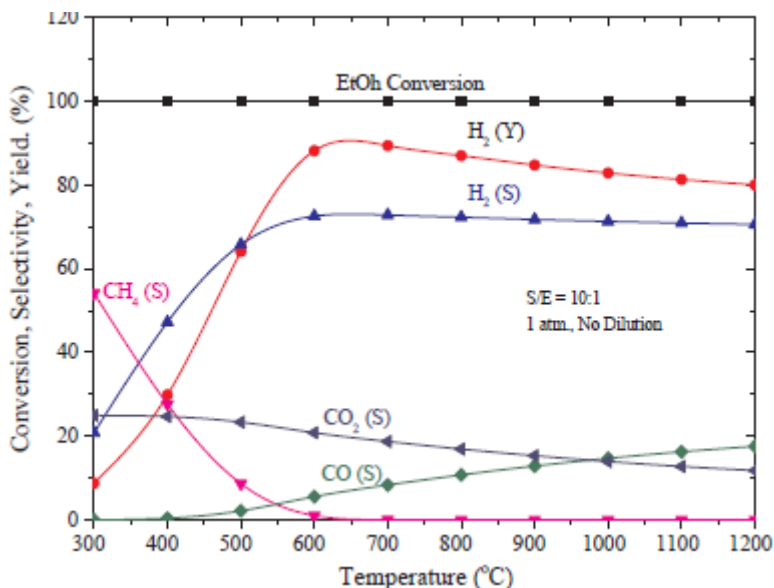


Figura 1.3.1.4: Distribución de productos a diferentes temperaturas en REVA ($P=1\text{atm}$; $S/E = 1$) [79].

En la **reacción de reformado a bajas temperaturas**, además se generan productos secundarios oxigenados (acetaldehído y acetona) e hidrocarburos (etileno) [74-78, 81-83]. En realidad, la deshidrogenación y la deshidratación de etanol son reacciones más rápidas que la reacción de reformado, por lo tanto, el acetaldehído y el etileno pueden estar presentes en los productos de reacción en concentraciones significativas. El aumento de la temperatura de reacción conduce a un aumento en la conversión de etanol. Esto va acompañado por una disminución en las selectividades de acetaldehído, acetona y etileno, con el correspondiente aumento de las selectividades de H_2 , CO , CO_2 y CH_4 [79]. A temperaturas más altas, el acetaldehído, la acetona y el etileno ya no se detectan, y la formación de H_2 y CO se ve favorecida termodinámicamente [79].

En la literatura se ha estudiado ampliamente la **influencia de la relación molar de H_2O /etanol** en el rendimiento de la reacción de reformado para diferentes catalizadores [84-86]. El reformado de etanol se ha llevado a cabo utilizando las relaciones molares H_2O /etanol en el intervalo de 1,0 hasta 15,0. En general, un aumento de la relación molar de H_2O /etanol favorece la conversión y lleva asociado un incremento de la producción de H_2 y CO_2 , con una disminución de CO . Esto indica que la adición de agua promueve la reacción de reformado y/o la reacción de desplazamiento con agua (WGS) [87]. Además, los datos indican que el aumento de la relación molar de H_2O /etanol también disminuye la formación de subproductos no deseados, tales como etileno y acetaldehído [88]. La adición de agua desplaza el equilibrio de la reacción de deshidratación y favorece la reacción de descomposición del acetaldehído [88]. Sin embargo, hay que tener en cuenta que la adición de grandes cantidades de agua implica un mayor coste operativo por la vaporización de la misma.

Respecto al **tiempo de contacto** se observa que bajos tiempos de contacto disminuyen la conversión de etanol, así como las selectividades a H_2 y CO . Por otro lado, cuando el tiempo de contacto disminuye, la producción de subproductos no deseados aumenta (acetaldehído, etileno). Según la bibliografía, las reacciones de reformado de etileno y acetaldehído no se producen a tiempos de contacto bajos, lo que implica que el acetaldehído podría ser un intermedio importante en la reacción del reformado de etanol [73, 84-86, 89, 90].

✓ *Naturaleza del catalizador.*

En cuanto a la naturaleza del catalizador, esto es, del **centro activo** y del soporte catalítico, se sabe que afecta significativamente a la actividad y distribución de productos obtenidos en la reacción de reformado [91]. Multitud de catalizadores han sido estudiados en esta reacción, como óxidos metálicos, óxidos metálicos mixtos, metales básicos soportados y metales nobles soportados. Liguras y col. [82] investigaron la reacción de reformado de etanol a temperaturas elevadas (650-800° C) empleando los metales de Pd, Pt, Rh y Ru sobre Al_2O_3 . Basagiannis y col. [92], también estudiaron catalizadores con metales nobles, como Pt, Pd, Rh y Ru soportados sobre Al_2O_3 , pero esta vez a bajas temperaturas (300-500°C). En estas condiciones, los principales productos que se obtuvieron fueron H_2 , CO, CO_2 , CH_4 , acetaldehído y etileno. Estos productos se atribuyeron a la deshidrogenación de etanol a acetaldehído, reacciones de descomposición de etanol y/o acetaldehído, deshidratación de etanol a etileno y WGS. Wang y col. [93] estudiaron el comportamiento de Ir/CeO_2 y la promoción del mismo con PrO_x , encontrando que la formulación $\text{Ir/Ce}_{0.9}\text{Pr}_{0.1}\text{O}_2$ obtenía unas propiedades catalíticas mejoradas, en base a una mayor estabilidad y una menor formación de subproductos, como ácido acético, acetaldehído, y unos menores niveles de CO. Auaprêtre y col. [94] estudiaron el efecto de la naturaleza del metal en la reacción de reformado de etanol, comparando metales nobles como Rh, Pt, Pd y Ru con bajas cargas, frente a metales no nobles como Ni, Cu, Zn y Fe con altas cargas, depositados sobre Al_2O_3 . Los resultados obtenidos mostraron que el Rh era el más activo y selectivo a H_2 de entre los metales nobles y el Ni, por su parte, lo era dentro de los no nobles; optimizando las cantidades de metal y las características del soporte, estos autores consiguieron un catalizador (9,7Ni/ Al_2O_3) de alta actividad a 600°C (sin producción de CO). Por su parte, Moraes y col. [95] estudiaron el reformado de etanol sobre catalizadores basados en Ni/ CeO_2 y observaron cómo pequeñas cantidades de platino mejoraban sensiblemente el comportamiento catalítico en términos de actividad, selectividad a hidrógeno y disminución de la formación de coque. Varga y col. [96] estudiaron el papel del Rh como promotor del Co/ CeO_2 , encontrando que aumentaba considerablemente la reducibilidad del cobalto, y por tanto, mejoraba la actividad y selectividad del catalizador. Frusteri y col. [97], también realizaron un estudio similar donde emplearon catalizadores con metales nobles (Rh y Pd) y no nobles (Co y Ni) sobre MgO. En esta ocasión, también se empleó un porcentaje en peso mayor para el caso de los metales no nobles. Los catalizadores basados en Rh, Ni y Co exhibieron distribuciones de productos similares que se caracterizaron principalmente por la presencia de H_2 , CO_2 y CO. El catalizador de Ni soportado en MgO muestra la selectividad a H_2 más elevada. Con estos últimos estudios se demuestra cómo la actividad y selectividad de los metales nobles se puede compensar, incluso superar, incrementando la cantidad de metales no nobles. Sin olvidar el beneficio económico que esto puede llegar a suponer debido al elevado precio de los metales nobles.

A pesar de todos los estudios realizados en el reformado de etanol utilizando metales de distinta naturaleza, su influencia en los diferentes caminos de reacción aún no está bien establecida. Esto puede ser debido a que existen numerosos factores que también pueden afectar a la distribución de los productos, como la conversión de etanol, la dispersión del metal y la naturaleza del soporte. Muestra de ello es el acetaldehído, que es un intermedio importante formado durante la reacción de deshidrogenación del etanol. Mediante el aumento de la conversión, el acetaldehído puede reaccionar produciendo más H_2 , CO y CH_4 . Por lo tanto, dependiendo del nivel de conversión de etanol, se pueden formar diferentes productos [98].

En cuanto a la naturaleza de los **soportes** empleados, la complicación adicional es que la mayoría ellos presentan cierta actividad en la reacción de reformado, a pesar de que esta sea menor comparado con los metales soportados sobre ellos [91, 99]. Esta actividad genera una amplia gama de subproductos no deseados (etileno, acetaldehído, acetona, etc.) durante la reacción de reformado.

No obstante, este hecho depende de las propiedades de la superficie del soporte. Por lo tanto, la eliminación cuidadosa de las distintas contribuciones es fundamental para entender el efecto intrínseco de la naturaleza de un metal sobre su actividad y selectividad en esta reacción. De hecho, la reacción de reformado de etanol parece implicar un mecanismo bifuncional [100]. Las reacciones de deshidrogenación y, principalmente, la de deshidratación tienen lugar en el soporte, mientras que las de deshidrogenación ocurren en el metal y en la interfaz metal-soporte [92]. Por otro lado, las reacciones de descomposición parecen producirse en la superficie de las partículas metálicas [101].

✓ *Mecanismo de reacción.*

Existen multitud de estudios respecto a diferentes mecanismos de reacción de etanol, los primeros estudios sobre mecanismos de reacción se centraron en las etapas de descomposición de los compuestos oxigenados en la superficie de metales de transición [102-107]. Las reacciones del etanol sobre estas superficies comprenden un sistema complejo de reacciones, que incluye varios intermedios de reacción, tales como alcóxidos, aldehídos, especies acilo y carboxilatos [103].

En cuanto a los subproductos más comúnmente formados en las reacciones de reformado podemos decir que, según la literatura, para el caso de óxidos y catalizadores de metal soportado, en primer lugar se forma acetaldehído en la superficie del catalizador, que se desorbería para formar acetaldehído en fase gas; posteriormente, se formarían especies acilo o especies acetato, por oxidación con grupos hidroxilo del soporte [70]. Además, se ha reportado también la formación de acetona y etileno en algunos experimentos [108-110]. Existen dos rutas posibles que pueden explicar la formación de esta acetona. La primera implica el acoplamiento de dos moléculas de acetato y la segunda es la desproporción de dos especies de acetilo [110]. Para el segundo caso, la deshidratación de etanol a etileno puede producirse por dos mecanismos diferentes, dependiendo de las propiedades ácido/base del soporte [111]. Los soportes con propiedades ácidas, tales como alúmina, promueven la deshidratación de etanol a etileno a través de un mecanismo que requiere de centros ácidos y básicos de Lewis con una fuerza equilibrada entre ellos [112]. El otro mecanismo necesita de la participación de centros fuertemente básicos y de centros ácidos débiles de Lewis, siendo característico de materiales básicos [59].

✓ *Desactivación del catalizador.*

Junto a la actividad y selectividad, la estabilidad del catalizador es otro de los retos más importantes en el desarrollo de nuevos catalizadores para la producción de hidrógeno a partir de etanol. La **desactivación** de catalizadores en el reformado de etanol ha sido estudiada principalmente en catalizadores basados en Pt [70, 113, 114], Pd [89, 114], Rh [72, 114-116], Ru [82, 114], Co [90, 117, 118] y Ni [71, 73, 81, 119]. En general, la desactivación de un catalizador de reformado se atribuye fundamentalmente a dos factores:

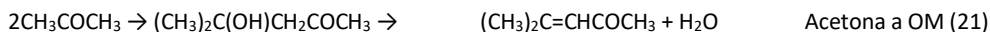
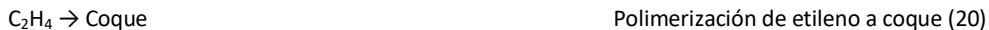
- 1) Deposición de carbón (coque).
- 2) Sinterización de las partículas metálicas del catalizador.

➤ **Deposición de carbón.**

La generación de coque y sus precursores suele deberse a la aparición de determinadas reacciones secundarias que tienen lugar durante la conversión de etanol. Las principales reacciones que

1 INTRODUCCIÓN Y OBJETIVOS.

contribuyen a la formación de coque son: (1) La deshidratación de etanol a etileno (ecuación 11), seguida por la polimerización a coque (ecuación 20), (2) la condensación aldólica de acetona seguida por deshidratación para formar óxido de mesitilo (OM) (ecuación 21), (3) la reacción de Boudouard (ecuación 22), (4) la inversa de la gasificación de carbono (ecuación 23) y (5) la descomposición de hidrocarburos tales como metano (ecuación 24) y etileno (ecuación 25).



La extensión en la que cada reacción se dé dependerá tanto de las condiciones de reacción como del catalizador utilizado. Mientras que a bajas temperaturas se favorece la formación de coque mediante las reacciones secundarias mostradas en las ecuaciones (22) y (23), a elevadas temperaturas se favorece la formación de carbón a través de las reacciones (24) y (25) [120]. Estudios termodinámicos indican que la región de formación de coque depende de la temperatura de reacción, así como de la relación molar agua/etanol [77, 78, 121, 122]. La cantidad de carbón formado disminuye con el aumento de la temperatura y la relación molar agua/etanol. Para relaciones molares agua/etanol inferiores a 1 se forma coque a cualquier temperatura [123, 124]. Sin embargo, la formación de coque se ve fuertemente desfavorecida para relaciones agua/etanol 3 y temperaturas por encima de 275 °C [123].

Por otra parte, Vicente y col. [123] estudiaron el mecanismo de reacción entre 300 y 700 °C, teniendo en cuenta la formación de coque en el mecanismo de reacción:

1 INTRODUCCIÓN Y OBJETIVOS.

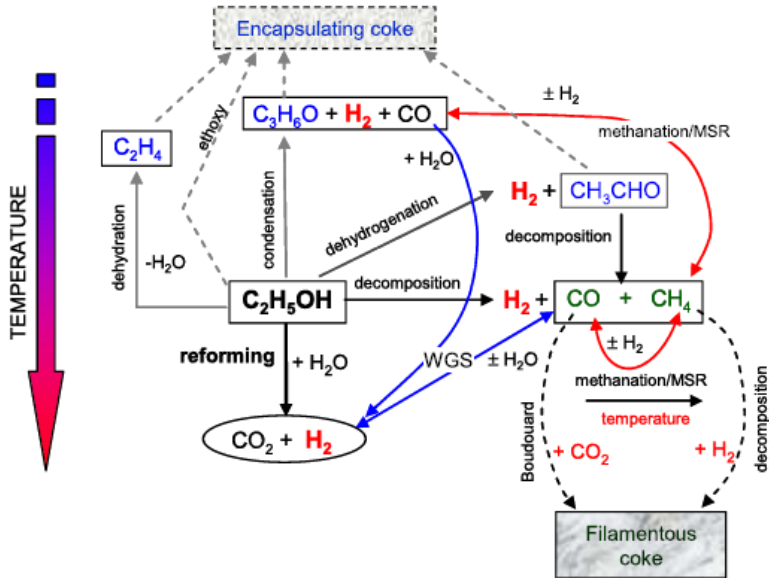


Figura 1.3.1.5: mecanismo de reacción, teniendo en cuenta la formación de carbón [123].

La **Figura 1.3.1.5** muestra que la formación de coque depende fundamentalmente de las condiciones de reacción y que el “coque encapsulado”, se produce a bajas temperaturas de reacción, mientras que el “coque filamentos”, lo hace a temperaturas elevadas [106].

Las propiedades ácido/base del soporte también determinan los caminos de reacción, influyendo, por tanto, en la estabilidad del catalizador [66, 68]. La formación de etileno a través de la deshidratación de etanol se produce tanto en soportes ácidos como en básicos [125]. Sin embargo, la selectividad a etileno de un catalizador de Rh soportado en un soporte ácido (Al_2O_3) se encontró que era 7 veces mayor que cuando se soportaba en soporte básico (MgAl_2O_4). Este resultado indicaba que la presencia de soportes básicos podría estar inhibiendo la formación de etileno e impidiendo su polimerización a coque [126]. Cabe señalar que la polimerización de etileno a coque tiene lugar tanto en centros ácidos fuertes de Brønsted como de Lewis [127].

Además del carbono polimérico procedente de la polimerización de etileno, una segunda fuente de depósitos de carbón deriva de la acetona. La condensación aldólica de la acetona produce alcohol de diacetona, que posteriormente al someterse a deshidratación produce óxido de mesitilo (OM), que posteriormente formará coque [128, 129].

La descomposición de los hidrocarburos y de las especies deshidrogenadas, así como el reformado con vapor de hidrocarburos, tienen lugar en los centros metálicos. Por lo tanto, la naturaleza del metal se correlaciona directamente con su actividad para estas reacciones. En general hay dos tipos de depósitos carbonosos recogidos en la literatura, por un lado, los nanotubos de carbón y por otro, el carbón amorfo. Este último puede recubrir tanto las partículas de metal como el soporte [117, 130]. La clase de coque formado depende tanto de la temperatura de reacción como de la naturaleza del metal seleccionado [131]. Es importante señalar que el carbón amorfo recubre o encapsula las partículas metálicas, descendiendo drásticamente su actividad, mientras que los nanotubos de

carbono, desanclan la partícula metálica, pero no la recubren, por tanto, su actividad se reduce muy poco [132].

Con respecto a los catalizadores basados en metales nobles, el carbón formado (de tipo amorfo) puede encapsular las partículas de metal o cubrir el soporte. En ambos casos se produce una pérdida en la actividad. Platon y col. [115] proponen que estos depósitos carbonosos corresponden a los residuos de los productos intermedios de reacción. En uno de sus estudios se muestra como la acumulación significativa de intermedios de reacción tiene lugar durante la reacción de reformado de etanol empleando un catalizador de Rh sobre un óxido Ce-Zr, lo que puede contribuir a la desactivación del catalizador [115]. Con respecto a catalizadores basados en metales no nobles, como Ni y Co, se ha observado la formación de carbón amorfo y en forma de filamentos [117, 130].

Existen diferentes enfoques para reducir la formación de coque, los cuales se basan en la prevención de las reacciones de formación de carbón o en la conversión del carbón formado a productos gaseosos para su eliminación [133]. Concretamente, mediante el aumento de la relación molar de agua/etanol en la alimentación, se disminuye la velocidad de formación del carbón, mejorando la estabilidad del catalizador [71, 134, 135].

Otro enfoque para minimizar el coque es modificar la naturaleza química del soporte. Como se sabe, la naturaleza del soporte puede influir de manera determinante en la estabilidad del catalizador durante el reformado, ya que puede intervenir en el mecanismo de reacción. El soporte puede jugar un papel importante, ayudando en la eliminación de carbón o en la supresión de su formación. Para aumentar la velocidad de la reacción de gasificación de carbón, ya sea favoreciendo la adsorción de agua o neutralizando los sitios ácidos responsables de la polimerización de etileno, se han realizado estudios focalizados en la modificación de las propiedades ácido/base del soporte mediante la adición de dopantes como: metales alcalinos [136-140], metales alcalinotérreos [141-143] u óxidos de tierras raras [144-146]. Sin embargo, hay que señalar que la adición de dopantes puede afectar las propiedades electrónicas del centro catalítico, y bloquear o modificar los centros específicos de adsorción.

Finalmente, mencionar que existen estudios recientes que describen el empleo de membranas para evitar la formación de coque o favorecer su eliminación mediante microfiltración. El empleo de estas membranas permite el paso de todos los compuestos, incluso los más pesados, excepto del coque, protegiendo al catalizador de la desactivación [147, 148].

➤ **Sinterización de las partículas metálicas.**

La sinterización de las partículas metálicas es otra de las principales causas que llevan a la desactivación de un catalizador durante el reformado de etanol. La sinterización es un proceso donde las partículas de metal activo se aglomeran con la consiguiente disminución de la superficie metálica accesible [149]. La sinterización se produce fundamentalmente por dos mecanismos: (1) mecanismo de la maduración de Ostwald y (2) mecanismo de la coalescencia de las partículas por difusión [150].

En la maduración de Ostwald, los átomos metálicos individuales dejan una partícula de metal y se difunden por la superficie del soporte hasta que se unen a otra partícula metálica. Puesto que la energía por átomo es más baja en partículas más grandes, esto conduce al crecimiento de las partículas más grandes a expensas de las más pequeñas, que disminuyen en tamaño y número, para finalmente desaparecer.

En la coalescencia de las partículas por difusión, las partículas metálicas enteras difunden a través del soporte hasta que entran en contacto con otra partícula y se produce la coalescencia. Independientemente de qué mecanismo domine, la entalpía de las partículas juega un papel crucial en la sinterización. Esta entalpía difiere entre los soportes estudiados para una misma partícula metálica, encontrando que valores más elevados de entalpía siempre parecen favorecer la sinterización. Ejemplo de ello son los estudios realizados con partículas de Ag las cuales se han visto que sufren una menor sinterización cuando son soportadas en CeO_2 y Fe_3O_4 que lo son sobre MgO [151]. Este cambio es prácticamente irreversible y origina que la actividad inicial del catalizador sea difícil de restaurar. En el caso de las partículas de Ni se ha visto que la presencia de agua y el aumento de la temperatura de reacción afectan significativamente, aumentando su velocidad de sinterización de [152]. Se ha investigado también la desactivación por sinterización de catalizadores de Pd, Rh, Ni y Co soportados en MgO en la reacción de reformado [97]. Las imágenes de TEM de los catalizadores antes y después de reacción revelaron la existencia de una pronunciada sinterización para el Pd, Ni y Co, mientras que el tamaño de las partículas de Rh no cambió significativamente. La desactivación observada en estos catalizadores se pudo correlacionar claramente con la sinterización sufrida por las partículas metálicas.

Como se ha visto, son muchos los estudios que se han efectuado hasta la fecha en REVA, sin embargo, en cuanto al tipo de soportes, existen pocos trabajos que empleen materiales zeolíticos como soportes, sin embargo, debido a sus características físico-químicas, pueden resultar interesantes [153-155]. Las características que los hacen muy aprovechables para su empleo como soportes en catalizadores de reformado son: su elevada superficie específica, poros de dimensiones moleculares, elevada capacidad de adsorción, posibilidad de modular las propiedades electrónicas de los centros activos, y la posibilidad de preactivar las moléculas debido a la presencia de fuertes campos eléctricos y confinamientos moleculares en el interior de los poros [156].

Por tanto, en una de las líneas de trabajo de la presente Tesis Doctoral (**Capítulo 3**), se tratará de desarrollar catalizadores eficientes empleando zeolitas como soportes, capaces de igualar o superar las formulaciones catalíticas convencionales.

1.3.2 Gasoholes oalconaftas.

Como hemos visto en páginas anteriores, existen muchos estudios respecto a la producción de hidrógeno a partir de etanol, sin embargo, nos encontramos en una economía basada en las fuentes fósiles, sobretodo en temas de transporte (coches, camiones, motocicletas, autobuses, etc.). Debido a la creciente demanda de combustibles líquidos para transporte, y al excedente de materias primas renovables como el etanol, se hace interesante su mezcla para alimentar todo tipo de vehículos. Desde el punto de vista técnico, el motor tradicional de combustión interna con pequeñas modificaciones resulta totalmente compatible con el uso de estas mezclas como combustible alternativo.

Como es sabido, la producción actual de hidrógeno, sigue hoy en día, la ruta fósil, no obstante, y en vista de los numerosos estudios que a día de hoy existen, algunos de ellos presentados en la presente Tesis sobre reformado de etanol con vapor de agua, se hace interesante en desarrollo de catalizadores robustos, capaces de liderar una transición de la economía fósil a la renovable. De este modo, resultaría muy interesante desarrollar formulaciones catalíticas capaces de reformar hidrocarburos y sus posibles mezclas con etanol, lo que hoy en día se comercializa en muchos países con el nombre de gasoholes oalconaftas.

1 INTRODUCCIÓN Y OBJETIVOS.

La mezcla de gasolina y alcohol es utilizada en la actualidad como combustible en los motores de explosión diseñados para quemar derivados del petróleo. El gasohol puede ser una mezcla gasolina con alcohol etílico (etanol) o metílico (metanol), aunque el etanol es el alcohol más utilizado comercialmente, por su menor toxicidad. El uso más común del término gasohol se refiere a la mezcla con el 10 por ciento de alcohol, pero también se utiliza en general para referirse a las mezclas con bajos contenidos de alcohol, usualmente inferiores al 25 % de alcohol [157]. En cuanto a las mezclas que contienen un alto porcentaje de alcohol requieren ciertas modificaciones del motor de explosión como el sistema de inyección debido a las propiedades químicas diferenciales de esta mezcla con el combustible fósil original [158].

La proporción entre ambos combustibles se suele indicar con el porcentaje de etanol precedido por una E mayúscula. De esta manera, el gasohol E10 se compone de un 10 % de etanol y un 90 % de gasolina, y el E85 se obtiene mezclando el 85 % de etanol y el 15 % de gasolina. En 2011 más de veinte países alrededor del mundo utilizan gasohol E10 o mezclas de menor contenido de etanol [159, 160]. En 2010, casi el 10% de la gasolina vendida en Estados Unidos fue mezclada con etanol. Los vehículos de combustible flexible en Estados Unidos y Europa utilizan E85, mientras que los coches flex fuel en Brasil usan E100 o etanol puro [161, 162]

Code	E5	E10	E15	E25	E85	E100
Composition	max 5% anhydrous ethanol min 95% gasoline	max 10% anhydrous ethanol min 90% gasoline	max 15% anhydrous ethanol min 85% gasoline	max 25% anhydrous ethanol min 75% gasoline	max 85% anhydrous ethanol min 15% gasoline	~5.3% water 100% Brazilian hydrous ethanol (contains on average 5.3 vol.% water)
Countries	Western Europe today	USA today (Western Europe in near future)	USA EPA approval cars > 2000	Brazil	USA / Europe	Brazil

Gasoline blends for use in regular cars
Flex Fuel Vehicles

Figura 1.3.2.1. Nomenclatura, composición y países donde se emplea gasohol [163].

Como se observa en la **Figura 1.3.2.1.**, existe una amplia gama de gasoholes de uso comercial, que, según las políticas en materia de combustibles de cada país, se emplean de un tipo u otro.

1.3.2.1 Reformado con vapor de gasohol. Estado del arte.

Existe muy poca información sobre el reformado con vapor de nafta y etanol de manera conjunta, y menos todavía sobre el desarrollo de catalizadores capaces de reformar dicha mezcla de manera eficiente.

Uno de los primeros estudios publicados en esta temática lo han llevado a cabo Swartz y col [164], los cuales han realizado el reformado con vapor de E85 (mezcla etanol e isooctano) con catalizadores basados en 2%Rh/Ce y en presencia de pequeñas cantidades de azufre (5 ppm). El catalizador exhibió unas buenas propiedades catalíticas, alcanzando conversiones completas, selectividades a hidrógeno del 78%, selectividades a CO por debajo del 5% y trazas de metano.

Otro trabajo muy interesante es el realizado por Simpson y col. [165], los cuales han estudiado el reformado del E85 con y sin azufre empleando catalizadores basados en 4%Rh-4%Pt/ZrO₂ (soportados ambos centros activos en el mismo catalizador). En este caso la gasolina fue comercial, no sintética como en el trabajo anterior. Los resultados mostraron unas buenas prestaciones catalíticas después de 110h de reacción, aunque con una alta deposición de coque.

Teniendo en cuenta el análisis bibliográfico, y en un contexto de transición hacia la economía del hidrogeno, sería interesante desarrollar catalizadores alternativos capaces de llevar a cabo el reformado de toda la gama de gasoholes existentes en el mercado (desde E0 a E100) y que permitan trabajar en las condiciones de reacción adecuadas con mínimos depósitos de coque.

El abordaje de esta problemática será uno de los objetivos del **Capítulo 4** de esta Tesis, donde se presentaron los estudios realizados en el desarrollo de catalizadores activos, selectivos y estables para el reformado de etanol, nafta y gasoholes de diferente composición.

1.3.3 Glicerina

1.3.3.1 Glicerina como portadora de hidrógeno.

En la búsqueda incesante de combustibles alternativos a los tradicionales de origen fósil ha tomado mucha fuerza el biodiesel como combustible para los convencionales motores diésel. En este sentido, la utilización de biodiesel representa una alternativa muy interesante, ya que se obtiene a partir de aceites vegetales o animales y resulta atractivo desde el punto de vista medioambiental. Su uso presenta importantes ventajas ya que reduce la contaminación, pudiendo considerarlo neutro en cuanto a emisiones de CO₂, eliminando las de SO₂ y minimizando considerablemente la emisión de partículas y de CO.

El biodiesel se puede producir a partir de aceites obtenidos de semillas (colza, palma, soja, coco, etc.) algas, reciclado de aceites vegetales usados para fritura, grasas animales, etc. El proceso más utilizado está basado en la transesterificación de triglicéridos (aceites vegetales o animales), con metanol. La estequiometría de la reacción requiere tres equivalentes de alcohol por mol de glicérido, **Figura 1.3.3.1**. No obstante, se suele operar con un exceso de metanol con el fin de desplazar el equilibrio termodinámico y maximizar el redimiendo final. El producto final de la reacción se compone de dos fases: por un lado, el biodiesel, que está formado por una mezcla de ésteres metílicos, ácidos grasos libres y triglicéridos y por otro, la glicerina, subproducto principal. Se generan del orden de 10 kg de glicerina por cada 100 kg de esteres metílicos, lo que supone un 10% del biodiesel producido. Una vez refinada, el principal consumidor de la glicerina es la industria farmacéutica y cosmética.



Fig. 1.3.3.1: Reacción de transesterificación de triglicéridos con metanol [166].

La producción de biodiesel ha aumentado exponencialmente en los últimos años [3]. Esta producción de biodiesel lleva asociada, por tanto, una gran producción de glicerina, **Figura 1.3.3.2**. A pesar de las amplias aplicaciones de la glicerina en alimentación, farmacia, cosmética, etc., la cantidad de glicerina generada se prevé que sea lo suficientemente grande como para cubrir con creces las necesidades de estas industrias. Por tanto, existirá un excedente importante de glicerina cuyo aprovechamiento hace necesaria la investigación y desarrollo de nuevos procesos que permitan su utilización, consiguiendo así no solo la revalorización de este subproducto, sino también la revalorización del biodiesel producido.

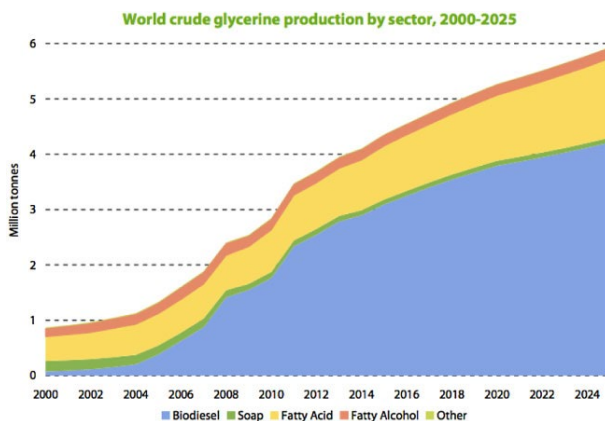


Figura 1.3.3.2: Producción mundial de glicerina y sus rutas de producción [167].

Por tanto, la producción de hidrógeno a partir de glicerina producida a partir de aceites vegetales se podría presentar como una novedosa y prometedora vía para la producción de un “biohidrógeno” más ecológico y de mayor valor añadido. Dado que la idea de producir hidrógeno a partir de glicerina resulta relativamente nueva, se hace necesario el diseño y desarrollo de nuevas tecnologías (procesos y/o catalizadores) que, siendo altamente eficientes en la producción de hidrógeno, también resulten económicamente rentables.

1.3.3.2. Glicerina a hidrógeno. Tecnologías de producción.

✓ **Pirólisis y gasificación.**

Estos procesos se basan en la descomposición térmica de la glicerina, ya sea en ausencia de oxígeno (pirólisis), o en presencia de éste (gasificación), a altas temperaturas (500-1500°C).

Pirólisis.

Los productos finales de este proceso dependen de la naturaleza de la materia prima empleada, temperatura y presión de operación. En el caso concreto de la glicerina se obtienen productos gaseosos como CO, CO₂, H₂ e hidrocarburos ligeros (generalmente metano), líquidos como productos hidrocarbonados e hidrocarburos oxigenados y residuos sólidos carbonosos como el coque.

La pirólisis de la glicerina sigue la reacción que se muestra en la ecuación (28).



La reacción se lleva a cabo a altas temperaturas (500-1500°C), favoreciendo, de acuerdo con el equilibrio termodinámico, la formación de CO. De esta manera, la corriente de hidrógeno producida suele ir acompañada de un elevado porcentaje de CO (>30%, mol) necesitando etapas posteriores de transformación del CO y purificación que permitan obtener un hidrógeno con la pureza adecuada para su uso directo en pilas de combustible. Además de los gases formados, queda un residuo carbonoso,

un carbón. Al tratarse de un proceso tan simple, como es la descomposición térmica en ausencia de otros reactantes, la selectividad a hidrógeno no es muy elevada [168-170].

Gasificación.

La reacción de gasificación se muestra en la ecuación (29).



Este proceso se lleva a cabo en presencia de oxígeno el cual suele estar limitado entre un 10 y un 50% del estequiométrico. La temperatura de reacción oscila entre 700 y 1500°C. Si la reacción se lleva a cabo en presencia de vapor de agua el rendimiento a hidrógeno aumenta. En este proceso la producción de CO disminuye con respecto al de pirólisis, sin embargo, las cantidades de CO todavía siguen siendo considerables (>20%, mol), necesitando, al igual que en el caso de la pirólisis, etapas de transformación de CO y purificación de la corriente de hidrógeno final. La gasificación presenta la ventaja de que las cantidades de productos líquidos, ligeros y pesados ("char"), son más bajas que en la pirólisis mejorando, por tanto, el rendimiento a hidrógeno [171-173].

✓ **Reformado con vapor de agua.**

El reformado con vapor de agua es una reacción endotérmica que se puede resumir en la ecuación (30).



Presenta importantes ventajas respecto a la pirólisis y gasificación. En principio la temperatura de reacción es menor lo que hace que las cantidades que se producen de CO sean significativamente menores. Sin embargo todavía se requiere de etapas de transformación del CO y purificación para obtener un hidrógeno con la pureza adecuada para su uso en pilas de combustible [174, 175].

✓ **Reformado autotérmico con vapor de agua.**

Se trata de un proceso que combina el reformado con vapor y la oxidación parcial simultáneamente. Presenta la ventaja de que el calor que demanda la reacción de reformado se ve compensada en parte por el calor desprendido en la reacción de oxidación. La reacción se puede expresar como se muestra en la ecuación (31).



Esta reacción presenta claras ventajas desde el punto de vista energético, aunque, todavía se obtienen cantidades significativas de CO que han de ser eliminadas. Además, se trata de una reacción con una complejidad técnica mayor que la anterior, ya que se pueden producir puntos calientes en el reactor de reformado. Como se puede ver en la ecuación (31), la cantidad teórica de hidrógeno que se obtiene es sensiblemente menor, debido a que pone una menor cantidad de agua en juego en la reacción [176-178].

✓ **Reformado en fase acuosa.**

Este proceso presenta la novedad de que se lleva a cabo en fase líquida. Tiene importantes ventajas respecto a los anteriores, ya que se trabaja a temperaturas relativamente bajas (200-250°C). La reacción que tiene lugar es similar a la del reformado con vapor, aunque en este caso ni la glicerina ni el agua necesitan ser vaporizados. El reformado en fase acuosa sigue la reacción que se muestra en la ecuación (32).



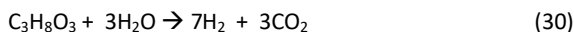
Al trabajar a bajas temperaturas las cantidades que se producen de CO son muy bajas, o nulas, ya que su formación esta termodinámicamente muy desfavorecida. Además, el aporte energético necesario para llevar a cabo la reacción es significativamente inferior a la de los demás procesos, ya que la reacción se lleva a cabo en fase líquida, no siendo necesario vaporizar el agua y la glicerina. Pese a las ventajas que presenta, a priori, el reformado en fase acuosa, existe un inconveniente considerable, como es el trabajo a presiones elevadas (40-50 bar), lo que encarece considerablemente el equipamiento tecnológico [179-183].

Por lo tanto, el reformado de glicerina con vapor (RGVA) de agua se presenta como una tecnología prometedora para la producción sostenible de hidrógeno.

En el **Capítulo 5** de la presente Tesis Doctoral, se presentan los estudios realizados en esta línea de trabajo, los cuales ha permitido desarrollar formulaciones catalíticas muy prometedoras para llevar a cabo el reformado de glicerina de manera eficiente.

1.3.3.3. Reformado con glicerina con vapor de agua (RGVA). Estado del arte.

Al igual que en el caso del etanol, la reacción de glicerina con vapor de agua es una reacción endotérmica que se realiza a presión atmosférica y cuya reacción general se presenta a continuación (30):



Simultáneamente a la reacción de reformado suelen aparecer otras reacciones secundarias, que disminuirán el rendimiento final a hidrógeno. Por tanto, resultará clave la elección del catalizador adecuado y de las condiciones de reacción óptimas que favorezca las reacciones deseadas al tiempo que se inhiben las no deseadas [184]:



1 INTRODUCCIÓN Y OBJETIVOS.

Análogamente al caso del etanol, pueden ocurrir las siguientes reacciones secundarias:



La extensión en que cada una de estas reacciones pueda producirse, dependerá de las condiciones de reacción empleadas y de las propiedades fisicoquímicas del catalizador escogido.

✓ Efecto de las condiciones de reacción.

Entre las condiciones de reacción, la **temperatura** es uno de los parámetros que más afecta a la actividad y selectividad del catalizador (**Figura 1.3.3.3**). Un aumento de la temperatura incrementa significativamente la actividad y la selectividad a hidrógeno del catalizador [184-187]. Los productos gaseosos obtenidos de RGVA son los típicos del reformado, H_2 , CO , CO_2 y CH_4 [188-191]. No obstante, debido a la propia naturaleza de la molécula de glicerina, existe la posibilidad de formar productos líquidos no deseados como: acetona, formaldehído, metanol, ácido acético o fenol, 1-propanol, 2-propanol, acetol, etc. [175, 192]. Es por ello que la elección de una adecuada ventana de reacción es crucial a la hora de maximizar los productos gaseosos y minimizar los líquidos. Con respecto a la composición de equilibrio de esta reacción, podemos destacar que la máxima producción de hidrogeno se alcanza a los 600-650°C [193-195].

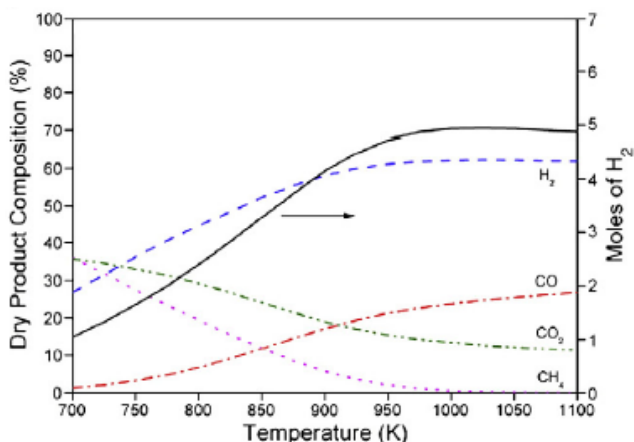


Figura 1.3.3.3. Composiciones de equilibrio termodinámico para RGVA con relación $\text{H}_2\text{O}/\text{C}_3\text{H}_8\text{O}_3 = 3$ [195].

La **formación de compuestos oxigenados** como el acetaldehído, formaldehído, metanol o acetona se ve favorecida a bajas temperaturas (no mayores de 500°C) [175]. No obstante, se ha comprobado que el uso de catalizadores basados en metales nobles (Pt, Pd, Rh, Ir) disminuye considerablemente su producción, incluso a temperaturas de reacción por debajo de los 500°C [174]. En cualquier caso,

1 INTRODUCCIÓN Y OBJETIVOS.

utilizando altas temperaturas de reformado (>600°C) se consigue que estos compuestos no se produzcan o se reformen una vez producidos. [196, 197].

La influencia de la **relación molar agua/glicerina** también ha sido estudiada. Se ha visto que relaciones agua/glicerina por encima de 10-12 incrementan la producción de hidrógeno, disminuyendo al mismo tiempo la formación de subproductos indeseados como la dihidroxiacetona, hidroxiacetona, gliceraldehído y 1,2-propanodiol. Al igual que en el caso del etanol, el aumento de esta relación promueve la reacción de WGS, favoreciendo la producción de hidrógeno e inhibiendo la formación de precursores de coque [198, 199].

En cuanto al **tiempo de contacto**, se ha visto un aumento del tiempo de contacto lleva a un incremento de la conversión y selectividad a H₂. No obstante, también se ha visto que se favorece la formación de CO. Por lo tanto, será necesario para cada catalizador establecer el tiempo de contacto óptimo que permita generar altas concentraciones de H₂ con mínimas producciones de CO [193]. Del mismo modo, al aumentar el tiempo de contacto, se minimiza la cantidad de productos líquidos indeseados (acetona, acetaldehído) y se favorece la reacción de WGS, aumentando la producción de H₂ [200, 201].

✓ **Naturaleza del catalizador.**

La naturaleza del **centro activo** también ha sido investigada en el reformado de glicerina. En concreto se han estudiado centros activos de naturaleza metálica como el Ni, Pt, Co, Ir y Ru [202, 203].

Los catalizadores basados en Ni han sido los más estudiados [204-208]. Así, por ejemplo, Adhikari y col. [206] estudiaron el comportamiento de catalizadores de Ni sobre **diferentes soportes**, encontrando que a 600°C y relación agua/glicerina de 9, la selectividad a hidrógeno seguía el orden siguiente: CeO₂>MgO>TiO₂. Otros estudios abordan el reformado de glicerina sobre catalizadores de Ni soportado en alúmina (Ni/A₂O₃) [207-209]. Los resultados obtenidos muestran cierta desactivación de este tipo de catalizadores a temperaturas entre 600 y 650°C. Por su parte, Nichele y col. [204] estudiaron el comportamiento de Ni/ZrO₂ encontrando que, incluso a bajas temperaturas de reformado (500°C), el catalizador permanecía activo, lo cual se relacionaba con una fuerte interacción metal-soporte que mejoraba la estabilidad del centro activo, a la vez que incrementaba su actividad y selectividad a hidrógeno. Kim y col. [210] estudiaron un catalizador de Ni soportado SiC con el que obtuvieron un rendimiento del 90% a productos gaseosos a 500°C. La naturaleza neutra del soporte permitió disminuir considerablemente la formación de carbón, dando lugar a un catalizador que presentaba una gran estabilidad.

El cobalto también ha sido estudiado como catalizador en el reformado de glicerina obteniendo resultados de actividad, selectividad y estabilidad, bastante prometedores [151, 211-213]. Entre los soportes utilizados para el Co destaca la alúmina [212]. El cobalto soportado sobre alúmina muestra la coexistencia de centros ácidos y básicos en superficie, encontrando una relación óptima centros ácidos/básicos para la preparación de un catalizador de elevada actividad, selectividad y estabilidad de 5,5. Por su parte, Zhang y col. [211] estudiaron el comportamiento de catalizadores de Co soportado en cerio, encontrando que este material no era capaz de catalizar conjuntamente el reformado de glicerina y la reacción de WGS por lo que se obtenían concentraciones significativas de CO y CH₄ a la salida del reactor.

También se han estudiado metales nobles como catalizadores para el reformado de glicerina. Los **catalizadores basados en platino** presentan un comportamiento catalítico muy prometedor, mostrándose activos a temperaturas más bajas que los metales no nobles como el Ni y Co [174, 214]. En cuanto a los **soportes utilizados**, Sutar y col. [215] estudiaron el RGVA con catalizadores de Pt

soportado sobre carbón, encontrando un efecto negativo en el rendimiento a hidrógeno a bajos tiempos de contacto y bajas relaciones agua/glicerina. Pompeo y col. [216] estudiaron el RGVA con catalizadores de Pt soportado sobre sílice, obteniendo buenos resultados a 450°C, sin detectar desactivación después de 40h de reacción. Montini y col. [217], también informan sobre el empleo de catalizadores de platino (Pt/La₂O₃, Pt/CeO₂ y Pt/Al₂O₃) con los que obtuvieron excelentes resultados a 350°C (conversiones: 100%, S_{H₂}=60% y sin pérdida de actividad en 50h).

También se han llevado estudios con **catalizadores basados en rutenio**, ya que, a pesar de ser un metal noble, presenta un menor coste. Sundari y col. [218] realizaron un estudio de la cinética del RGVA entre 350 y 500°C empleando Ru/Al₂O₃ como catalizador (1% en peso) y encontrando que a 500°C respondía a una ecuación de primer orden. Este estudio permitió el diseño de reactores de RGVA para este tipo de catalizadores. Suzuki y col. también estudiaron el efecto del Ru junto a otros metales como los pertenecientes a los grupos 8 (Fe, Ru), 9 (Co, Rh, Ir) y 10 (Ni, Pd, Pt) soportados sobre óxidos simples (Y₂O₃, ZrO₂, CeO₂, La₂O₃, SiO₂, MgO y Al₂O₃). Los resultados de este estudio muestran que el catalizador de Ru (1% en peso) soportado sobre Y₂O₃, presentaba los mayores rendimientos a hidrógeno (80-90%) cuando se empleaba una relación S/C de 3,3 (mol/mol) [68, 219].

Otro estudio realizado por Hirai y col.[220], comparó **la actividad de RGVA de diferentes metales** soportados sobre La₂O₃. El orden de actividad encontrado fue: Ru=Rh>Ni>Ir>Co>Pt>Pd>Fe. La conclusión final a la que llegaron es que este orden de actividad es similar al detectado en el reformado de metano, siendo el Ru el centro con mayor actividad en ambos casos.

✓ Mecanismo de reacción.

Uno de los aspectos clave para la determinación de mecanismo de reacción en el RGVA es detección de especies oxigenadas en la superficie de los metales utilizados como centros activos (acetol, acetona, acetaldehído, ácido acético o acroleína). La presencia de estos compuestos parece estar relacionada con la ocurrencia de reacciones de deshidratación, deshidrogenación e hidrogenólisis de glicerina [221, 222]. Araque y col. [223], consideran que estas especies son las principales responsables de la formación de coque [224, 225].

El mecanismo de la **Figura 1.3.3.4**, está ampliamente aceptado y claramente explicado para catalizadores basados en platino-alúmina. El catalizador tiene una composición Pt/Al₂O₃ con (1% en peso de Pt). Podemos observar como los subproductos oxigenados que podemos encontrar en RGVA pueden ser, el acetaldehído (por deshidratación y formación de una molécula de formaldehído), etanol (por hidrogenación del acetaldehído), ácido acético (por hidratación + deshidrogenación del acetaldehído), 1,2-propanodiol (por hidratación de la glicerina para formar ácido propanoico y su posterior hidrogenación) y ciclopropanona (por deshidratación de dos moléculas de agua).

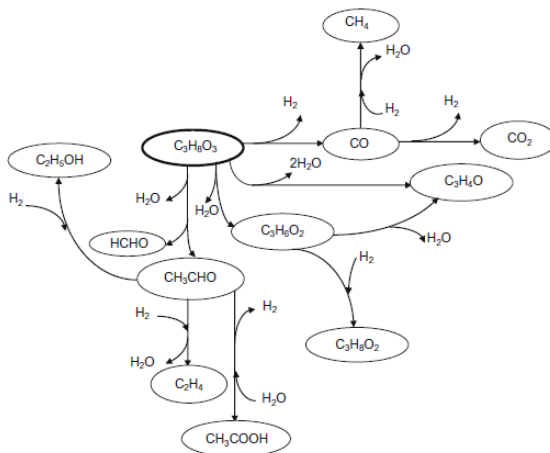


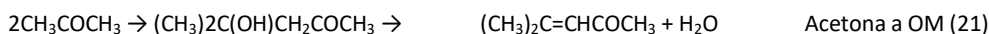
Figura 1.3.3.4. Mecanismo de reacción propuesto por Adhikari y col. para un catalizador Pt/Al₂O₃ [221, 222]

✓ **Desactivación del catalizador.**

La **desactivación** de catalizadores en el RGVA ha sido abordada fundamentalmente para catalizadores basados en Ni [204-208], Co [151, 211-213], Pt [215-217] y Ru [68, 219] .

Deposición de carbón.

La generación de coque y sus precursores se deben a la aparición de determinadas reacciones secundarias como las que se muestran a continuación:



Las **condiciones de reacción**, así como la **naturaleza del catalizador** utilizado determinarán la extensión de cada una de las reacciones anteriores. De esta forma, Adhikari y col. [206] observaron que la deposición de carbón en catalizadores de Ni era mucho mayor para soportes ácidos, como el TiO₂, a diferencia de otros soportes básicos como el MgO y CeO₂. Nichele y col. [204] corroboraron estos resultados, indicando la facilidad de formación de coque en catalizadores basados en TiO₂, debido a su baja actividad en la rotura del enlace C-C. Cuando el Ni es soportado en Al₂O₃, diversos autores destacan su elevada actividad, pero también su elevada velocidad de desactivación por deposición de coque, debido a la formación de etileno, uno de sus precursores más importantes [207-

209]. Otros autores estudiaron soportes neutros, como SiC [210], encontrando una menor deposición de coque debido a la ausencia de acidez en dicho soporte. En general, todos estos estudios parecen coincidir en que los soportes básicos resultan más favorables ya que limitan la formación de hidrocarburos C_2 , precursores de la formación de coque. En otro estudio se incorporó Ce al catalizador de Ni, encontrando una mejora significativa de la superficie específica del catalizador final y, como consecuencia, un aumento de la dispersión del Ni soportado. Esta mayor dispersión permite que haya más partículas metálicas sobre las que llevar a cabo la reacción de reformado, lo que al mismo tiempo parece ralentizar la desactivación del catalizador por deposición de coque [226]. Para catalizadores basados en Co, Zhang y col. [211] observaron que cuando el cobalto se soportaba en CeO_2 no se daba la reacción de deshidratación y, como consecuencia, no se formaban precursores de carbón, hecho que parecía estar relacionado también con la basicidad del soporte. En el caso del Pt, se observó una deposición de coque muy baja en catalizadores del tipo Pt/C cuando se trabajaba a $400^\circ C$. En este caso se encontraron dos contribuciones favorables: las condiciones de reacción suaves y la propia naturaleza del centro activo (Pt) [215]. Hirai y col. [220] estudiaron catalizadores de Ru soportado sobre varios óxidos (Y_2O_3 , ZrO_2 , CeO_2 , La_2O_3 , SiO_2 y MgO). Destaca la baja deposición de carbón que presentaron los catalizadores basados en soportes básicos (CeO_2 y MgO) o neutros (Y_2O_3), cuya naturaleza química parece impedir la formación de precursores de coque como el etileno.

La **naturaleza del carbón depositado** (nanotubos o carbón amorfo) también se ha descrito que tiene un efecto importante sobre la desactivación del catalizador de reformado. Autores como Vargas y col. [117] o Wang y col. [130] estudiaron la desactivación del catalizador de reformado empleando catalizadores basados en Co/ CeO_2 . Ambos estudios llegaron a la conclusión de que el factor más importante para la formación de un tipo de carbón u otro, es la temperatura de reacción; así pues, a temperaturas bajas ($<450^\circ C$) detectaron la formación de carbón amorfo, y por tanto, una severa desactivación. Por el contrario, a temperaturas más elevadas ($>450^\circ C$), se detectó la formación de nanotubos de carbono, que por su crecimiento característico no llegan a cubrir la partícula de Co metálico, quedando accesible para el reformado y haciendo que la desactivación sea menos acusada. Del mismo modo, se encontró que a temperaturas de reacción por encima de los $600^\circ C$ la formación de coque no se presenta como el factor más importante en la desactivación del catalizador, sino que era la sinterización de las partículas metálicas de cobalto la que adquiriría mayor relevancia.

En cuanto a la **relación agua/glicerina** también se ha visto que tiene una influencia importante sobre la formación de carbón. Concretamente relaciones agua/glicerina elevadas, o lo que es lo mismo, concentraciones bajas de glicerina en la alimentación, minimizan la deposición de coque [201].

Por otro lado, Goula y col. [227] estudiaron el efecto del **método de incorporación del centro activo** (Ni, 8% en peso) sobre el soporte (Al_2O_3), y concluyeron que también juega un papel crucial en la generación de coque. Concretamente, estos autores, llevaron a cabo la incorporación del Ni por EDF ("equilibrium deposition filtration") y consiguieron modificar las especies de Ni presentes en el soporte (especies de níquel aluminato de mayor reducibilidad) y las propiedades texturales del soporte (incrementando su superficie específica). Estas modificaciones se tradujeron en la disminución en la cantidad de coque formado en comparación con el método tradicional de impregnación húmeda a volumen de poro [227].

La formación de depósitos de carbón se ha visto que también se puede minimizar mediante la **incorporación de aditivos** que puedan desplazar las reacciones de formación de coque y sus precursores [188, 228]. En este sentido el Ce ha sido uno de los aditivos más utilizados en la preparación de catalizadores de reformado de glicerina con baja deposición de coque [229, 230]. La adición de Ce se ha visto que mejora la dispersión del metal activo así como la resistencia a la formación de coque, lo cual parece estar relacionado con la estabilización de las partículas del metal activo por interacciones con el Ce, que además, es capaz de almacenar y transferir oxígeno, permitiendo la gasificación de los

compuestos precursores de carbón, disminuyendo su concentración en la superficie del catalizador [229-231].

Los metales alcalinotérreos han sido los aditivos más utilizados para disminuir los depósitos de carbón. Entre otros, destacan el Mg [232-234] y Ca [235-237], los cuales confieren un carácter básico al catalizador, desfavoreciendo la formación de precursores de coque como el etileno. El carácter básico de estos metales parece promover la adsorción de O_2 , mientras que la presencia de grupos $-OH$ aumentarían su movilidad en la superficie del catalizador favoreciendo la gasificación de los precursores de coque formados [232, 237]. También existen estudios de promotores basados en metales de transición, como por ejemplo Re, el cual suele formar aleaciones con otros centros activos, mejorando sus propiedades catalíticas, gracias a su mayor reducibilidad o a la inhibición de caminos de reacción que llevan a la deposición de carbón sobre la superficie del catalizador [238].

Sinterización de las partículas metálicas.

La sinterización de las partículas metálicas es otra de las principales causas que llevan a la desactivación de un catalizador durante el reformado de glicerina.

Veiga y col. [239] realizaron un trabajo sobre el reformado de glicerina cruda en el que estudiaron la sinterización de partículas de Ni soportadas sobre carbón activo. Los resultados obtenidos mostraron que el método de síntesis resultaba clave a la hora de prevenir la sinterización de las partículas metálicas, gracias al tipo de interacciones creadas entre el Ni y el soporte carbonoso. También observaron que la adición de aditivos como el Sn [240] disminuía la sinterización de las partículas metálicas de Ni gracias a la formación de aleaciones NiSn que mejoraban considerablemente la estabilidad del catalizador.

De acuerdo con el análisis bibliográfico presentado, parece que claro que el desarrollo de catalizadores para el reformado eficiente de glicerina necesita de importantes mejoras que permitan llevar a cabo la producción de hidrógeno con altos rendimientos al tiempo que el catalizador permanece estable. En la presente tesis doctoral otro de los objetivos que se han planteado ha sido el desarrollo de catalizadores de reformado con vapor de glicerina de alta actividad y estabilidad. En el **Capítulo 5** se presentan los resultados más relevantes obtenidos en estos estudios.

1.3.4 Furfural.

1.3.4.1 Furfural como portador de hidrógeno.

El furfural posee una fórmula molecular ($C_5H_4O_2$), por lo que posee la menor relación ($H/C=0,8$), de todas las moléculas estudiadas hasta el momento (etanol y glicerina) [88]. Se trata de un líquido de color amarillo claro y ambarino que cambia a color marrón en el proceso de almacenamiento debido a la falta de luz y al contacto con el aire. Tiene olor a almendra amarga y es soluble en disolventes orgánicos (etanol, éter, benceno, acetona y cloroformo etc.). Contiene un grupo furano y un grupo aldehído, razón por la que presenta una elevada reactividad dando reacciones de oxidación, hidrogenación y condensación. Se trata de un líquido inflamable con un punto de ebullición de $162^\circ C$.

En actualidad el furfural se vislumbra como una de las principales moléculas plataforma para la obtención de compuestos tan relevantes como furfuralcohol (FA), tetrahidrofurfuralcohol (THFA), 2-metilfurano (MF), y 2-metil tetrahidrofurano (MTHF) [241, 242]

Los principales usos o aplicaciones del furfural, son muy variados [243, 244]:

- Disolvente.
- Combustible de transporte, aditivo en gasolina, lubricante, resina y agente decolorante.
- Intermedio en la síntesis de fármacos, productos químicos y biopolímeros.
- Aditivo en combustibles de aviones.
- Manufactura de libros: a partir de las hemicelulosas, que se obtienen a partir de furfural.
- Para enriquecer suelos en cultivos.
- Fungicida.
- Potenciador de sabor en comidas y bebidas.

Como podemos observar, se trata de una sustancia muy valiosa debido a sus muchas y muy variadas aplicaciones, que todavía resultan más interesantes cuando su proveniencia es de origen renovable.

1.3.4.2. Furfural como subproducto renovable para la producción de hidrógeno por reformado con vapor de agua.

El furfural se puede obtener directamente de subproductos derivados de la agricultura, los pentosanos, cuya materia prima es biomasa de diferentes procedencias (maíz, avena, salvado, serrín, cáscara de arroz, etc.) [245, 246]. En estos procesos, se parte de la paja del cereal en cuestión, que suele contener xilosa, la materia prima de la que parte el furfural. La paja del cereal se somete a un proceso de hidrolizado, mediante un ácido fuerte y en elevada concentración. Algunos estudios señalan que el H_3PO_4 concentrado (2-6% en peso) y a elevadas temperaturas ($134^\circ C$) es capaz de extraer el furfural con rendimientos óptimos [245, 246].

No obstante, el furfural puede encontrarse, en cantidades significativas, en diversas fracciones de la biomasa. Así, por ejemplo, en la pirolisis rápida de biomasa (**Tabla 1.3.4.1**), se genera una fracción acuosa residual, no valorizable, con un elevado contenido en furfural, [247].

1 INTRODUCCIÓN Y OBJETIVOS.

Tabla 1.3.4.1: Tipos de pirólisis [248, 249].

Modo	Condiciones	Fracciones		
		Líquida (%)	Sólida (%)	Gaseosa (%)
Rápida	Temperatura del reactor: 500°C	75	12	13
	Elevadas velocidades de calentamiento: >1000°C/s		char	
	Muy bajos tiempos de residencia: 1s			
Intermedia	Temperatura del reactor: 400-500°C	50	25	25
	Velocidades de calentamiento: 1-1000°C/s		char	
	Bajos tiempos de residencia: 10-30s			
Lenta-Torrefacción	Temperatura del reactor: 290°C	0-5	77	23
	Velocidades de calentamiento: 1°C/s		sólido	
	Tiempos de residencia: 30min			
Lenta-Carbonización	Temperatura del reactor: 400-500°C	30	33	35
	Velocidades de calentamiento: >1000°C/s		char	
	Largos tiempos de residencia: 1s			

Como se puede ver la mayor producción de compuestos líquidos tiene lugar durante la pirólisis rápida, que está estrechamente relacionado con las condiciones de operación del reactor:

- Elevadas rampas de calentamiento: elevadas velocidades de calentamiento (del orden de 1000°C/s o superiores).
- Elevadas temperaturas de trabajo: El reactor opera a 500°C o superiores
- Tiempos de residencia muy bajos: alrededor de 1s.

De este modo, se produce unas fracciones minoritarias de gases ligeros (metano, etano, etc.) y sólidos, o char (compuestos cíclicos), y lo que se maximiza es la fracción líquida, que constará de 2 fases:

- **Fase acuosa (70-80%), Tabla 1.3.4.2 [250]:** fracción ligera, rica en oxigenados de bajo peso molecular como **furfural**, metanol, etanol, ácido acético y acetona. La separación de estos componentes resulta muy costosa tanto técnica como económicamente, por lo que presenta un bajo valor añadido. **El elevado contenido de agua que presenta esta fracción la haría idónea para llevar a cabo el reformado conjunto de todos sus componentes, no siendo necesaria introducir etapas de separación o purificación.**

Tabla 1.3.4.2. Compuestos típicos en la fracción acuosa proveniente de la pirólisis rápida [251].

Compuesto	composición (%)
Agua	86,7
Ácido Acético	21,7
Acetol	14,6
Furfural	19,8
5-metil furfural	0,54
Levoglucosa n	23,4
Otros	20,1
Orgánicos Totales	13,3
Total	100

- **Fase orgánica (20-30%), Tabla 1.3.4.2 [250]:** fracción pesada, rica en compuestos oxigenados con peso molecular y punto de ebullición más elevados. Dentro de esta fracción también encontramos furfural y otros compuestos como fenol, catecol, m-cresol y compuestos aromáticos. Al tener productos de mayor interés tecnológico, se suele aprovechar para a su transformación en combustibles u otros productos de mayor valor añadido. Se trata, por tanto, de una fracción aprovechable de gran interés industrial.

Por tanto, la fracción acuosa proveniente de la pirólisis rápida tiene las siguientes características:

- ✓ Bajo valor añadido.
- ✓ Mezcla de compuestos cuya separación resulta muy costosa desde el punto de vista técnico-económico.
- ✓ Es una fracción muy contaminante: no puede verterse libremente
- ✓ Posee unas elevadas concentraciones de agua.

Por todas estas razones, se considera que podría tratarse de una mezcla idónea para su uso en la producción de hidrógeno a partir de su reformado catalítico.

El reformado catalítico de los compuestos que acompañan al furfural en la fase acuosa ha sido ampliamente abordada en bibliografía: etanol [131-133, 252-257], metanol [258-265], ácido acético [266-273] y acetona [196, 197, 274-276]. Sin embargo, el estado del arte de producción de hidrógeno a partir de furfural es escaso, con pocos trabajos publicados, especialmente en lo que se refiere al desarrollo de catalizadores de reformado de furfural. Por esta razón, el otro de los objetivos planteados en la presente Tesis ha sido estudiar el reformado con vapor de agua de furfural con el fin de desarrollar catalizadores adecuados de alta actividad, selectividad y estabilidad.

1.3.4.3 Reformado de furfural con vapor de agua (RFVA). Estado del arte.

La reacción principal de reformado se muestra en la ecuación (39):



En este caso también tienen lugar, simultáneamente, varias reacciones secundarias las cuales hay que evitar en la medida de lo posible para incrementar el rendimiento a hidrógeno. Por lo tanto, es necesario seleccionar el catalizador con las propiedades adecuadas así como las condiciones de trabajo óptimas que permitan incrementar dicho rendimiento [184].



Existen pocos estudios publicados en el reformado con vapor de agua de furfural. Uno de los más representativos es el realizado por Escobedo y col. [277], los cuales realizaron el **estudio termodinámico de la reacción de reformado** en función de la relación vapor de agua/ carbono ($S/C=8-24$) y la temperatura de reacción ($300-900^\circ\text{C}$). Los mayores valores de conversión y selectividad a hidrógeno se obtuvieron a altas relaciones vapor-carbono ($S/C=24-26$). La selectividad máxima de hidrógeno se alcanzó a partir de 500°C , permaneciendo constante hasta 900°C . La reacción de metanación alcanzó un mínimo a partir de 600°C . La producción de CO_2 se minimizó a partir de 700°C , mientras que la formación de CO comenzó a ser significativa a partir de 500°C . Pese a que no se menciona el uso de catalizadores, dicho estudio puede resultar de gran utilidad para la determinación de la ventana de condiciones de reacción más adecuada. Concretamente, de este estudio se deduce que el rango óptimo de temperaturas se situaría entre 500 y 600°C , siendo las relaciones S/C altas las más adecuadas. Operando en estas condiciones se espera conseguir altas conversiones de furfural, altas selectividades a hidrógeno y bajas producciones de CH_4 CO .

1 INTRODUCCIÓN Y OBJETIVOS.

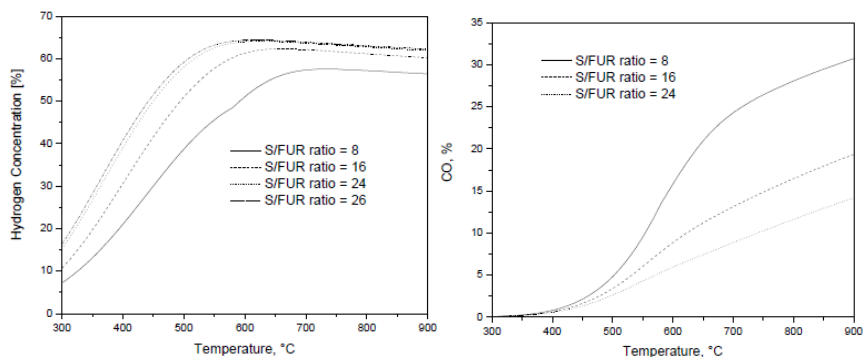


Figura 1.3.4.1. Estudio termodinámico de RFVA. Selectividades a H₂ y CO vs temperatura en el RFVA (T=300-900 °C; P=1bar; S/FUR= 8-26) [277].

Artetxe y col. [278], realizaron en 2017 un estudio sobre el reformado de furfural en presencia de catalizadores. El estudio incluía, junto al furfural, el reformado de otras moléculas modelo procedentes de la gasificación de la biomasa (fenol, tolueno, metilnaftaleno, indeno, anisol y **furfural**). El reformado se llevó a cabo utilizando **catalizadores basados en Ni/Al₂O₃**. La temperatura de trabajo fue de 700°C y la relación S/C de 3. Los resultados obtenidos muestran una conversión de furfural entorno al 75% y una selectividad a hidrógeno del 40%. Se estudió el efecto de la carga de Ni, desde el 5% en peso hasta el 40%, encontrándose que la actividad del catalizador se incrementaba con la carga de níquel. No obstante, la deposición de coque también se veía incrementada.

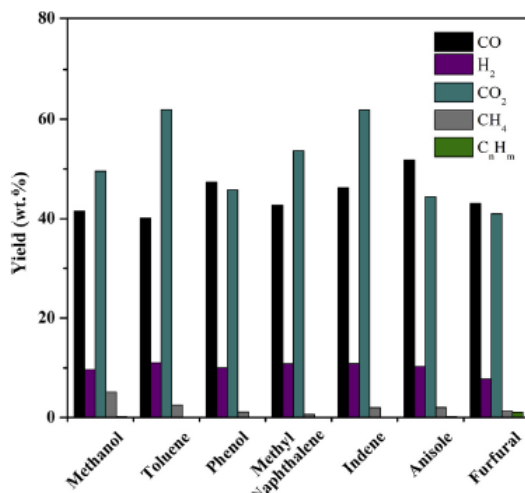


Figura 1.3.4.2. Selectividades de las diferentes moléculas de estudio con un catalizador 20Ni/Al₂O₃ (700°C; S/C=3). [278].

Otro de los trabajos presentados de RFVA es una Tesis Doctoral de L. García en 2017 [279], donde aborda el reformado con vapor de diferentes compuestos oxigenados, entre ellos el furfural. Los resultados más importantes se llevaron a cabo con un catalizador 7Ni-7Co/SBA-15 a 600°C, LHSV =15 h⁻¹; S/C=13,2 y WHSV = 1,1h⁻¹. Estos resultados fueron X=100%; S_{H2}=57%; S_{CO2}=33%; S_{CO}=10 y S_{CH4}=0.

1 INTRODUCCIÓN Y OBJETIVOS.

Como puede verse, los estudios de RFVA son muy escasos. No obstante, debido a que el resto de elementos constituyentes de la fracción acuosa, acetona, ácido acético, etanol, metanol, están ampliamente estudiados en lo que su proceso de reformado se refiere, es importante el estudio específico de catalizadores eficientes para el RFVA, con el fin de disponer de la información adecuada para el diseño y desarrollo de catalizadores capaces de llevar a cabo el reformado eficiente de la fracción acuosa producida en la pirólisis rápida de biomasa.

En los **Capítulos 6 y 7** de la presente Tesis Doctoral, se presentan los estudios realizados en esta línea de trabajo, los cuales ha permitido desarrollar formulaciones catalíticas muy prometedoras para llevar a cabo el reformado de furfural de manera novedosa y eficiente.

1.4 OBJETIVOS.

Un **objetivo general de la presente tesis doctoral es el desarrollo de catalizadores que permitan la producción sostenible de hidrógeno a partir del reformado con vapor de agua de compuestos de origen renovable (etanol, glicerol y furfural).**

Para conseguir este objetivo general se pretende llevar a cabo **la preparación, caracterización y prueba catalítica de nuevos catalizadores de reformado resistentes a la deposición de coque, que además sean capaces de maximizar la producción de H₂**. Este objetivo general se divide a su vez en los siguientes objetivos particularizados para cada una de las moléculas objeto de estudio:

- 1. Desarrollo de catalizadores para el reformado con vapor de agua de etanol.**
 - Síntesis, caracterización y prueba catalítica de catalizadores de Ni y Co soportados en zeolitas (Capítulo 3).
 - Síntesis, caracterización y prueba catalítica de catalizadores de Ni soportados en hidróxidos dobles laminares. Estudio del efecto de la cantidad de metal, de la adición de promotores y de la composición de la alimentación (gasohol) (Capítulo 4).

- 2. Desarrollo de catalizadores para el reformado con vapor de agua de glicerina:**

Síntesis, caracterización y prueba catalítica de catalizadores de Ni soportado en sepiolita natural. Influencia del método de incorporación del Ni (Capítulo 5).

- 3. Desarrollo de catalizadores para el reformado con vapor agua de furfural.**
 - Síntesis, caracterización y prueba catalítica de catalizadores de Ni incorporado a diferentes soportes comerciales y sintetizados en laboratorio. Estudio de métodos alternativos de incorporación del Ni. (Capítulo 6).
 - Síntesis, caracterización y prueba catalítica de catalizadores de Co soportado en sepiolita natural. Influencia del método de incorporación del Co. (Capítulo 7).

1.5. BIBLIOGRAFÍA.

- [1] Chica A. DESARROLLO DE CATALIZADORES BIFUNCIONALES PARA PROCESOS DE HIDROISOMERIZACIÓN DE DIFERENTES FRACCIONES DEL PETRÓLEO. ITQ: UPV-CSIC; 2002.
- [2] ICCT. Introducción a la refinación de petróleo y producción de gasolina y diésel con contenido ultra bajo de azufre. Maryland 2011. p. 1-45.
- [3] BP Statistical Review of World Energy 2017. 2017.
- [4] <http://www.oji.com/articles/print/volume-94/issue-39/in-this-issue/production/satellite-subsea-development-starts-up-in-north-sea.html>. 1996.
- [5] The processing of natural gas at Kapuni. VII-Energy-C.7.
- [6] United Nations, Department of Economic and Social Affairs, Population Division (2013). World Population Prospects: The 2012 Revision, Key Findings and Advance Tables.
- [7] OPEC Annual Statistical Bulletin. 2016.
- [8] International Energy Statistics. 2016.
- [9] Mauna Loa Observatory <http://www.esrl.noaa.gov/gmd/obop/mlo/>.
- [10] www.co2.earth/. Earth's CO2.
- [11] Apuntes "Eliminación de Agentes Contaminantes"; Máster en Química Sostenible. 2012.
- [12] Ito K. CO2 emissions, renewable and non-renewable energy consumption, and economic growth: Evidence from panel data for developing countries. International Economics. 2017;151:1-6.
- [13] Jeong K, Hong T, Kim J. Development of a CO2 emission benchmark for achieving the national CO2 emission reduction target by 2030. Energy and Buildings. 2018;158:86-94.
- [14] Protocol M. TITLE 2. a). Montreal Protocol on Substances that Deplete

the Ozone Layer. 1987.

- [15] MINISTERIO, DE MEDIO AMBIENTE Y, MARINO MRY. NORMATIVA AMBIENTAL SOBRE GASES FLUORADOS

PARA EMPRESAS INSTALADORAS Y MANTENEDORAS DE

SISTEMAS DE REFRIGERACIÓN Y CLIMATIZACIÓN. 2011.

- [16] SERVICES USDOHAH. Toxicological profile from Carbon Monoxide. 2012.
- [17] Katzung BG, Masters SB, Trevor AJ. Farmacología básica y clínica. México, D.F.: Mc Graw-Hill; 2010.
- [18] S. Godin-Beekmann RM, R.S. Stolarski, A. Webb. Stratospheric Ozone and Surface

Ultraviolet Radiation

- [19] Live Science. <http://www.livescience.com/topics/global-warming>.
- [20] Calvo-Flores FG. <Gases de Efecto Invernadero.pdf>.
- [21] Baldocchi DD, Bowling DR. 7 - Theoretical Examination of Keeling-plot Relationships for Carbon Dioxide in a Temperate Broadleaved Forest with a Biophysical Model, CANISOTOPE A2 - Flanagan, L.B. In: Ehleringer JR, Pataki DE, editors. Stable Isotopes and Biosphere Atmosphere Interactions. San Diego: Academic Press; 2005. p. 109-24.
- [22] Oktyabrskiy VP. A new opinion of the greenhouse effect. St Petersburg Polytechnical University Journal: Physics and Mathematics. 2016;2:124-6.
- [23] Budzianowski WM. Negative carbon intensity of renewable energy technologies involving biomass or carbon dioxide as inputs. Renewable and Sustainable Energy Reviews. 2012;16:6507-21.
- [24] Report N. <https://www.nasa.gov/feature/goddard/2016/2016-arctic-sea-ice-wintertime-extent-hits-another-record-low>.

- [25] <https://diabloanquiwa.wordpress.com>. 2016.
- [26] UE DPdL. Horizon 2020: OPORTUNIDADES DE FINANCIACIÓN EUROPEA DE I+D+i 2014-2020. 2013.
- [27] Ley 2/2011, de 4 de marzo, de Economía Sostenible. In: Estado Jd, editor. 2011. p. 176.
- [28] España Gd. Plan de acción Agenda 2030.
- [29] Edwards PP, Kuznetsov VL, David WIF. Hydrogen energy. *Philosophical Transactions of the Royal Society A: Mathematical, Physical and Engineering Sciences*. 2007;365:1043.
- [30] Nanda S, Rana R, Zheng Y, Kozinski JA, Dalai AK. Insights on pathways for hydrogen generation from ethanol. *Sustainable Energy & Fuels*. 2017;1:1232-45.
- [31] González A. La economía del Hidrógeno

Por qué y para qué? 2007.

- [32] Gardner D. Hydrogen production from renewables. *Renewable Energy Focus*. 2009;9:34-7.
- [33] Hosseini SE, Wahid MA. Hydrogen production from renewable and sustainable energy resources: Promising green energy carrier for clean development. *Renewable and Sustainable Energy Reviews*. 2016;57:850-66.
- [34] CREACIÓN DE EMPLEO EVITANDO INCENDIOS FORESTALES. Unión por la Biomasa: www.unionporlabiomasa.org; 2013.
- [35] Sinigaglia T, Lewiski F, Santos Martins ME, Mairesse Siluk JC. Production, storage, fuel stations of hydrogen and its utilization in automotive applications-a review. *International Journal of Hydrogen Energy*. 2017;42:24597-611.
- [36] Sharma S, Ghoshal SK. Hydrogen the future transportation fuel: From production to applications. *Renewable and Sustainable Energy Reviews*. 2015;43:1151-8.
- [37] Barbir F. Transition to renewable energy systems with hydrogen as an energy carrier. *Energy*. 2009;34:308-12.
- [38] Appleby AJ. Fuel cell handbook. United States: New York, NY; Van Nostrand Reinhold Co. Inc.; 1988.
- [39] Tofield BC. Materials for energy conservation and storage. *Applied Energy*. 1981;8:89-142.
- [40] McPherson M, Johnson N, Strubegger M. The role of electricity storage and hydrogen technologies in enabling global low-carbon energy transitions. *Applied Energy*. 2018;216:649-61.
- [41] Bögel P, Oltra C, Sala R, Lores M, Upham P, Dütschke E, et al. The role of attitudes in technology acceptance management: Reflections on the case of hydrogen fuel cells in Europe. *Journal of Cleaner Production*. 2018;188:125-35.
- [42] Alanne K. A survey of Finnish energy engineering students' knowledge and perception of hydrogen technology. *International Journal of Hydrogen Energy*. 2018;43:10205-14.
- [43] T L. An Overview of Hydrogen Production and Storage Systems with Renewable Hydrogen Case Studies. A clean energy states alliance report. 2011:32.
- [44] Dunn S. Hydrogen futures: toward a sustainable energy system. *International Journal of Hydrogen Energy*. 2002;27:235-64.
- [45] de Souza RF, Padilha JC, Gonçalves RS, de Souza MO, Rault-Berthelot J. Electrochemical hydrogen production from water electrolysis using ionic liquid as electrolytes: Towards the best device. *Journal of Power Sources*. 2007;164:792-8.
- [46] Zeng K, Zhang D. Recent progress in alkaline water electrolysis for hydrogen production and applications. *Progress in Energy and Combustion Science*. 2010;36:307-26.
- [47] Balat M, Balat M. Political, economic and environmental impacts of biomass-based hydrogen. *International Journal of Hydrogen Energy*. 2009;34:3589-603.
- [48] A. H. A hydrogen future? An economic and environmental assessment of hydrogen production pathways. Natural Resources Defense Council issue paper 2005.
- [49] Dossier Corporativo. Centro Nacional del Hidrógeno.
- [50] Elmer T, Worall M, Wu S, Riffat SB. Fuel cell technology for domestic built environment applications: State of-the-art review. *Renewable and Sustainable Energy Reviews*. 2015;42:913-31.

- [51] Wachsman ED, Marlowe CA, Lee KT. Role of solid oxide fuel cells in a balanced energy strategy. *Energy & Environmental Science*. 2012;5:5498-509.
- [52] Luo Y, Jiao K. Cold start of proton exchange membrane fuel cell. *Progress in Energy and Combustion Science*. 2017.
- [53] Alaswad A, Baroutaji A, Achour H, Carton J, Al Makky A, Olabi AG. Developments in fuel cell technologies in the transport sector. *International Journal of Hydrogen Energy*. 2016;41:16499-508.
- [54] George W. Huber SI, and Avelino Corma. Synthesis of Transportation Fuels from Biomass: Chemistry, Catalysts, and Engineering. *Chem Rev*. 2006;106:51.
- [55] Jambo SA, Abdulla R, Mohd Azhar SH, Marbawi H, Gansau JA, Ravindra P. A review on third generation bioethanol feedstock. *Renewable and Sustainable Energy Reviews*. 2016;65:756-69.
- [56] Rebel. <http://www.responsiblebusiness.eu/display/rebwp7/Technology>.
- [57] Riitonen T, Eta V, Hyvärinen S, Jönsson LJ, Mikkola JP. Chapter One - Engineering Aspects of Bioethanol Synthesis. In: Murzin DY, editor. *Advances in Chemical Engineering*: Academic Press; 2013. p. 1-73.
- [58] Silveira JL, Tuna CE, Lamas WdQ, da Silva ME, Martinelli VJ. Thermodynamic and economic analysis of hydrogen production integration in the Brazilian sugar and alcohol industry. *Renewable and Sustainable Energy Reviews*. 2014;30:869-76.
- [59] Serra JFDC. DESARROLLO DE NUEVOS CATALIZADORES DE REFORMADO DE BIOETANOL PARA LA PRODUCCIÓN SOSTENIBLE DE H₂: UPV-CSIC; 2015.
- [60] <http://www.ifpenergiesnouvelles.com/Research-themes/New-energies/Producing-fuels-from-biomass>.
- [61] Hasunuma T, Kondo A. Consolidated bioprocessing and simultaneous saccharification and fermentation of lignocellulose to ethanol with thermotolerant yeast strains. *Process Biochemistry*. 2012;47:1287-94.
- [62] Khuong LD, Kondo R, De Leon R, Kim Anh T, Shimizu K, Kamei I. Bioethanol production from alkaline-pretreated sugarcane bagasse by consolidated bioprocessing using *Phlebia* sp. MG-60. *International Biodeterioration & Biodegradation*. 2014;88:62-8.
- [63] Renovables E. <https://www.energias-renovables.com/biocarburantes/la-produccion-de-bioetanol-en-europa-crecio-20150717>. 2015.
- [64] D.G. Semprini JPP. REVISIÓN DE LAS TECNOLOGÍAS DE REFORMADO DE BIOETANOL. 2007.
- [65] Haryanto A, Fernando S, Murali N, Adhikari S. Current Status of Hydrogen Production Techniques by Steam Reforming of Ethanol: A Review. *Energy & Fuels*. 2005;19:2098-106.
- [66] Vaidya PD, Rodrigues AE. Insight into steam reforming of ethanol to produce hydrogen for fuel cells. *Chemical Engineering Journal*. 2006;117:39-49.
- [67] Ni M, Leung DY, Leung MKH. A review on reforming bio-ethanol for hydrogen production. *International Journal of Hydrogen Energy*. 2007;32:3238-47.
- [68] Piscina PRdl, Homs N. Use of biofuels to produce hydrogen (reformation processes). *Chemical Society Reviews*. 2008;37:2459-67.
- [69] Vizcaíno AJ, Carrero A, Calles JA. Hydrogen production by ethanol steam reforming over Cu–Ni supported catalysts. *International Journal of Hydrogen Energy*. 2007;32:1450-61.
- [70] Dömök M, Tóth M, Raskó J, Erdőhelyi A. Adsorption and reactions of ethanol and ethanol–water mixture on alumina-supported Pt catalysts. *Applied Catalysis B: Environmental*. 2007;69:262-72.
- [71] Klouz V, Fierro V, Denton P, Katz H, Lisse JP, Bouvot-Mauduit S, et al. Ethanol reforming for hydrogen production in a hybrid electric vehicle: process optimisation. *Journal of Power Sources*. 2002;105:26-34.
- [72] Fierro V, Klouz V, Akdim O, Mirodatos C. Oxidative reforming of biomass derived ethanol for hydrogen production in fuel cell applications. *Catalysis Today*. 2002;75:141-4.
- [73] Fatsikostas AN, Kondarides DI, Verykios XE. Steam reforming of biomass-derived ethanol for the production of hydrogen for fuel cell applications. *Chemical Communications*. 2001:851-2.

- [74] González-Gil R, Chamorro-Burgos I, Herrera C, Larrubia MA, Laborde M, Mariño F, et al. Production of hydrogen by catalytic steam reforming of oxygenated model compounds on Ni-modified supported catalysts. Simulation and experimental study. *International Journal of Hydrogen Energy*. 2015;40:11217-27.
- [75] Contreras JL, Tapia C, Fuentes GA, Nuño L, Quintana B, Salmones J, et al. Equilibrium composition of ethanol steam reforming reaction to produce H₂ applied to Ni, Co and Pt/hydrothermalite–WO_x catalysts. *International Journal of Hydrogen Energy*. 2014;39:16608-18.
- [76] Sun S, Yan W, Sun P, Chen J. Thermodynamic analysis of ethanol reforming for hydrogen production. *Energy*. 2012;44:911-24.
- [77] Rabenstein G, Hacker V. Hydrogen for fuel cells from ethanol by steam-reforming, partial-oxidation and combined auto-thermal reforming: A thermodynamic analysis. *Journal of Power Sources*. 2008;185:1293-304.
- [78] Mas V, Kipreos R, Amadeo N, Laborde M. Thermodynamic analysis of ethanol/water system with the stoichiometric method. *International Journal of Hydrogen Energy*. 2006;31:21-8.
- [79] Tahir M, Mulewa W, Amin NAS, Zakaria ZY. Thermodynamic and experimental analysis on ethanol steam reforming for hydrogen production over Ni-modified TiO₂/MMT nanoclay catalyst. *Energy Conversion and Management*. 2017;154:25-37.
- [80] Tamasi G, Bonechi C, Magnani A, Leone G, Donati A, Pepi S, et al. 6 - Thermodynamic analysis of ethanol reforming for hydrogen production. In: Dalena F, Basile A, Rossi C, editors. *Bioenergy Systems for the Future*: Woodhead Publishing; 2017. p. 187-216.
- [81] Fatsikostas AN, Verykios XE. Reaction network of steam reforming of ethanol over Ni-based catalysts. *Journal of Catalysis*. 2004;225:439-52.
- [82] Liguras DK, Kondarides DI, Verykios XE. Production of hydrogen for fuel cells by steam reforming of ethanol over supported noble metal catalysts. *Applied Catalysis B: Environmental*. 2003;43:345-54.
- [83] Velu S, Satoh N, Gopinath C, Suzuki K. Oxidative Reforming of Bio-Ethanol Over CuNiZnAl Mixed Oxide Catalysts for Hydrogen Production. *Catalysis Letters*. 2002;82:145-52.
- [84] de Lima SM, da Silva AM, da Costa LOO, Graham UM, Jacobs G, Davis BH, et al. Study of catalyst deactivation and reaction mechanism of steam reforming, partial oxidation, and oxidative steam reforming of ethanol over Co/CeO₂ catalyst. *Journal of Catalysis*. 2009;268:268-81.
- [85] de Lima SM, da Cruz IO, Jacobs G, Davis BH, Mattos LV, Noronha FB. Steam reforming, partial oxidation, and oxidative steam reforming of ethanol over Pt/CeZrO₂ catalyst. *Journal of Catalysis*. 2008;257:356-68.
- [86] Sánchez-Sánchez MC, Navarro RM, Fierro JLG. Ethanol steam reforming over Ni/La–Al₂O₃ catalysts: Influence of lanthanum loading. *Catalysis Today*. 2007;129:336-45.
- [87] Saeidi S, Fazlollahi F, Najari S, Iranshahi D, Klemeš JJ, Baxter LL. Hydrogen production: Perspectives, separation with special emphasis on kinetics of WGS reaction: A state-of-the-art review. *Journal of Industrial and Engineering Chemistry*. 2017;49:1-25.
- [88] Montero C, Oar-Arteta L, Remiro A, Arandia A, Bilbao J, Gayubo AG. Thermodynamic comparison between bio-oil and ethanol steam reforming. *International Journal of Hydrogen Energy*. 2015;40:15963-71.
- [89] Goula MA, Kontou SK, Tsiakaras PE. Hydrogen production by ethanol steam reforming over a commercial Pd/γ-Al₂O₃ catalyst. *Applied Catalysis B: Environmental*. 2004;49:135-44.
- [90] Cavallaro S, Mondello N, Freni S. Hydrogen produced from ethanol for internal reforming molten carbonate fuel cell. *Journal of Power Sources*. 2001;102:198-204.
- [91] Sharma YC, Kumar A, Prasad R, Upadhyay SN. Ethanol steam reforming for hydrogen production: Latest and effective catalyst modification strategies to minimize carbonaceous deactivation. *Renewable and Sustainable Energy Reviews*. 2017;74:89-103.
- [92] Basagiannis A, Panagiotopoulou P, Verykios X. Low Temperature Steam Reforming of Ethanol Over Supported Noble Metal Catalysts. *Top Catal*. 2008;51:2-12.

- [93] Wang F, Cai W, Provendier H, Schuurman Y, Descorme C, Mirodatos C, et al. Hydrogen production from ethanol steam reforming over Ir/CeO₂ catalysts: Enhanced stability by PrOx promotion. *International Journal of Hydrogen Energy*. 2011;36:13566-74.
- [94] Auprêtre F, Descorme C, Duprez D. Bio-ethanol catalytic steam reforming over supported metal catalysts. *Catalysis Communications*. 2002;3:263-7.
- [95] Moraes TS, Neto RCR, Ribeiro MC, Mattos LV, Kourtelesis M, Ladas S, et al. The study of the performance of PtNi/CeO₂-nanocube catalysts for low temperature steam reforming of ethanol. *Catalysis Today*. 2015;242:35-49.
- [96] Varga E, Ferencz Z, Oszkó A, Erdőhelyi A, Kiss J. Oxidation states of active catalytic centers in ethanol steam reforming reaction on ceria based Rh promoted Co catalysts: An XPS study. *Journal of Molecular Catalysis A: Chemical*. 2015;397:127-33.
- [97] Frusteri F, Freni S, Spadaro L, Chiodo V, Bonura G, Donato S, et al. H₂ production for MC fuel cell by steam reforming of ethanol over MgO supported Pd, Rh, Ni and Co catalysts. *Catalysis Communications*. 2004;5:611-5.
- [98] Mulewa W, Tahir M, Amin NAS. MMT-supported Ni/TiO₂ nanocomposite for low temperature ethanol steam reforming toward hydrogen production. *Chemical Engineering Journal*. 2017;326:956-69.
- [99] Parlett CMA, Aydin A, Durndell LJ, Frattini L, Isaacs MA, Lee AF, et al. Tailored mesoporous silica supports for Ni catalysed hydrogen production from ethanol steam reforming. *Catalysis Communications*. 2017;91:76-9.
- [100] He Z, Jiao Y, Wang J, Chen Y. Bi-functional composite oxides M(Na, K)-Ni/La-Al₂O₃ catalysts for steam reforming of n-decane. *Fuel*. 2018;212:193-201.
- [101] Sun J, Karim AM, Mei D, Engelhard M, Bao X, Wang Y. New insights into reaction mechanisms of ethanol steam reforming on Co-ZrO₂. *Applied Catalysis B: Environmental*. 2015;162:141-8.
- [102] Lee AF, Gawthrop DE, Hart NJ, Wilson K. A Fast XPS study of the surface chemistry of ethanol over Pt{1 1 1}. *Surface Science*. 2004;548:200-8.
- [103] Mavrikakis M, Barteau MA. Oxygenate reaction pathways on transition metal surfaces. *Journal of Molecular Catalysis A: Chemical*. 1998;131:135-47.
- [104] Shekhar R, Barteau MA, Plank RV, Vohs JM. Adsorption and Reaction of Aldehydes on Pd Surfaces. *The Journal of Physical Chemistry B*. 1997;101:7939-51.
- [105] Cong Y, van Spaendonk V, Masel RI. Low temperature C-C bond scission during ethanol decomposition on Pt(331). *Surface Science*. 1997;385:246-58.
- [106] Bowker M, Holroyd RP, Sharpe RG, Corneille JS, Francis SM, Goodman DW. Molecular beam studies of ethanol oxidation on Pd(110). *Surface Science*. 1997;370:113-24.
- [107] Davis JL, Barteau MA. Spectroscopic identification of alkoxide, aldehyde, and acyl intermediates in alcohol decomposition on Pd(111). *Surface Science*. 1990;235:235-48.
- [108] Yee A, Morrison SJ, Idriss H. The reactions of ethanol over M/CeO₂ catalysts: Evidence of carbon-carbon bond dissociation at low temperatures over Rh/CeO₂. *Catalysis Today*. 2000;63:327-35.
- [109] Baldanza MAS, de Mello LF, Vannice A, Noronha FB, Schmal M. Adsorptive and Catalytic Properties of Alumina-Supported Pd-Mo Catalysts. *Journal of Catalysis*. 2000;192:64-76.
- [110] Yee A, Morrison SJ, Idriss H. A Study of the Reactions of Ethanol on CeO₂ and Pd/CeO₂ by Steady State Reactions, Temperature Programmed Desorption, and In Situ FT-IR. *Journal of Catalysis*. 1999;186:279-95.
- [111] Di Cosimo JI, Díez VK, Xu M, Iglesia E, Apesteguía CR. Structure and Surface and Catalytic Properties of Mg-Al Basic Oxides. *Journal of Catalysis*. 1998;178:499-510.
- [112] Arslan A, Gunduz S, Dogu T. Steam reforming of ethanol with zirconia incorporated mesoporous silicate supported catalysts. *International Journal of Hydrogen Energy*. 2014;39:18264-72.
- [113] de Lima SM, Silva AM, Graham UM, Jacobs G, Davis BH, Mattos LV, et al. Ethanol decomposition and steam reforming of ethanol over CeZrO₂ and Pt/CeZrO₂ catalyst: Reaction mechanism and deactivation. *Applied Catalysis A: General*. 2009;352:95-113.

- [114] Erdőhelyi A, Raskó J, Kecskés T, Tóth M, Dömök M, Baán K. Hydrogen formation in ethanol reforming on supported noble metal catalysts. *Catalysis Today*. 2006;116:367-76.
- [115] Platon A, Roh H-S, King D, Wang Y. Deactivation Studies of Rh/CeO₂-ZrO₂ Catalysts in Low Temperature Ethanol Steam Reforming. *Top Catal*. 2007;46:374-9.
- [116] Roh H-S, Platon A, Wang Y, King D. Catalyst deactivation and regeneration in low temperature ethanol steam reforming with Rh/CeO₂-ZrO₂ catalysts. *Catalysis Letters*. 2006;110:1-6.
- [117] Vargas JC, Libs S, Roger A-C, Kiennemann A. Study of Ce-Zr-Co fluorite-type oxide as catalysts for hydrogen production by steam reforming of bioethanol. *Catalysis Today*. 2005;107-108:417-25.
- [118] Guil JM, Homs N, Llorca J, Ramírez de la Piscina P. Microcalorimetric and Infrared Studies of Ethanol and Acetaldehyde Adsorption to Investigate the Ethanol Steam Reforming on Supported Cobalt Catalysts. *The Journal of Physical Chemistry B*. 2005;109:10813-9.
- [119] Romero-Sarria F, Vargas JC, Roger A-C, Kiennemann A. Hydrogen production by steam reforming of ethanol: Study of mixed oxide catalysts Ce₂Zr_{1.5}Me_{0.5}O₈: Comparison of Ni/Co and effect of Rh. *Catalysis Today*. 2008;133-135:149-53.
- [120] Trimm DL. Catalysts for the control of coking during steam reforming. *Catalysis Today*. 1999;49:3-10.
- [121] Vasudeva K, Mitra N, Umasankar P, Dhingra SC. Steam reforming of ethanol for hydrogen production: Thermodynamic analysis. *International Journal of Hydrogen Energy*. 1996;21:13-8.
- [122] García EY, Laborde MA. Hydrogen production by the steam reforming of ethanol: Thermodynamic analysis. *International Journal of Hydrogen Energy*. 1991;16:307-12.
- [123] Vicente J, Ereña J, Montero C, Azkoiti MJ, Bilbao J, Gayubo AG. Reaction pathway for ethanol steam reforming on a Ni/SiO₂ catalyst including coke formation. *International Journal of Hydrogen Energy*. 2014;39:18820-34.
- [124] Jeon J, Nam S, Ko CH. Rapid evaluation of coke resistance in catalysts for methane reforming using low steam-to-carbon ratio. *Catalysis Today*. 2017.
- [125] PROTOCOLO DE KYOTO DE LA CONVENCIÓN MARCO DE LAS NACIONES UNIDAS SOBRE EL CAMBIO CLIMÁTICO. Naciones Unidas 1998.
- [126] Roh H-S, Wang Y, King D, Platon A, Chin Y-H. Low Temperature and H₂ Selective Catalysts for Ethanol Steam Reforming. *Catalysis Letters*. 2006;108:15-9.
- [127] Guisnet MM, P. . *Appl Catal*. 1989;54:1.
- [128] Mattos LV, Noronha FB, Monteiro JLF. Bifunctional Metal/Base Catalysts (Pt/X) for the Direct Synthesis of MIBK from Acetone. *Journal of Catalysis*. 2002;209:166-76.
- [129] Iglesia E, Barton DG, Biscardi JA, Gines MJL, Soled SL. Bifunctional pathways in catalysis by solid acids and bases. *Catalysis Today*. 1997;38:339-60.
- [130] Wang H, Liu Y, Wang L, Qin YN. Study on the carbon deposition in steam reforming of ethanol over Co/CeO₂ catalyst. *Chemical Engineering Journal*. 2008;145:25-31.
- [131] Li L, Tang D, Song Y, Jiang B, Zhang Q. Hydrogen production from ethanol steam reforming on Ni-Ce/MMT catalysts. *Energy*. 2018;149:937-43.
- [132] Gac W, Grelluk M, Słowik G, Turczyniak-Surdacka S. Structural and surface changes of cobalt modified manganese oxide during activation and ethanol steam reforming reaction. *Applied Surface Science*. 2018;440:1047-62.
- [133] Moraes TS, Borges LEP, Farrauto R, Noronha FB. Steam reforming of ethanol on Rh/SiCeO₂ washcoated monolith catalyst: Stable catalyst performance. *International Journal of Hydrogen Energy*. 2018;43:115-26.
- [134] Virginie M, Araque M, Roger A-C, Vargas JC, Kiennemann A. Comparative study of H₂ production by ethanol steam reforming on Ce₂Zr_{1.5}Co_{0.5}O_{8-δ} and Ce₂Zr_{1.5}Co_{0.47}Rh_{0.07}O_{8-δ}: Evidence of the Rh role on the deactivation process. *Catalysis Today*. 2008;138:21-7.
- [135] Fatsikostas AN, Kondarides DI, Verykios XE. Production of hydrogen for fuel cells by reformation of biomass-derived ethanol. *Catalysis Today*. 2002;75:145-55.
- [136] Dömök M, Oszkó A, Baán K, Sarusi I, Erdőhelyi A. Reforming of ethanol on Pt/Al₂O₃-ZrO₂ catalyst. *Applied Catalysis A: General*. 2010;383:33-42.

- [137] Frusteri F, Freni S. Bio-ethanol, a suitable fuel to produce hydrogen for a molten carbonate fuel cell. *Journal of Power Sources*. 2007;173:200-9.
- [138] Llorca J, Homs Ns, Sales J, Fierro J-LG, Ramírez de la Piscina P. Effect of sodium addition on the performance of Co-ZnO-based catalysts for hydrogen production from bioethanol. *Journal of Catalysis*. 2004;222:470-80.
- [139] Frusteri F, Freni S, Chiodo V, Spadaro L, Di Blasi O, Bonura G, et al. Steam reforming of bio-ethanol on alkali-doped Ni/MgO catalysts: hydrogen production for MC fuel cell. *Applied Catalysis A: General*. 2004;270:1-7.
- [140] Llorca J, de la Piscina P, Dalmon J-A, Sales J, Homs Ns. CO-free hydrogen from steam-reforming of bioethanol over ZnO-supported cobalt catalysts: Effect of the metallic precursor. *Applied Catalysis B: Environmental*. 2003;43:355-69.
- [141] Carrero A, Calles JA, Vizcaíno AJ. Effect of Mg and Ca addition on coke deposition over Cu-Ni/SiO₂ catalysts for ethanol steam reforming. *Chemical Engineering Journal*. 2010;163:395-402.
- [142] Song H, Ozkan US. Changing the Oxygen Mobility in Co/Ceria Catalysts by Ca Incorporation: Implications for Ethanol Steam Reforming†. *The Journal of Physical Chemistry A*. 2009;114:3796-801.
- [143] Biswas P, Kunzru D. Steam reforming of ethanol on Ni-CeO₂-ZrO₂ catalysts: Effect of doping with copper, cobalt and calcium. *Catalysis Letters*. 2007;118:36-49.
- [144] Can F, Le Valant A, Bion N, Epron F, Duprez D. New Active and Selective Rh-REO_x-Al₂O₃ Catalysts for Ethanol Steam Reforming. *The Journal of Physical Chemistry C*. 2008;112:14145-53.
- [145] Sánchez-Sánchez MC, Navarro RM, Fierro JLG. Ethanol steam reforming over -, La, Zr and Mg) catalysts: Influence of support on the hydrogen production. *International Journal of Hydrogen Energy*. 2007;32:1462-71.
- [146] Liberatori JWC, Ribeiro RU, Zanchet D, Noronha FB, Bueno JMC. Steam reforming of ethanol on supported nickel catalysts. *Applied Catalysis A: General*. 2007;327:197-204.
- [147] Salehi E, Madaeni SS, Shamsabadi AA, Laki S. Applicability of ceramic membrane filters in pretreatment of coke-contaminated petrochemical wastewater: Economic feasibility study. *Ceramics International*. 2014;40:4805-10.
- [148] Madaeni SS, Ahmadi Monfared H, Vatanpour V, Arabi Shamsabadi A, Salehi E, Daraei P, et al. Coke removal from petrochemical oily wastewater using γ -Al₂O₃ based ceramic microfiltration membrane. *Desalination*. 2012;293:87-93.
- [149] Cobo M, Pieruccini D, Abello R, Ariza L, Córdoba LF, Conesa JA. Steam reforming of ethanol over bimetallic RhPt/La₂O₃: Long-term stability under favorable reaction conditions. *International Journal of Hydrogen Energy*. 2013;38:5580-93.
- [150] Hansen TW, DeLaRiva AT, Challa SR, Datsy AK. Sintering of Catalytic Nanoparticles: Particle Migration or Ostwald Ripening? *Accounts of Chemical Research*. 2013;46:1720-30.
- [151] Araque M, Martínez T LM, Vargas JC, Roger AC. Hydrogen production by glycerol steam reforming over CeZrCo fluorite type oxides. *Catalysis Today*. 2011;176:352-6.
- [152] Guo Y, Zhou L, Kameyama H. Steam reforming reactions over a metal-monolithic anodic alumina-supported Ni catalyst with trace amounts of noble metal. *International Journal of Hydrogen Energy*. 2011;36:5321-33.
- [153] Ahmed T, Xiu S, Wang L, Shahbazi A. Investigation of Ni/Fe/Mg zeolite-supported catalysts in steam reforming of tar using simulated-toluene as model compound. *Fuel*. 2018;211:566-71.
- [154] Campos-Skrobot FC, Rizzo-Domingues RCP, Fernandes-Machado NRC, Cantão MP. Novel zeolite-supported rhodium catalysts for ethanol steam reforming. *Journal of Power Sources*. 2008;183:713-6.
- [155] Inokawa H, Nishimoto S, Kameshima Y, Miyake M. Difference in the catalytic activity of transition metals and their cations loaded in zeolite Y for ethanol steam reforming. *International Journal of Hydrogen Energy*. 2010;35:11719-24.
- [156] Chica A. Zeolites: Promised Materials for the Sustainable Production of Hydrogen. *ISRN Chemical Engineering*. 2013;2013:19.

- [157] Agarwal AK, Shukla PC, Gupta JG, Patel C, Prasad RK, Sharma N. Unregulated emissions from a gasohol (E5, E15, M5, and M15) fuelled spark ignition engine. *Applied Energy*. 2015;154:732-41.
- [158] Stream C. <https://itstillruns.com/problems-e85-fuel-8109728.html>.
- [159] García-Morales J, Cervantes-Bobadilla M, Escobar-Jimenez RF, Gómez-Aguilar JF, Olivares-Peregrino VH. Experimental implementation of a control scheme to feed a hydrogen-enriched E10 blend to an internal combustion engine. *International Journal of Hydrogen Energy*. 2017;42:25026-36.
- [160] White SJ, Azzi M, Angove DE, Jamie IM. Modelling the photooxidation of ULP, E5 and E10 in the CSIRO smog chamber. *Atmospheric Environment*. 2010;44:5375-82.
- [161] Macedo VC, Daemme LC, Penteado R, da Motta HN, Corrêa SM. BTEX emissions from flex fuel motorcycles. *Atmospheric Pollution Research*. 2017;8:1160-9.
- [162] Cassiano DR, Ribau J, Cavalcante FSA, Oliveira MLM, Silva CM. On-board Monitoring and Simulation of Flex Fuel Vehicles in Brazil. *Transportation Research Procedia*. 2016;14:3129-38.
- [163] <http://www.dansmc.com/gasohol.htm>. 2015.
- [164] Swartz SL, Matter PH, Arkenberg GB, Holcomb FH, Josefik NM. Hydrogen production from E85 fuel with ceria-based catalysts. *Journal of Power Sources*. 2009;188:515-20.
- [165] Simson A, Farrauto R, Castaldi M. Steam reforming of ethanol/gasoline mixtures: Deactivation, regeneration and stable performance. *Applied Catalysis B: Environmental*. 2011;106:295-303.
- [166] Borges ME, Díaz L. Recent developments on heterogeneous catalysts for biodiesel production by oil esterification and transesterification reactions: A review. *Renewable and Sustainable Energy Reviews*. 2012;16:2839-49.
- [167] Ciriminna R, Pina CD, Rossi M, Pagliaro M. Understanding the glycerol market. *European Journal of Lipid Science and Technology*. 2014;116:1432-9.
- [168] Delgado R, Rosas JG, Gómez N, Martínez O, Sanchez ME, Cara J. Energy valorisation of crude glycerol and corn straw by means of slow co-pyrolysis: Production and characterisation of gas, char and bio-oil. *Fuel*. 2013;112:31-7.
- [169] Izquierdo JF, Montiel M, Palés I, Outón PR, Galán M, Jutglar L, et al. Fuel additives from glycerol etherification with light olefins: State of the art. *Renewable and Sustainable Energy Reviews*. 2012;16:6717-24.
- [170] Baglieri A, Ioppolo A, NèGre M, Abbate C, Gennari M. Characterization of Glycerol-Extractable Organic Matter from Etna Soils of Different Ages. *Pedosphere*. 2010;20:120-8.
- [171] Cengiz NÜ, Yıldız G, Sert M, Selvi Gökkaya D, Sağlam M, Yüksel M, et al. Hydrothermal gasification of a biodiesel by-product crude glycerol in the presence of phosphate based catalysts. *International Journal of Hydrogen Energy*. 2015;40:14806-15.
- [172] Schubert M, Müller JB, Vogel F. Continuous hydrothermal gasification of glycerol mixtures: Effect of glycerol and its degradation products on the continuous salt separation and the enhancing effect of K₃PO₄ on the glycerol degradation. *The Journal of Supercritical Fluids*. 2014;95:364-72.
- [173] Atong D, Pechyen C, Aht-Ong D, Sricharoenchaikul V. Synthetic olivine supported nickel catalysts for gasification of glycerol. *Applied Clay Science*. 2011;53:244-53.
- [174] Pastor-Pérez L, Sepúlveda-Escribano A. Low temperature glycerol steam reforming on bimetallic PtSn/C catalysts: On the effect of the Sn content. *Fuel*. 2017;194:222-8.
- [175] Menor M, Sayas S, Chica A. Natural sepiolite promoted with Ni as new and efficient catalyst for the sustainable production of hydrogen by steam reforming of the biodiesel by-products glycerol. *Fuel*. 2017;193:351-8.
- [176] Wang S, Song X, Wang Q, Liu G, Lu H. Thermodynamic evaluation of glycerol autothermal reforming in membrane reactors. *International Journal of Hydrogen Energy*. 2016;41:17864-70.
- [177] Leal AL, Soria MA, Madeira LM. Autothermal reforming of impure glycerol for H₂ production: Thermodynamic study including in situ CO₂ and/or H₂ separation. *International Journal of Hydrogen Energy*. 2016;41:2607-20.

- [178] Lin K-H, Chang ACC, Lin W-H, Chen S-H, Chang C-Y, Chang H-F. Autothermal steam reforming of glycerol for hydrogen production over packed-bed and Pd/Ag alloy membrane reactors. *International Journal of Hydrogen Energy*. 2013;38:12946-52.
- [179] Bastan F, Kazemeini M, Larimi AS. Aqueous-phase reforming of glycerol for production of alkanes over Ni/CexZr1-xO2 nano-catalyst: Effects of the support's composition. *Renewable Energy*. 2017;108:417-24.
- [180] Subramanian ND, Callison J, Catlow CRA, Wells PP, Dimitratos N. Optimised hydrogen production by aqueous phase reforming of glycerol on Pt/Al2O3. *International Journal of Hydrogen Energy*. 2016;41:18441-50.
- [181] Seretis A, Tsiakaras P. Crude bio-glycerol aqueous phase reforming and hydrogenolysis over commercial SiO2Al2O3 nickel catalyst. *Renewable Energy*. 2016;97:373-9.
- [182] Remón J, Ruiz J, Oliva M, García L, Arauzo J. Effect of biodiesel-derived impurities (acetic acid, methanol and potassium hydroxide) on the aqueous phase reforming of glycerol. *Chemical Engineering Journal*. 2016;299:431-48.
- [183] Larimi AS, Kazemeini M, Khorasheh F. Aqueous phase reforming of glycerol using highly active and stable Pt0.05CexZr0.95-xO2 ternary solid solution catalysts. *Applied Catalysis A: General*. 2016;523:230-40.
- [184] Papageridis KN, Siakavelas G, Charisiou ND, Avraam DG, Tzounis L, Kousi K, et al. Comparative study of Ni, Co, Cu supported on γ -alumina catalysts for hydrogen production via the glycerol steam reforming reaction. *Fuel Processing Technology*. 2016;152:156-75.
- [185] Silva JM, Soria MA, Madeira LM. Thermodynamic analysis of Glycerol Steam Reforming for hydrogen production with in situ hydrogen and carbon dioxide separation. *Journal of Power Sources*. 2015;273:423-30.
- [186] Cheng CK, Foo SY, Adesina AA. Thermodynamic analysis of glycerol-steam reforming in the presence of CO2 or H2 as carbon gasifying agent. *International Journal of Hydrogen Energy*. 2012;37:10101-10.
- [187] Cormos A-M, Cormos C-C. Techno-economic and environmental performances of glycerol reforming for hydrogen and power production with low carbon dioxide emissions. *International Journal of Hydrogen Energy*.
- [188] Wu G, Li S, Zhang C, Wang T, Gong J. Glycerol steam reforming over perovskite-derived nickel-based catalysts. *Applied Catalysis B: Environmental*. 2014;144:277-85.
- [189] Seung-hoon K, Jae-sun J, Eun-hyeok Y, Kwan-Young L, Dong Ju M. Hydrogen production by steam reforming of biomass-derived glycerol over Ni-based catalysts. *Catalysis Today*. 2014;228:145-51.
- [190] Sanchez EA, Comelli RA. Hydrogen production by glycerol steam-reforming over nickel and nickel-cobalt impregnated on alumina. *International Journal of Hydrogen Energy*. 2014;39:8650-5.
- [191] Bueno AV, Moura de Oliveira ML. Glycerol steam reforming in a bench scale continuous flow heat recovery reactor. *International Journal of Hydrogen Energy*. 2013;38:13991-4001.
- [192] Yus M, Soler J, Herguido J, Menéndez M. Glycerol steam reforming with low steam/glycerol ratio in a two-zone fluidized bed reactor. *Catalysis Today*. 2017.
- [193] Silva JM, Soria MA, Madeira LM. Challenges and strategies for optimization of glycerol steam reforming process. *Renewable and Sustainable Energy Reviews*. 2015;42:1187-213.
- [194] Sad ME, Duarte HA, Vignatti C, Padró CL, Apesteguía CR. Steam reforming of glycerol: Hydrogen production optimization. *International Journal of Hydrogen Energy*. 2015;40:6097-106.
- [195] Wang X, Li M, Li S, Wang H, Wang S, Ma X. Hydrogen production by glycerol steam reforming with/without calcium oxide sorbent: A comparative study of thermodynamic and experimental work. *Fuel Processing Technology*. 2010;91:1812-8.
- [196] Esteban-Díez G, Gil MV, Pevida C, Chen D, Rubiera F. Effect of operating conditions on the sorption enhanced steam reforming of blends of acetic acid and acetone as bio-oil model compounds. *Applied Energy*. 2016;177:579-90.

- [197] Braga AH, Sodr  ER, Santos JBO, de Paula Marques CM, Bueno JMC. Steam reforming of acetone over Ni- and Co-based catalysts: Effect of the composition of reactants and catalysts on reaction pathways. *Applied Catalysis B: Environmental*. 2016;195:16-28.
- [198] Wu C, Dupont V, Nahil MA, Dou B, Chen H, Williams PT. Investigation of Ni/SiO₂ catalysts prepared at different conditions for hydrogen production from ethanol steam reforming. *Journal of the Energy Institute*. 2017;90:276-84.
- [199] Bobadilla LF, Penkova A, Álvarez A, Domínguez MI, Romero-Sarria F, Centeno MA, et al. Glycerol steam reforming on bimetallic NiSn/CeO₂-MgO-Al₂O₃ catalysts: Influence of the support, reaction parameters and deactivation/regeneration processes. *Applied Catalysis A: General*. 2015;492:38-47.
- [200] Silva JM, Soria MA, Madeira LM. Steam reforming of glycerol for hydrogen production: Modeling study. *International Journal of Hydrogen Energy*. 2016;41:1408-18.
- [201] Schwengber CA, Alves HJ, Schaffner RA, da Silva FA, Sequinel R, Bach VR, et al. Overview of glycerol reforming for hydrogen production. *Renewable and Sustainable Energy Reviews*. 2016;58:259-66.
- [202] Zarei Senseni A, Rezaei M, Meshkani F. Glycerol steam reforming over noble metal nanocatalysts. *Chemical Engineering Research and Design*. 2017;123:360-6.
- [203] Lin Y-C. Catalytic valorization of glycerol to hydrogen and syngas. *International Journal of Hydrogen Energy*. 2013;38:2678-700.
- [204] Nichele V, Signoretto M, Menegazzo F, Gallo A, Dal Santo V, Cruciani G, et al. Glycerol steam reforming for hydrogen production: Design of Ni supported catalysts. *Applied Catalysis B: Environmental*. 2012;111-112:225-32.
- [205] Adhikari S, Fernando SD, Haryanto A. Hydrogen production from glycerin by steam reforming over nickel catalysts. *Renewable Energy*. 2008;33:1097-100.
- [206] Adhikari S, Fernando SD, To SDF, Bricka RM, Steele PH, Haryanto A. Conversion of Glycerol to Hydrogen via a Steam Reforming Process over Nickel Catalysts. *Energy & Fuels*. 2008;22:1220-6.
- [207] Sánchez EA, D'Angelo MA, Comelli RA. Hydrogen production from glycerol on Ni/Al₂O₃ catalyst. *International Journal of Hydrogen Energy*. 2010;35:5902-7.
- [208] Pant KK, Jain R, Jain S. Renewable hydrogen production by steam reforming of glycerol over Ni/CeO₂ catalyst prepared by precipitation deposition method. *Korean Journal of Chemical Engineering*. 2011;28:1859.
- [209] Adhikari S, Fernando S, Haryanto A. Production of hydrogen by steam reforming of glycerin over alumina-supported metal catalysts. *Catalysis Today*. 2007;129:355-64.
- [210] Kim SM, Woo SI. Sustainable Production of Syngas from Biomass-Derived Glycerol by Steam Reforming over Highly Stable Ni/SiC. *ChemSusChem*. 2012;5:1513-22.
- [211] Zhang B, Tang X, Li Y, Xu Y, Shen W. Hydrogen production from steam reforming of ethanol and glycerol over ceria-supported metal catalysts. *International Journal of Hydrogen Energy*. 2007;32:2367-73.
- [212] Cheng CK, Foo SY, Adesina AA. H₂-rich synthesis gas production over Co/Al₂O₃ catalyst via glycerol steam reforming. *Catalysis Communications*. 2010;12:292-8.
- [213] Cheng CK, Foo SY, Adesina AA. Glycerol Steam Reforming over Bimetallic Co-Ni/Al₂O₃. *Industrial & Engineering Chemistry Research*. 2010;49:10804-17.
- [214] Zarei Senseni A, Rezaei M, Meshkani F. Glycerol steam reforming over noble metal nanocatalysts. *Chemical Engineering Research and Design*. 2017;123:360-6.
- [215] Sutar PN, Vaidya PD, Rodrigues AE. Glycerol-Reforming Kinetics Using a Pt/C Catalyst. *Chemical Engineering & Technology*. 2010;33:1645-9.
- [216] Pompeo F, Santori GF, Nichio NN. Hydrogen production by glycerol steam reforming with Pt/SiO₂ and Ni/SiO₂ catalysts. *Catalysis Today*. 2011;172:183-8.
- [217] Montini T, Singh R, Das P, Lorenzuti B, Bertero N, Riello P, et al. Renewable H₂ from Glycerol Steam Reforming: Effect of La₂O₃ and CeO₂ Addition to Pt/Al₂O₃ catalysts. *ChemSusChem*. 2010;3:619-28.

- [218] Sundari R, Vaidya PD. Reaction Kinetics of Glycerol Steam Reforming Using a Ru/Al₂O₃ Catalyst. *Energy & Fuels*. 2012;26:4195-204.
- [219] Soria MA, Mateos-Pedrero C, Rodríguez-Ramos I, Guerrero-Ruiz A. Catalytic steam reforming of methane under conditions of applicability with Pd membranes over supported Ru catalysts. *Catalysis Today*. 2011;171:126-31.
- [220] Hirai T, Ikenaga N-o, Miyake T, Suzuki T. Production of Hydrogen by Steam Reforming of Glycerin on Ruthenium Catalyst. *Energy & Fuels*. 2005;19:1761-2.
- [221] Iriondo A, Güemez MB, Barrio VL, Cambra JF, Arias PL, Sánchez-Sánchez MC, et al. Glycerol conversion into H₂ by steam reforming over Ni and PtNi catalysts supported on MgO modified γ -Al₂O₃. In: E.M. Gaigneaux MDSHPAJAM, Ruiz P, editors. *Studies in Surface Science and Catalysis*: Elsevier; 2010. p. 449-52.
- [222] Adhikari S, Fernando SD, Haryanto A. Hydrogen production from glycerol: An update. *Energy Conversion and Management*. 2009;50:2600-4.
- [223] Araque M, Martínez T LM, Vargas JC, Centeno MA, Roger AC. Effect of the active metals on the selective H₂ production in glycerol steam reforming. *Applied Catalysis B: Environmental*. 2012;125:556-66.
- [224] Kim P, Kim Y, Kim H, Song IK, Yi J. Synthesis and characterization of mesoporous alumina with nickel incorporated for use in the partial oxidation of methane into synthesis gas. *Applied Catalysis A: General*. 2004;272:157-66.
- [225] He C, Paulus M, Chu W, Find J, Nickl JA, Köhler K. Selective catalytic reduction of NO by C₃H₈ over CoOx/Al₂O₃: An investigation of structure–activity relationships. *Catalysis Today*. 2008;131:305-13.
- [226] Xu X, Zhang C, Liu Y, Zhai Y, Zhang R, Tang X. Catalytic reforming of acetic acid as a model compound of bio-oil for hydrogen production over Ni-CeO₂-MgO/olivine catalysts. *Environmental Progress & Sustainable Energy*. 2015;34:915-22.
- [227] Goula MA, Charisiou ND, Papageridis KN, Siakavelas G. Influence of the synthesis method parameters used to prepare nickel-based catalysts on the catalytic performance for the glycerol steam reforming reaction. *Chinese Journal of Catalysis*. 2016;37:1949-65.
- [228] Dieuzeide ML, Laborde M, Amadeo N, Cannilla C, Bonura G, Frusteri F. Hydrogen production by glycerol steam reforming: How Mg doping affects the catalytic behaviour of Ni/Al₂O₃ catalysts. *International Journal of Hydrogen Energy*. 2016;41:157-66.
- [229] Iriondo A, Barrio VL, Cambra JF, Arias PL, Güemez MB, Sanchez-Sanchez MC, et al. Glycerol steam reforming over Ni catalysts supported on ceria and ceria-promoted alumina. *International Journal of Hydrogen Energy*. 2010;35:11622-33.
- [230] Buffoni IN, Pompeo F, Santori GF, Nichio NN. Nickel catalysts applied in steam reforming of glycerol for hydrogen production. *Catalysis Communications*. 2009;10:1656-60.
- [231] Iriondo A, Barrio VL, Cambra JF, Arias PL, Güemez MB, Navarro RM, et al. Hydrogen Production from Glycerol Over Nickel Catalysts Supported on Al₂O₃ Modified by Mg, Zr, Ce or La. *Top Catal*. 2008;49:46.
- [232] Dieuzeide ML, Jobbagy M, Amadeo N. Glycerol steam reforming over Ni/ γ -Al₂O₃ catalysts, modified with Mg(II). Effect of Mg (II) content. *Catalysis Today*. 2013;213:50-7.
- [233] Rostrup-Nielsen JR, Sehested J, Nørskov JK. Hydrogen and synthesis gas by steam- and CO₂ reforming. *Advances in Catalysis*: Academic Press; 2002. p. 65-139.
- [234] Basagiannis AC, Verykios XE. Steam reforming of the aqueous fraction of bio-oil over structured Ru/MgO/Al₂O₃ catalysts. *Catalysis Today*. 2007;127:256-64.
- [235] Kitamura S, Su-enaga T, Ikenaga N-o, Miyake T, Suzuki T. Steam Reforming of Glycerin Using Ni-based Catalysts Loaded on CaO–ZrO₂ Solid Solution. *Catalysis Letters*. 2011;141:895.
- [236] Huang Z-Y, Xu C-H, Meng J, Zheng C-F, Xiao H-W, Chen J, et al. Glycerol steam reforming to syngas over Ni-based catalysts on commercial Linde-type 5A zeolite modified by metal oxides. *Journal of Environmental Chemical Engineering*. 2014;2:598-604.

- [237] Huang Z-Y, Xu C-H, Liu C-Q, Xiao H-W, Chen J, Zhang Y-X, et al. Glycerol steam reforming over Ni/ γ -Al₂O₃ catalysts modified by metal oxides. *Korean Journal of Chemical Engineering*. 2013;30:587-92.
- [238] Simonetti DA, Kunkes EL, Dumesic JA. Gas-phase conversion of glycerol to synthesis gas over carbon-supported platinum and platinum-rhenium catalysts. *Journal of Catalysis*. 2007;247:298-306.
- [239] Veiga S, Bussi J. Steam reforming of crude glycerol over nickel supported on activated carbon. *Energy Conversion and Management*.
- [240] Pastor-Pérez L, Sepúlveda-Escribano A. Multicomponent NiSnCeO₂/C catalysts for the low-temperature glycerol steam reforming. *Applied Catalysis A: General*. 2017;529:118-26.
- [241] Lange J-P, van der Heide E, van Buijtenen J, Price R. Furfural—A Promising Platform for Lignocellulosic Biofuels. *ChemSusChem*. 2012;5:150-66.
- [242] Ouyang W, Yezpey A, Romero AA, Luque R. Towards industrial furfural conversion: Selectivity and stability of palladium and platinum catalysts under continuous flow regime. *Catalysis Today*. 2017.
- [243] 14. Applications of furfural. In: Zeitsch KJ, editor. *Sugar Series*: Elsevier; 2000. p. 98-103.
- [244] Eseyin A, E., Steele P, H. An overview of the applications of furfural and its derivatives. 2015. 2015;3:6.
- [245] Sagehashi M, Nomura T, Shishido H, Sakoda A. Separation of phenols and furfural by pervaporation and reverse osmosis membranes from biomass – superheated steam pyrolysis-derived aqueous solution. *Bioresource Technology*. 2007;98:2018-26.
- [246] Vázquez M, Oliva M, Téllez-Luis SJ, Ramírez JA. Hydrolysis of sorghum straw using phosphoric acid: Evaluation of furfural production. *Bioresource Technology*. 2007;98:3053-60.
- [247] Peng J, Chen P, Lou H, Zheng X. Catalytic upgrading of bio-oil by HZSM-5 in sub- and super-critical ethanol. *Bioresource Technology*. 2009;100:3415-8.
- [248] Bridgwater AV, Toft AJ, Brammer JG. A techno-economic comparison of power production by biomass fast pyrolysis with gasification and combustion. *Renewable and Sustainable Energy Reviews*. 2002;6:181-246.
- [249] Yang Y, Brammer JG, Wright DG, Scott JA, Serrano C, Bridgwater AV. Combined heat and power from the intermediate pyrolysis of biomass materials: performance, economics and environmental impact. *Applied Energy*. 2017;191:639-52.
- [250] Wang D, Czernik S, Montané D, Mann M, Chornet E. Biomass to Hydrogen via Fast Pyrolysis and Catalytic Steam Reforming of the Pyrolysis Oil or Its Fractions. *Industrial & Engineering Chemistry Research*. 1997;36:1507-18.
- [251] Pan C, Chen A, Liu Z, Chen P, Lou H, Zheng X. Aqueous-phase reforming of the low-boiling fraction of rice husk pyrolyzed bio-oil in the presence of platinum catalyst for hydrogen production. *Bioresource Technology*. 2012;125:335-9.
- [252] Wang S, He B, Tian R, Sun C, Dai R, Li X, et al. Ni-hierarchical Beta zeolite catalysts were applied to ethanol steam reforming: Effect of sol gel method on loading Ni and the role of hierarchical structure. *Molecular Catalysis*. 2018;453:64-73.
- [253] Ma R, Castro-Dominguez B, Dixon AG, Ma YH. CFD study of heat and mass transfer in ethanol steam reforming in a catalytic membrane reactor. *International Journal of Hydrogen Energy*. 2018;43:7662-74.
- [254] Li R, Li B, Yang T, Kai X, Zhang W. Hydrogenation of rice stalk in situ in supercritical ethanol-water co-solvent via catalytic ethanol steam reforming. *The Journal of Supercritical Fluids*. 2018;133:309-17.
- [255] Dobosz J, Małecka M, Zawadzki M. Hydrogen generation via ethanol steam reforming over Co/HAp catalysts. *Journal of the Energy Institute*. 2018;91:411-23.
- [256] Da Costa-Serra JF, Chica A. Catalysts based on Co-Birnessite and Co-Todorokite for the efficient production of hydrogen by ethanol steam reforming. *International Journal of Hydrogen Energy*. 2018.
- [257] Bosko ML, Ferreira N, Catena A, Sergio Moreno M, Múnera JF, Cornaglia L. Catalytic behavior of Ru nanoparticles supported on carbon fibers for the ethanol steam reforming reaction. *Catalysis Communications*. 2018;114:19-23.

- [258] Yang S-q, He J-p, Zhang N, Sui X-w, Zhang L, Yang Z-x. Effect of rare-earth element modification on the performance of Cu/ZnAl catalysts derived from hydrotalcite precursor in methanol steam reforming. *Journal of Fuel Chemistry and Technology*. 2018;46:179-88.
- [259] Tajrishi OZ, Taghizadeh M, Kiadehi AD. Methanol steam reforming in a microchannel reactor by Zn-, Ce- and Zr- modified mesoporous Cu/SBA-15 nanocatalyst. *International Journal of Hydrogen Energy*. 2018.
- [260] Taghizadeh M, Akhounzadeh H, Rezayan A, Sadeghian M. Excellent catalytic performance of 3D-mesoporous KIT-6 supported Cu and Ce nanoparticles in methanol steam reforming. *International Journal of Hydrogen Energy*. 2018;43:10926-37.
- [261] Sanches SG, Flores JH, da Silva MIP. Cu/ZnO and Cu/ZnO/ZrO₂ catalysts used for methanol steam reforming. *Molecular Catalysis*. 2018;454:55-62.
- [262] Ribeirinha P, Abdollahzadeh M, Pereira A, Relvas F, Boaventura M, Mendes A. High temperature PEM fuel cell integrated with a cellular membrane methanol steam reformer: Experimental and modelling. *Applied Energy*. 2018;215:659-69.
- [263] Qi T, Yang Y, Wu Y, Wang J, Li P, Yu J. Sorption-enhanced methanol steam reforming for hydrogen production by combined copper-based catalysts with hydrotalcites. *Chemical Engineering and Processing - Process Intensification*. 2018;127:72-82.
- [264] Kim JH, Jang YS, Kim DH. Multiple steady states in the oxidative steam reforming of methanol. *Chemical Engineering Journal*. 2018.
- [265] Wang F, Li L, Liu Y. Effects of flow and operation parameters on methanol steam reforming in tube reactor heated by simulated waste heat. *International Journal of Hydrogen Energy*. 2017;42:26270-6.
- [266] Choi I-H, Hwang K-R, Lee K-Y, Lee I-G. Catalytic steam reforming of biomass-derived acetic acid over modified Ni/ γ -Al₂O₃ for sustainable hydrogen production. *International Journal of Hydrogen Energy*. 2018.
- [267] Cakiryilmaz N, Arbag H, Oktar N, Dogu G, Dogu T. Catalytic performances of Ni and Cu impregnated MCM-41 and Zr-MCM-41 for hydrogen production through steam reforming of acetic acid. *Catalysis Today*. 2018.
- [268] Borges RP, Ferreira RAR, Rabelo-Neto RC, Noronha FB, Hori CE. Hydrogen production by steam reforming of acetic acid using hydrotalcite type precursors. *International Journal of Hydrogen Energy*. 2018;43:7881-92.
- [269] Ran Y-X, Du Z-Y, Guo Y-P, Feng J, Li W-Y. Density functional theory study of acetic acid steam reforming on Ni(111). *Applied Surface Science*. 2017;400:97-109.
- [270] Du Z-Y, Ran Y-X, Guo Y-P, Feng J, Li W-Y. A theoretical study on the role of water and its derivatives in acetic acid steam reforming on Ni(111). *Applied Surface Science*. 2017;419:114-25.
- [271] Chen G, Tao J, Liu C, Yan B, Li W, Li X. Hydrogen production via acetic acid steam reforming: A critical review on catalysts. *Renewable and Sustainable Energy Reviews*. 2017;79:1091-8.
- [272] Pu J, Nishikado K, Wang N, Nguyen TT, Maki T, Qian EW. Core-shell nickel catalysts for the steam reforming of acetic acid. *Applied Catalysis B: Environmental*. 2018;224:69-79.
- [273] Goicoechea S, Ehrich H, Arias PL, Kockmann N. Thermodynamic analysis of acetic acid steam reforming for hydrogen production. *Journal of Power Sources*. 2015;279:312-22.
- [274] Kumar B, Kumar S, Sinha S, Kumar S. Utilization of acetone-butanol-ethanol-water mixture obtained from biomass fermentation as renewable feedstock for hydrogen production via steam reforming: Thermodynamic and energy analyses. *Bioresource Technology*. 2018;261:385-93.
- [275] Navarro RM, Guil-Lopez R, Ismail AA, Al-Sayari SA, Fierro JLG. Ni- and PtNi-catalysts supported on Al₂O₃ for acetone steam reforming: Effect of the modification of support with Ce, La and Mg. *Catalysis Today*. 2015;242:60-70.
- [276] Guil-Lopez R, Navarro RM, Ismail AA, Al-Sayari SA, Fierro JLG. Influence of Ni environment on the reactivity of Ni-Mg-Al catalysts for the acetone steam reforming reaction. *International Journal of Hydrogen Energy*. 2015;40:5289-96.

1 INTRODUCCIÓN Y OBJETIVOS.

- [277] M. Escobedo MD, J. Salinas, M. Meléndez. <THERMODYNAMIC ANALYSIS OF THE ABSORPTION ENHANCED STEAM REFORMING OF BIOFUEL MODEL COMPOUNDS>. Congress Of Hydrogen Society.
- [278] Artetxe M, Alvarez J, Nahil MA, Olazar M, Williams PT. Steam reforming of different biomass tar model compounds over Ni/Al₂O₃ catalysts. Energy Conversion and Management. 2017;136:119-26.
- [279] Moreno LG. PRODUCCIÓN CATALÍTICA DE HIDRÓGENO MEDIANTE REFORMADO CON VAPOR DE COMPUESTOS OXIGENADOS: Universidad Rey Juan Carlos; 2017.
-

2. MATERIALES Y MÉTODOS.

Contenido

2.1	REACTIVOS UTILIZADOS.....	77
2.1.1	Sólidos.....	77
2.1.2	Líquidos.....	78
2.1.3	Gases.....	78
2.2	PREPARACIÓN DE CATALIZADORES.....	79
2.2.1	Zeolitas deslaminadas (ITQ-2) promovidas con Ni y Co. Artículo 1.....	79
2.2.1.1	Preámbulo.....	79
2.2.1.2	Preparación de zeolitas deslaminadas (ITQ-2).....	81
2.2.2	Hidróxidos dobles laminares de Zn promovidos con Ni y Re. Artículo 2.....	82
2.2.2.1	Preámbulo.....	82
2.2.2.2	Preparación de hidróxidos dobles laminares promovidos con Ni.....	83
2.2.2.3	Incorporación de co-aditivos, Re.....	84
2.2.3	Sepiolita natural promovida con Ni y Co. Artículos 3-5.....	84
2.2.3.1	Preámbulo.....	84
2.2.3.2	Preparación de sepiolita natural promovida con Ni y Co.....	85
2.3	TÉCNICAS DE CARACTERIZACIÓN.....	87
2.3.1	Análisis químico por AES-ICP. Artículos 1-5.....	87
2.3.2	Análisis Elemental (AE). Artículos 1, 3, 4, 5.....	87
2.3.3	Determinación de la superficie específica (BET). Artículos 1-5.....	87
2.3.4	Difracción de rayos X en polvo (DRX). Artículos 1-5.....	88
2.3.5	Microscopía electrónica de transmisión (TEM). Artículos 3-5.....	89
2.3.6	Reducción a temperatura programada (TPR-H ₂). Artículos 1-5.....	90
2.3.7	Espectroscopía fotoelectrónica de rayos X (XPS). Artículo 2.....	90
2.3.8	Quimisorción de hidrógeno. Artículos 1-3.....	91
2.4	ENSAYOS CATALÍTICOS DE REFORMADO CON VAPOR DE AGUA DE ETANOL, MEZCLAS ETANOL-NAFTA, GLICERINA Y FURFURAL.....	92
2.4.1	Sistema de reacción.....	92
2.4.2	Análisis de los productos de reacción.....	93
2.4.3	Descripción de un ensayo catalítico.....	94
2.5	BIBLIOGRAFÍA.....	97

2.1 REACTIVOS UTILIZADOS.

Los reactivos comerciales empleados en el trabajo experimental de la presente Tesis se detallan a continuación:

2.1.1 Sólidos.

- Hidróxido de sodio, NaOH, $\geq 98,0\%$ (Sigma-Aldrich). **Artículos 3-5.**
- Nitrato de níquel (II) hexahidrato, $(\text{Ni}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O})$, $\geq 98,5\%$ (Sigma-Aldrich). **Artículo 1-4.**
- Nitrato de cobalto (II) hexahidrato, $(\text{Co}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O})$, $\geq 98,0\%$ (Sigma-Aldrich). **Artículo 1, 5.**
- Nitrato de zinc (II) hexahidrato, $\text{Zn}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$, $\geq 98,0\%$ (Sigma-Aldrich). **Artículo 2.**
- Nitrato de aluminio nonahidrato, $\text{Al}(\text{NO}_3)_3 \cdot 9\text{H}_2\text{O}$, $\geq 98,0\%$ (Sigma-Aldrich). **Artículo 2.**
- Nitrato de sodio, NaNO_3 , $\geq 99,0\%$ (Sigma-Aldrich). **Artículo 2.**
- Pentacloruro de renio. (Aldrich) $\geq 99,0\%$. **Artículo 2.**
- Sepiolita natural, Pangel S9, (Tolsa). **Artículo 3-5.**
- Dióxido de silicio, SiO_2 , silica gel 100 (Fluka). **Artículo 1.**
- Bromuro de cetiltrimetilamonio (CTABr), $\text{C}_{19}\text{H}_{42}\text{BrN}$, $\geq 98,0\%$ (Sigma-Aldrich). **Artículo 1**
- Dióxido de silicio, SiO_2 , (BASF). **Artículo 4.**
- Alúmina, Al_2O_3 , (Merck). **Artículo 4.**
- Sílice alúmina amorfa mesoporosa, ASA, 33% de Al_2O_3 (Crossfield Catalysts). **Artículo 4.**
- Óxido de magnesio, MgO , (Fluka). **Artículo 4.**
- Óxido doble de magnesio y aluminio, $\text{Mg}_2\text{Al}_2\text{O}_3$, (Alfa Aesar). **Artículo 4.**
- Óxido de cinc, ZnO , (Fluka). **Artículo 4.**
- Dióxido de titanio, TiO_2 , (Aldrich). **Artículo 4.**

2.1.2 Líquidos.

- Agua ultrapura o Milli-Q (obtenida con un equipo MILLIPORE). **Artículos 1-5.**
- Agua desionizada (obtenida mediante filtros y resinas de intercambio). **Artículos 1-5.**
- Ácido nítrico, HNO_3 , 60 % (Scharlau). **Artículos 3-5.**
- Ácido clorhídrico concentrado, HCl , 37 % (Scharlau). **Artículo 1.**
- Hidróxido de tetrapropilamonio (TPAOH), $\text{C}_{12}\text{H}_{29}\text{NO}$, 40 % en peso (Merck). **Artículo 1.**
- Hexano, C_6H_{14} , 98% (Sigma –Aldrich). **Artículo 2.**
- Heptano, C_7H_{16} , 98% (Sigma –Aldrich). **Artículo 2.**
- Etanol, $\text{C}_2\text{H}_6\text{O}$ (Scharlau). **Artículo 1, 2.**
- Glicerina, $\text{C}_3\text{H}_8\text{O}_3$ (Fluka) **Artículo 3.**
- Furfural, $\text{C}_5\text{H}_4\text{O}_2$ (Fluka) **Artículo 4, 5.**

-También se han empleado micro-volúmenes de los distintos compuestos orgánicos líquidos que intervienen en los experimentos catalíticos para el cálculo de factores de respuesta y calibrado de diversos parámetros en los análisis por cromatografía de gases (etanol, ácido acético, acetona y acetaldehído, glicerina, furfural, pentano, hexano, heptano, octano, 1-propanol, 2-propanol, acetol, etilenglicol y propilenglicol).

2.1.3 Gases.

- Helio (Abelló-Linde).
- Hidrógeno (Abelló-Linde).
- Nitrógeno (Abelló-Linde).
- Aire comprimido (Abelló-Linde).
- Mezcla de gases patrón: N_2 (80 %), CO_2 (4 %), H_2 (10 %), CH_4 (3 %), CO (1 %), C_2H_4 (1 %), C_2H_6 (0,5 %), C_3H_6 (0,5 %) (Abelló-Linde).

Todos los gases utilizados llevan certificada una pureza >99 %.

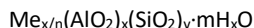
Todos los gases fueron utilizados durante los 5 artículos que comprenden la presente Tesis Doctoral.

2.2 PREPARACIÓN DE CATALIZADORES.

2.2.1. Zeolitas deslaminadas (ITQ-2) promovidas con Ni y Co. Artículo 1.

2.2.1.1 Preámbulo.

Las zeolitas son aluminosilicatos cristalinos de fórmula general:



En donde x , m y n son números enteros correspondientes a la celdilla unidad y Me es un catión metálico de valencia n [1, 2]. La estructura tiene una relación de oxígeno a metal de 2, con tetraedros de composición neta (SiO_2) y (AlO_2) y una carga negativa igual al número de átomos de aluminio en posiciones estructurales. La estructura consiste en una red tridimensional de tetraedros SiO_4 y AlO_4^- con los átomos de silicio o aluminio en el centro (átomos T) y los oxígenos (O) en los vértices (**Figura 2.2.1.1**). Estos tetraedros (unidad básica) se enlazan por sus átomos de oxígeno originando estructuras poliédricas que constituyen las estructuras secundarias (**Figura 2.2.1.2**). Finalmente, estos poliedros se unen formando las estructuras terciarias más o menos complejas (**Figura 2.2.1.3**). Las diferentes formas de coordinación de los tetraedros, así como la relación silicio/aluminio, originan los distintos tipos de zeolitas [3]. En este proceso, se van formando cavidades o canales de distinto tamaño, donde se alojan cationes y moléculas de agua, que están conectados entre sí por medio de aberturas o poros de dimensiones constantes. Cada átomo de aluminio que sustituye isomórficamente a uno de silicio proporciona una carga negativa, la cual se neutraliza con las cargas positivas que aportan los cationes.

Las zeolitas son los catalizadores más utilizados a nivel mundial, por esa razón son, probablemente, el grupo de catalizadores heterogéneos que ha sido mejor caracterizado. Han recibido una atención especial debido a sus propiedades (estructura microporosa, composición química muy variada y facilidad de intercambio de los cationes compensadores de carga) lo que hace de ellas un grupo de materiales extensamente usados en procesos catalíticos como la conversión de hidrocarburos (alquilación, craqueo, hidrocraqueo, isomerización, reformado selectivo, deshidratación, conversión de metanol a gasolina); reacciones inorgánicas de oxidación de H_2S , oxidación de monóxido de carbono (CO), disociación de agua; y en reacciones de química orgánica para la obtención de intermedios y productos de elevado poder añadido [4, 5].

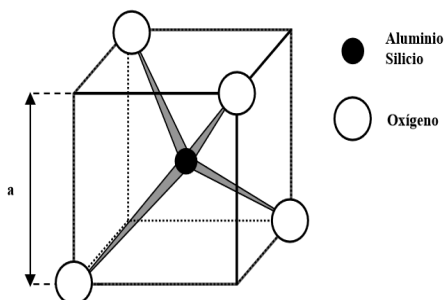


Figura 2.2.1.1. Unidad estructural primaria [3].

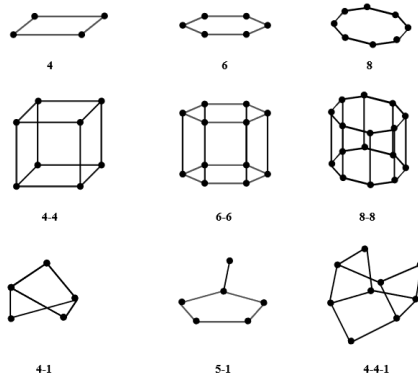


Figura 2.2.1.2. Unidades estructurales secundarias [3].

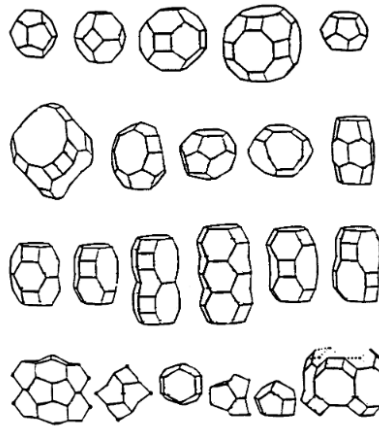


Figura 2.2.1.3. Unidades estructurales terciarias [3].

Los factores que influyen en la actividad catalítica de las zeolitas son:

- ✓ La estructura de la zeolita, determinada por la forma y tamaño de sus poros, y su elevada superficie externa.
- ✓ El tipo, tamaño y carga del catión de la red.
- ✓ La localización de los cationes en la zeolita y el grado de intercambio.
- ✓ La relación silicio/aluminio, que puede afectar a la actividad y selectividad.
- ✓ La cantidad de protones donadores presentes en la estructura.
- ✓ La presencia de elementos metálicos dispersos y su estado de activación.

Una ventaja que presentan las zeolitas, en su uso como catalizadores heterogéneos, es que, al generar centros activos en su interior, además de la selectividad debida a la fuerza de los centros, existe una selectividad de forma. Esta consiste en que el tamaño y la forma de los reactivos, los intermedios de reacción y los productos deben coincidir con la estructura y dimensiones del poro de la zeolita.

Teniendo en cuenta todo lo dicho, la utilización de zeolitas como soporte de Ni y Co para preparar catalizadores de reformado de etanol podría ser una opción muy interesante. En concreto, se ha encontrado que soportes con elevadas áreas específicas como las zeolitas pueden incrementar la actividad catalítica de un catalizador por una mejora en la dispersión de los centros activos [6, 7]. Además, la topología y la estructura cristalina de las zeolitas parecen afectar a las interacciones partícula metálica-soporte mejorando la estabilidad de las mismas frente a la sinterización [8, 9].

En esta Tesis se ha estudiado la zeolita deslaminada ITQ-2, la cual se presenta en la **Figura 2.2.1.4** Como se puede ver, está formada por láminas de 2,5 nm de espesor. Estas láminas tienen en ambas caras una matriz en forma de “copas” (0,7 nm x 0,7 nm), que se interconectan por un doble anillo de 6 miembros (Prisma Hexagonal). La singular estructura de esta zeolita deslaminada, y en particular su elevada y bien definida superficie externa, hace que este material resulte muy atractivo para ser utilizado como soporte. En este sentido, se han utilizado catalizadores de NiMo, Pt y Co soportados sobre (Al)-ITQ-2 y pura sílice para el hidrocrqueo de gasoil de vacío, hidrogenación de compuestos aromáticos y reacción de Fischer-Tropsch, respectivamente, con resultados muy prometedores [10, 11].

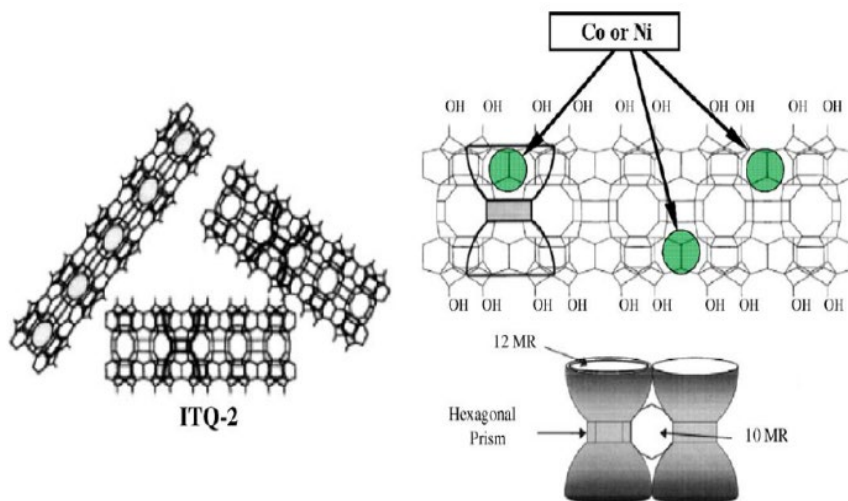


Figura 2.2.1.4. Representación esquemática de la estructura de la ITQ-2. (Adaptado de: [12])

2.2.1.2 Preparación de zeolitas deslaminadas (ITQ-2).

➤ ITQ-2.

La zeolita deslaminada ITQ-2 pura sílice se preparó por el hinchamiento de las láminas del precursor zeolítico MWW en bromuro de cetiltrimetilamonio (CTABr). Se mezclan 27 g de precursor con 105 g de una disolución acuosa de CTABr (29 % en peso) y 33 g de una disolución acuosa de hidróxido de tetrapropilamonio (TPAOH, 40 % en peso). La disolución resultante se calienta a reflujo durante 16 horas a 180 °C. Las láminas se separan mediante la colocación de la suspensión en un baño de ultrasonidos (50 W, 40 kHz) durante 1 h. La separación de los sólidos se lleva a cabo mediante la

acidificación del medio con ácido clorhídrico concentrado (HCl, 37 %) hasta que el pH sea inferior a 2 seguido de centrifugación. El material resultante se calcina a 540 °C obteniendo la zeolita deslaminada ITQ-2.

➤ Incorporación de Ni y Co.

La incorporación tanto de Ni como de Co se realiza por impregnación húmeda a volumen de poro con una disolución acuosa que contiene, según el caso, la cantidad necesaria de $\text{Ni}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ o $\text{Co}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ para conseguir la concentración de 20 % en peso de metal en el catalizador final. Después de la impregnación, la muestra se seca a temperatura ambiente durante 16 h y después se calcina en una mufla a 600°C durante 3 h. Siguiendo este procedimiento se incorporaron el Ni y Co en los materiales zeolíticos y en SiO_2 , sílica gel 100 (Fluka). Fueron etiquetados como: Ni/ITQ-2, Co/ITQ-2, Ni/ SiO_2 y Co/ SiO_2 .

2.2.2 Hidróxidos dobles laminares de Zn promovidos con Ni y Re. Artículo 2.

2.2.2.1 Preámbulo.

Los hidróxidos dobles laminares (HDL) son estructuras formadas por láminas de hidróxidos metálicos cargadas positivamente que son estabilizadas con aniones interlaminares, **Figura 2.2.2.1**. La hidrotalcita es la estructura más representativa de este tipo de hidróxidos. Se trata de una arcilla natural resultante de las variaciones isomórficas de capas tipo brucita $[\text{Mg}(\text{OH})_2]$, cuando se sustituyen cationes Mg^{2+} por cationes Al^{3+} . Las hidrotalcitas o materiales similares se pueden sintetizar fácilmente en el laboratorio. La variedad composicional con la que se pueden preparar es enorme y la fórmula general que los representa es: $[\text{M}(\text{II})_{1-x}\text{M}(\text{III})_x(\text{OH})_2]^{x+}(\text{A}^{n-})_{x/n} \cdot m\text{H}_2\text{O}$, en donde $\text{M}(\text{II}) = \text{Mg}^{2+}$, Zn^{2+} , Ni^{2+} , Co^{2+} , etc., $\text{M}(\text{III}) = \text{Al}^{3+}$, Fe^{3+} , Ga^{3+} , etc., $\text{A} = (\text{CO}_3)^{2-}$, Cl^- , $(\text{NO}_3)^-$, $(\text{SO}_4)^{2-}$, iso y heteropolianiones, carboxilatos, etc. Teóricamente, solo se pueden obtener compuestos tipo hidrotalcita para valores de x comprendidos entre 0,2 y 0,33 ($0,2 \leq x \leq 0,33$), ya que para valores fuera de este rango se formarían los hidróxidos libres del catión en exceso mezclados con el material tipo hidrotalcita.

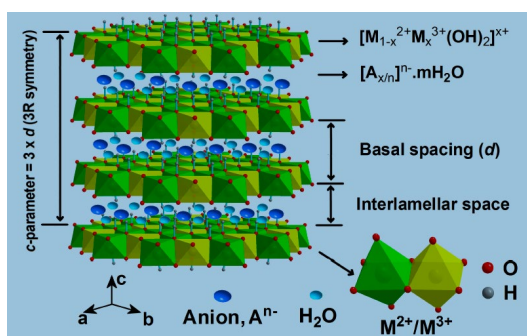


Figura 2.2.2.1 Representación estructural de HDL. La presencia de los cationes M^{3+} genera los residuos de carga (+) que se estabiliza con los aniones interlaminares A^n [13].

La carga residual positiva de los cationes trivalentes, que siempre se encuentran en menor cantidad que los divalentes, causa que los primeros se distribuyan uniformemente entre los segundos

(eléctricamente neutros) y no puedan estar muy cerca entre ellos, debido a la repulsión electrostática. En consecuencia, un material tipo hidrotalcita representa un buen precursor para formar óxidos mixtos binarios (y probablemente hasta terciarios) en donde se busca la mezcla homogénea de los componentes. La temperatura de calcinación tiene un efecto muy importante sobre estos materiales y provoca diversos cambios en sus propiedades físico-químicas. Por ejemplo, para el caso de una hidrotalcita tratada térmicamente: (1) a temperaturas menores de 423 K se expulsan las moléculas de agua interlaminares sin alterar la estructura laminar, (2) entre 573 y 773 K tiene lugar la deshidroxilación de las láminas y la descomposición del anión empleado en cada caso, que trae consigo el colapso de la estructura laminar, (3) entre 773 y 873 K se forma una disolución sólida de $Mg(Al)O$ y (4) a temperaturas superiores a 873 K se produce MgO libre y la espinela $MgAl_2O_4$. Los productos de la calcinación de las hidrotalcitas tienen la capacidad de reconstruir la estructura laminar inicial cuando se ponen en contacto con soluciones acuosas que contengan al anión inicial u otro diferente.

En general, los HDL presentan unas características físico-químicas interesantes para su empleo como catalizadores o soportes de catalizadores al combinar propiedades básicas con una buena distribución de los metales y resistencia a la sinterización de los mismos [14]. Por esta razón, se han investigado como precursores de catalizadores en la reacción de reformado de etanol [15-30]. Cuando se somete los HDL a calcinación se forma un óxido mixto con alta estabilidad térmica, además de conseguir un material con mayor área específica en comparación a los óxidos por separado. En el trabajo que aquí se presenta se ha estudiado la actividad catalítica de materiales tipo hidrotalcita en los que el Mg ha sido sustituido por Zn, ya que el ZnO ha sido utilizado con buenos resultados como soporte de catalizadores de reformado de etanol [8, 31-33].

La presencia de Zn en catalizadores de reformado de etanol u otros oxigenados parece favorecer la eliminación del CO formado, debido a su capacidad para promover la reacción de desplazamiento con vapor de agua (WGS) [18, 34, 35]. Además, también se ha demostrado que la presencia de Zn aumenta la reducibilidad del Ni y Co^{2+} [36].

2.2.2.2 Preparación de hidróxidos dobles laminares promovidos con Ni.

Los catalizadores basados en hidróxidos dobles laminares (LDH) se obtienen a partir de la coprecipitación de sus sales metálicas correspondientes. Este método consiste en la obtención de hidróxidos dobles laminares a partir de dos disoluciones acuosas, una ácida y otra básica, preparadas de la siguiente manera:

Disolución ácida: Formada por la cantidad necesaria de $Zn(NO_3)_2 \cdot 6H_2O$ (Sigma-Aldrich, 98 %), $Al(NO_3)_3 \cdot 9H_2O$ (Sigma-Aldrich, 98 %) y $Ni(NO_3)_2 \cdot 6H_2O$ (Sigma-Aldrich, 98,5 %) para formar Zn-HDL al 5, 10, 20, 30, 40 % en peso de Ni, respectivamente.

Disolución básica: Formada por la cantidad necesaria de $NaNO_3$ (Sigma-Aldrich, 99 %) y NaOH (Sigma-Aldrich, 98 %).

Ambas disoluciones se añaden gota a gota a temperatura ambiente mediante una bomba de perfusión (Cole-Parmer 60.061) a una velocidad de 1 ml/min bajo agitación constante. El gel formado durante la coprecipitación tiene un pH=6,8. Este gel se deposita en una botella de polipropileno y se mantiene en un horno a 60°C durante 18 horas. Después de este tiempo, el gel se filtra, se lava y se seca en un horno a 100°C durante una noche. Finalmente, se calcina a 600°C en una mufla durante 3 horas obteniendo así los óxidos a partir de los hidróxidos dobles laminares (LDH). Con este procedimiento se obtienen los catalizadores promovidos con Ni, nombrados como: 5Ni-LDH, 10Ni-LDH, 20Ni-LDH, 30Ni-LDH, 40Ni-LDH.

2.2.2.3 Incorporación de co-aditivos, Re.

La incorporación de renio se produjo, a su vez, mediante impregnación húmeda a volumen de poro con la cantidad requerida de ReCl_5 (Aldrich, 99%) para alcanzar una concentración nominal del 1% en peso. Puesto que dicha incorporación se hizo únicamente al catalizador con un 20% en Ni, el catalizador final pasó a llamarse, Re-20Ni-LDH.

2.2.3 Sepiolita natural promovida con Ni y Co. Artículos 3-5.

2.2.2.1 Preámbulo.

La sepiolita natural tiene una elevada área específica y es un material con propiedades básicas [37], razones por las que se ha elegido como soporte de Ni y Co para preparar los catalizadores de reformado de glicerina y furfural que se estudian en la presente Tesis.

La sepiolita es un silicato magnésico hidratado que mineralógicamente pertenece al grupo de los filosilicatos y cuya fórmula general es $\text{Si}_{12}\text{Mg}_8\text{O}_{30}(\text{OH})_4(\text{H}_2\text{O})_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ [38]. Estructuralmente, es un filosilicato del tipo 2:1 con una capa de octaedros de magnesio entre dos capas de tetraedros de silicio. Posee una estructura longitudinal en vez de laminar (ver **Figura 2.2.3.1**). Esto es consecuencia de que transversalmente, cada seis átomos de silicio, se produce una inversión en la capa tetraédrica, mientras que longitudinalmente se conserva la continuidad. Por tanto, se forman alternativamente canales longitudinales de $3,6 \times 10,6 \text{ \AA}$ que confieren a la sepiolita su característica estructura capilar con una elevada superficie específica ($>300 \text{ m}^2/\text{g}$).

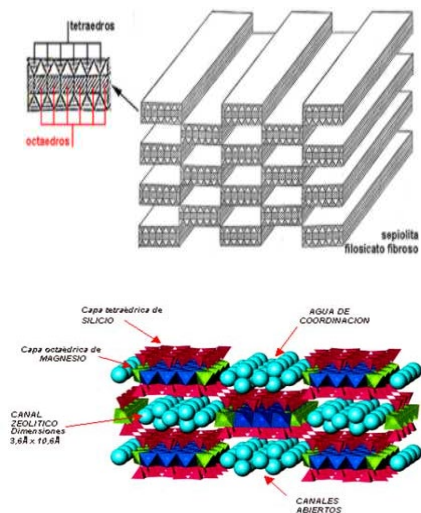


Figura 2.2.3.1 Estructura de la sepiolita [38].

En la superficie externa, la sepiolita presenta una alta densidad de grupos silanoles ($-\text{SiOH}$) que se originan por la rotura de los enlaces Si-O-Si . Estos grupos silanoles están situados a intervalos de unos 5 \AA a lo largo del eje de la partícula fibrosa, con una densidad de $2,2 \text{ grupos}/100 \text{ \AA}^2$, lo que confiere propiedades hidrofílicas a su superficie.

La sepiolita se obtiene mediante explotación minera, siendo España el principal productor a nivel mundial. El principal depósito de sepiolita se encuentra en Madrid, pero también existen yacimientos en Zaragoza y Toledo. TOLSA GROUP es la empresa que gestiona la mayor parte de la producción que anualmente ronda los 0,8 Mt. Además, cuenta con reservas naturales a lo largo de Europa, África y Sudamérica.

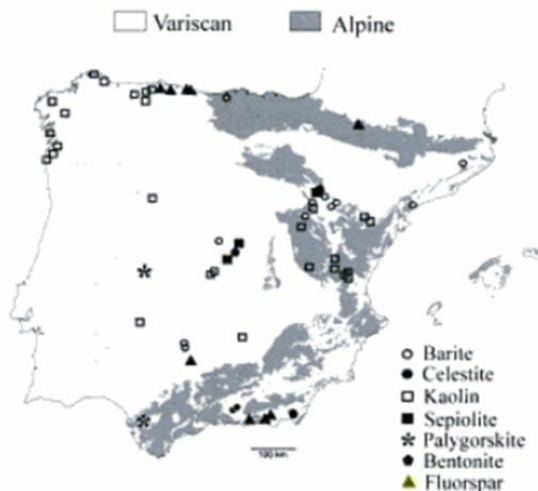


Figura 2.2.3.2 Yacimientos de minerales en España [39].

Diferentes estudios recogidos en bibliografía muestran el empleo de la sepiolita como soporte de catalizadores en distintas reacciones como la desoxigenación de combustibles, transesterificación de aceite para biodiesel y N-formulación de anilinas con ácido fórmico [37, 40, 41]. También se ha utilizado en reacciones de reformado de compuestos derivados de la biomasa con Ni y Ni-Mo [42, 43].

La sepiolita natural utilizada en esta Tesis ha sido suministrada por la empresa Tolsa Group. Concretamente, se trata de la sepiolita Pangel S9. Se han seguido dos métodos diferentes para la incorporación de los centros activos de Ni y Co con el fin de conocer su influencia sobre el reformado de furfural. Los materiales estudiados en esta Tesis contienen un 15 % o 20% en peso de Ni o Co, respectivamente.

2.2.3.2 Preparación de sepiolita natural promovida con Ni y Co.

La incorporación del Ni y Co en la sepiolita natural se llevó a cabo mediante dos métodos. Uno fue por impregnación húmeda a volumen de poro, con una disolución acuosa que contiene, según el caso, la cantidad necesaria de $\text{Ni}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ o $\text{Co}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$, para conseguir la concentración de 15 o 20 % en peso de metal en el catalizador final. Después de la impregnación, la muestra se seca a temperatura ambiente durante 16 h y se calcina en una mufla a 600°C o 700°C (según artículo) durante 3 h obteniendo los catalizadores que se han etiquetado como Ni/Sep. (o IWI) y Co/Sep. El segundo método de incorporación de Ni y Co consistió en la precipitación de $\text{Ni}(\text{OH})_2$ sobre la sepiolita y se llevó a cabo siguiendo el procedimiento descrito en la referencia [44], en el que se han introducido algunas modificaciones para el caso particular del Ni y Co. La incorporación se llevó a cabo preparando dos disoluciones, una con el metal, $\text{Ni}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ (Sigma-Aldrich, 98,5 %) o $\text{Co}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ (Sigma-Aldrich, 98 %), según el caso, y otra con la sepiolita. Ambas disoluciones se llevaron a pH=2 con la

adición de ácido nítrico 60 % Scharlau, con el fin de alcanzar la completa disolución de los metales y la suspensión de la sepiolita. A continuación, manteniendo la disolución de la sepiolita en continua agitación, se añade la disolución con el metal a una velocidad de 1 ml/min utilizando la bomba perfusora (Kd Scientific). Después se añade una disolución 1 M de NaOH (Sigma-Aldrich, 98 %) hasta alcanzar un pH de 11. Finalmente, se calcinaron a 600 °C en una mufla durante 3 horas obteniendo los catalizadores que se han etiquetado como NiSep. (o PP) y CoSep.

2.3 TÉCNICAS DE CARACTERIZACIÓN.

La caracterización de los catalizadores estudiados en esta Tesis tiene como objetivo determinar sus propiedades físico-químicas más relevantes. A continuación, se describen las técnicas empleadas a lo largo de la Tesis.

2.3.1 Análisis químico por AES-ICP. Artículos 1-5.

Para determinar el contenido de los distintos elementos que conforman el catalizador se recurrió a su análisis mediante Espectrometría de Emisión Atómica (AES). La AES es un tipo de espectrometría atómica óptica que se basa en la medición de la radiación emitida por los átomos que han sido excitados mediante una fuente de energía a alta temperatura. A temperatura ambiente, esencialmente todos los átomos de una muestra de materia se encuentran en el estado fundamental. La excitación de un electrón a orbitales de mayor energía se puede conseguir por el calor de una llama, un plasma, una chispa o arco eléctrico. El tiempo de vida de un átomo excitado es breve y, sin embargo, su regreso al estado fundamental va acompañado de la emisión de un fotón de radiación. Los espectros de emisión obtenidos están constituidos por líneas o picos definidos por las longitudes de onda características de las radiaciones electromagnéticas (dentro del intervalo ultravioleta-visible) emitidas por los átomos elementales excitados. Estas líneas de emisión son características de cada elemento, lo que hace que sean útiles para el análisis elemental tanto cualitativo como cuantitativo [45].

La Espectrometría de Emisión Atómica de Plasma de Acoplamiento Inductivo (AES-ICP) se usa principalmente para el análisis cuantitativo de muestras disueltas o en suspensión en disolventes acuosos u orgánicos. En nuestro caso, una cantidad de la muestra a analizar (alrededor de 30 mg) se disgrega en medio ácido, generalmente una mezcla de ácido clorhídrico y fluorhídrico. Las medidas se realizaron en un aparato Varian 715-ES.

2.3.2 Análisis Elemental (AE). Artículos 1, 3, 4, 5.

El contenido en carbono, azufre y nitrógeno de ciertas muestras sólidas se determinó en un analizador elemental Fisons EA1108 empleando sulfanilamida como referencia.

2.3.3 Determinación de la superficie específica (BET). Artículos 1-5.

Las superficies específicas de los catalizadores se determinaron mediante el método BET a partir de las isoterma de adsorción de nitrógeno. El método de la isoterma BET fue desarrollado por Brunauer, Emmett y Teller a finales de los años 30 [46]. En el modelo se asume que un gas, como por ejemplo el nitrógeno, a bajas temperaturas se adsorbe sobre la superficie sólida disponible formando varias capas moleculares, a cada una de las cuales se aplica la isoterma de Langmuir. La ecuación que describe este estado es la siguiente:

$$\frac{P}{V(P_0 - P)} = \frac{1}{V_m C} + \frac{C - 1}{V_m C} \cdot \frac{P}{P_0} \quad (1)$$

En esta expresión, V es el volumen de gas adsorbido a la presión P, V_m es el volumen de gas que se requiere para cubrir la monocapa, P_0 es la presión de vapor saturado del gas y C es una constante que

refleja la diferencia entre los calores de adsorción de la primera y la segunda monocapa adsorbida. V_m se calcula a partir de la isoterma. Una vez que se ha determinado el volumen de la monocapa, el área superficial de la muestra (S_{BET} , expresada en $m^2/g_{muestra}$) puede calcularse mediante la siguiente expresión, donde N_a es el número de Avogadro y σ la superficie que ocupa una molécula de nitrógeno. El valor generalmente aceptado para σ es de $0,162 \text{ nm}^2$.

$$S_{BET} = \left(\frac{V_m}{22414} \right) N_a \sigma \quad (2)$$

Las medidas realizadas para este estudio se llevaron a cabo en un instrumento Micromeritics modelo TriStar 3000. En un primer paso, a la muestra se le realiza un pre-tratamiento a vacío a una temperatura de 400°C para limpiar la superficie del sólido de cualquier tipo de impurezas. Después del tratamiento de evacuación se pesa el sólido en un tubo de muestra, se enfría a 77 K (-196°C , temperatura del nitrógeno líquido), se introduce el gas nitrógeno y se registra el volumen de gas adsorbido frente a la variación de la presión.

2.3.4. Difracción de rayos X en polvo (DRX). Artículos 1-5.

Para determinar las fases cristalinas presentes en el catalizador se recurre a la técnica de difracción de rayos X. En la difracción de rayos X se hace incidir un haz monocromático de rayos X sobre la muestra sólida a analizar. Cuando este haz monocromático incide en la superficie de un cristal formando un ángulo θ , una porción del haz es dispersada por la primera capa de átomos, y la porción no dispersada penetra hasta la segunda capa de átomos donde, de nuevo, una fracción es dispersada y el resto pasa a la tercera capa y así sucesivamente con el resto de capas de átomos o planos cristalográficos característicos del cristal. La difracción se produce como consecuencia del efecto acumulativo de estas dispersiones (interferencias constructivas) debido al ordenamiento regular de los átomos del cristal y a que las distancias entre estos átomos (centros de dispersión) son del mismo orden de magnitud que la longitud de onda de la radiación de rayos X. Cuando el ángulo de incidencia sobre los planos reticulares de la muestra satisface la ecuación de Bragg se produce la difracción de rayos X:

$$n\lambda = 2d_{hkl} \cdot \text{sen } \theta \quad (3)$$

En esta expresión, n es un número entero, λ es la longitud de onda del haz de rayos X, d_{hkl} es la separación entre los planos del cristal y θ es el ángulo de incidencia de los rayos X. En los aparatos de DRX se emiten electrones hacia un objetivo de cobre con el fin de crear los rayos X. Estos se dirigen hacia la muestra en polvo con un ángulo variable siendo detectados después de la difracción por un detector. El difractograma resultante contiene picos que corresponden a un plano de átomos en la muestra, que satisface la ecuación de Bragg. Es conveniente que la muestra se encuentre como polvo pues, de este modo, se asegura que algunos cristales estén orientados cumpliéndose la ley de Bragg produciéndose el fenómeno de difracción. Los difractogramas de rayos X son característicos de cada material analizado, por lo que puede usarse para identificar la fase o fases presentes en la muestra por comparación con patrones de fases puras, que pueden estar almacenados en bases de datos o en archivos. Así pues, el uso de esta técnica permite, entre otras cosas, determinar la naturaleza amorfa o cristalina de una muestra en polvo, identificar las fases cristalinas presentes, estimar su abundancia relativa y determinar sus parámetros de celda unidad. El equipo utilizado para la realización de las medidas fue un difractómetro PANalytical CUBIX, equipado con un detector X'Celerator, usando radiación de un ánodo de $\text{Cu K}\alpha$ ($K_{\alpha 1}=1,54056 \text{ nm}$, $K_{\alpha 2}=1,54439 \text{ nm}$, relación de intensidades $K_{\alpha 2}/K_{\alpha 1}=0,5$) que pasa a través de un filtro de níquel para eliminar $K\beta$. Las medidas se llevaron a cabo operando a 45 kV de potencia y 40 mA de intensidad. Normalmente, las medidas se realizaron con el

programa general: rendija de divergencia variable, con área irradiada igual a 3 mm, en el rango 2θ de 2,0 a 90, 0° con adquisiciones a $\Delta(2\theta)=0,04^\circ$, tiempo por paso 35 s.

Además, esta técnica sirve para estimar cuantitativamente el tamaño de cristal medio de las fases cristalinas de los soportes catalíticos o las fases metálicas. En este sentido, la anchura que adquieren las señales de difracción de rayos X es debida a imperfecciones en la estructura cristalina de la fase estudiada. El nivel de imperfección de la estructura está relacionado, principalmente, con el tamaño de cristal, de modo que los cristales de menor tamaño dan lugar a señales de difracción más anchas. La aplicación de este concepto para el estudio del tamaño de cristal se llevó a cabo a través de la ecuación de Scherrer [47] que relaciona la anchura del pico de difracción a la mitad de su intensidad máxima (FWHM, acrónimo del término en inglés Full Width at Half Maximum) con el tamaño medio de cristal, según la siguiente ecuación:

$$d_{cristal} = \frac{k \cdot \lambda}{FWHM \cdot \cos \theta} \quad (4)$$

En esta ecuación k es un factor geométrico interpretable como la esfericidad supuesta a los cristales, λ es la longitud de onda de la radiación incidente, FWHM y θ son la anchura a la mitad de la intensidad máxima (corregida por la anchura de pico instrumental) y la posición de la señal de difracción analizada, respectivamente. La identificación de las fases cristalinas y el cálculo de tamaño de cristal se han llevado a cabo con ayuda del software X'Pert High Score Plus.

Cuando los catalizadores se estudiaron en su forma reducida se sometieron, en primer lugar, al tratamiento de reducción en flujo de H_2 (100 ml/min), con una rampa de temperatura de 10 °C/min, a 600 °C durante 3 horas en un reactor de lecho fijo de cuarzo y se prepararon las muestras para microscopía.

2.3.5 Microscopía electrónica de transmisión (TEM). Artículos 3-5.

La técnica de TEM (Transmission Electron Microscopy) genera una imagen de contraste, de resolución a escala nanométrica, a partir de los electrones transmitidos a través de una muestra ultrafina situada en el camino de un haz de electrones acelerados. A lo largo del presente trabajo, la microscopía TEM se ha empleado en el modo de campo brillante (bright field) para conocer la morfología y el tamaño de partícula primaria de soportes catalíticos de dimensiones nanométricas, así como para estudiar el tamaño, morfología y localización de nanopartículas metálicas en los catalizadores metálicos.

Las micrografías electrónicas de transmisión de media-baja magnificación (1kX-50kX) se obtuvieron en un microscopio Philips CM10 operando a 100 kV. Por su parte, las micrografías electrónicas de transmisión de media-alta magnificación (50kX-120kX) y de alta resolución (HRTEM) se obtuvieron en un microscopio Tecnai G2 de emisión de campo, equipado con microanálisis por espectroscopia de dispersión de rayos X (EDX), operando a 200 kV.

Las muestras se prepararon por suspensión del sólido en isopropanol y tratamiento en ultrasonidos durante un minuto. Posteriormente, la suspensión se dejó decantar durante otro minuto y se extrajo una gota de la parte superior de la misma que se depositó sobre una rejilla de cobre (300 mesh) recubierta por una capa agujereada de carbono (holey carbon film).

Cuando los catalizadores se estudiaron en su forma reducida se sometieron, en primer lugar, al tratamiento de reducción en flujo de H_2 (100 ml/min), con una rampa de temperatura de 10 °C/min,

a 600 °C durante 3 horas en un reactor de lecho fijo de cuarzo y se prepararon las muestras para microscopía.

Por el contrario, en el caso de los catalizadores en su forma calcinada o de después de reacción, las muestras no se sometieron a ningún tratamiento térmico antes de la observación microscópica.

Las distribuciones de tamaño de nanopartícula metálica se obtuvieron a partir de la medida directa de 500 nanopartículas sobre diferentes micrografías tomadas en distintas posiciones de la gradilla portamuestra.

2.3.6 Reducción a temperatura programada (TPR-H₂). Artículos 1-5.

La reducción a temperatura programada (TPR-H₂) se suele emplear para el estudio de la reducibilidad de óxidos metálicos puros o soportados en otros materiales. Los experimentos de TPR-H₂ consisten en una reacción de reducción mediante un agente reductor, normalmente una mezcla gaseosa diluida de hidrógeno (en helio). Durante la reacción de reducción se produce un consumo de H₂, que modifica la conductividad térmica del agente reductor (mezcla de H₂ y He). La variación de la conductividad térmica durante el experimento se registra en un detector de conductividad térmica. Su representación en función del tiempo y la temperatura da lugar a un perfil característico, que refleja la reducibilidad de los metales presentes en el material analizado. La cantidad de H₂ consumida durante la reducción se determina a partir del área generada de la curva de reducción y un calibrado previo (ml H₂/número de cuentas) del detector de conductividad térmica, que se realiza utilizando un óxido metálico de referencia (CuO, NiO, etc.).

Los análisis TPR-H₂ se han llevado a cabo en un equipo ThermoFinnigan TPDRO1110 empleando un detector de conductividad térmica (TCD). Aproximadamente, 50 mg de muestra se cargaron en un reactor de cuarzo de lecho fijo en forma de U. Las muestras se tratan previamente en flujo de Ar a temperatura ambiente durante 30 min. Posteriormente, se introduce un flujo de 50 ml/min de una mezcla H₂/Ar (5% H₂ en volumen) y se incrementa la temperatura desde temperatura ambiente hasta 977 °C con una rampa de 10 °C/min.

2.3.7 Espectroscopía fotoelectrónica de rayos X (XPS). Artículo 2.

La espectroscopía fotoelectrónica de rayos X (XPS), es una técnica de caracterización superficial de carácter no destructivo que permite obtener información, tanto cualitativa como cuantitativa, de las especies químicas en superficie con una capacidad de penetración en la muestra de hasta unos 6 nm. La técnica se fundamenta en el análisis de las energías cinéticas de los electrones emitidos por la muestra cuando la superficie de ésta se bombardea con radiación de rayos X. La energía cinética (E_K) de los electrones desprendidos de un átomo se relaciona con la energía de enlace (E_E) y con la energía de los fotones de los rayos X incidentes ($h\nu$) mediante el balance energético de la ecuación (5):

$$E_K = (h\nu) - E_E - \phi \quad (5)$$

Donde ϕ es la función de trabajo del espectroscopio, que a su vez, es función de, entre otras variables, del nivel de vacío en la cámara de análisis.

En los espectros de XPS, se registra la señal recogida en un analizador en función de la energía de enlace (E_E) para los electrones despedidos. Por un lado, los espectros de XPS permiten obtener

información cuantitativa de la composición superficial de la muestra. Por otro lado, la energía de enlace, es una función del estado de oxidación del átomo del que son emitidos los electrones.

Los espectros de XPS se obtuvieron en un equipo SPECS equipado con un detector Phoibos 150 9MCD, empleando radiación monocromática Al K α (AlK α = 1486,6 eV). Las muestras fueron previamente dispuestas en la cámara de preparación, para posteriormente transferirlas a la cámara de análisis. La presión en la cámara principal fue mantenida a un vacío de $5 \cdot 10^{-10}$ mbar. La energía de enlace (E_E) se reguló fijando C1s a 284,6 eV. La precisión de la energía de enlace fue de $\pm 0,1$ eV. Los espectros fueron deconvolucionados mediante el software CASA.

2.3.8 Quimisorción de hidrógeno. Artículos 1-3.

La técnica de quimisorción de gases, emplea moléculas sencillas (comúnmente H₂, CO, CO₂) para cuantificar la superficie de un sólido que participa de manera específica en el fenómeno de quimisorción.

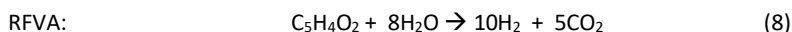
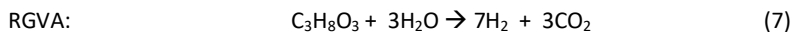
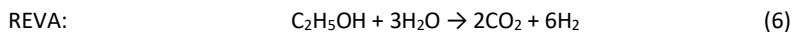
La quimisorción de H₂ es una técnica muy empleada para la cuantificación de superficies metálicas en catalizadores metálicos en su forma reducida, y está fundamentada en la capacidad que tienen las nanopartículas metálicas para quimisorber moléculas de H₂, así como en ciertas aproximaciones estequiometrias de la quimisorción (H₂/Metal) y geométricas (grado de empaquetamiento superficial de los átomos metálicos expuestos). La quimisorción de H₂ se ha empleado en el presente trabajo para conocer la dispersión metálica de los catalizadores de Ni y Co en su forma reducida. Para catalizadores basados en Ni, Bartholomew y col. [48] estudiaron y efectuaron medidas basadas en la quimisorción de hidrógeno. Por su parte, el mismo grupo de investigación, desarrollaron un trabajo similar para catalizadores basados en Co [49], con lo que se establecieron las bases de esta técnica de caracterización.

Los experimentos de quimisorción para determinar el tamaño de partícula y la superficie de metal activa de Ni y Co respectivamente, se llevaron a cabo en un equipo Quantacrome Autosorb-1. Antes de la adsorción, las muestras que contenían Ni y Co fueron reducidas in situ mediante flujo de hidrógeno a la misma temperatura de reducción del catalizador (600 o 700°C, según artículo). Después de la reducción, las muestras fueron desgasificadas a 40°C. Posteriormente, se administró hidrógeno puro a la muestra, con lo que se midió la primera isoterma de adsorción. Después de la evacuación a 40°C, la segunda isoterma fue registrada. La cantidad de hidrógeno quimisorbido se obtuvo mediante la resta de ambas isotermas. El tamaño medio de partícula metálica de Ni y Co, respectivamente se estimó asumiendo geometría esférica en ambos casos. Para el caso del Ni, se asumió un ratio Ni/H = 1/1 mientras que para el cobalto Co/H = 2/1.

2.4 ENSAYOS CATALÍTICOS DE REFORMADO CON VAPOR DE AGUA DE ETANOL, MEZCLAS ETANOL-NAFTA, GLICERINA Y FURFURAL

2.4.1 Sistema de reacción.

Los catalizadores han de ser activados antes de reacción mediante un tratamiento térmico con hidrógeno. Este tratamiento se lleva a cabo en un reactor continuo de lecho fijo, donde también se llevará a cabo la reacción de reformado. El reactor se coloca en un horno y se calienta a una velocidad de 10 °C/min hasta alcanzar la temperatura deseada (600°C para REVA y RFVA, y 700°C para RENVA y RGVA, respectivamente) a la cual se mantiene durante el tiempo programado (generalmente 2 h) para posteriormente dejar enfriar a la temperatura deseada. Durante todo el proceso se mantiene un flujo constante de H₂ con un caudal de 100 ml/min a través del interior del reactor. Cabe recordar las reacciones de reformado estudiadas en la presente Tesis:



El sistema de reacción que se ha empleado en los estudios catalíticos se esquematiza en la **Figura 2.4.1.1.**:

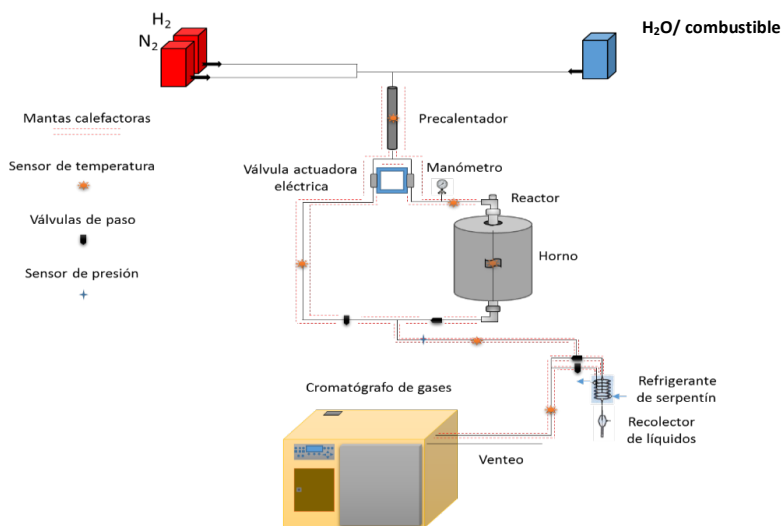


Figura 2.4.1.1. : Sistema de reacción para el reformado con vapor de las distintas alimentaciones.

El sistema de reacción se divide en tres zonas:

- 1- **Zona de alimentación:** En esta zona se encuentran las líneas de alimentación de gases (H₂ y N₂), controladas mediante medidores de flujo mássicos que permiten regular los caudales mediante un ordenador. Por otro lado, se dispone de una línea de entrada de líquido para

la mezcla de agua/combustible, equipada con un depósito de 250 cm³ de capacidad. El caudal se controla mediante otro medidor de flujo másico conectado al ordenador.

- 2- **Zona de reacción:** Las líneas de gases y líquido se mezclan y precientan a 170 °C en el precalentador con el fin de evitar posibles condensaciones en las líneas y elementos del sistema. El resto de líneas del sistema de reacción se encuentran calentadas a 150 °C por el mismo motivo. A continuación, la mezcla se puede dirigir al bypass o al reactor. En esta zona el control de la temperatura es muy importante, ya que esta variable afectará a la reacción. El control de temperatura se realiza mediante ordenador utilizando termopares situados en el interior del reactor y en el horno que lo rodea.
- 3- **Zona de análisis:** Esta zona consta de un sistema de válvulas y un cromatógrafo de gases. La reacción estudiada en este trabajo transcurre en fase gas de forma que el análisis de los productos de reacción se lleva a cabo inyectando directamente los gases de salida del reactor al cromatógrafo. El sistema de válvulas situado a la salida del reactor permite desviar los productos de reacción al exterior o al cromatógrafo.

2.4.2 Análisis de los productos de reacción.

El análisis de los reactivos sin reaccionar y productos de reacción se llevó a cabo con un cromatógrafo de gases, Varian 3800, equipado con un detector de conductividad térmica (TCD) y un detector de ionización de llama (FID). El aparato dispone de dos columnas cromatográficas para la separación de los diferentes compuestos que aparecen en la reacción. Las columnas utilizadas son:

-CarboSieve SII, L=3 m, DI=2,1 mm, que separa los gases permanentes (H₂, N₂, CO, CH₄, CO₂, C₂H₄ y H₂O).

-TRB-5, L=30 m, DI=0,25 mm, que separa los alcanos, alquenos y los compuestos oxigenados.

El gas portador que arrastra la muestra a través de las columnas ha sido He y su caudal se ha mantenido constante en 30 ml/min. La temperatura del detector y del inyector se fijó en 250 °C.

La separación por cromatografía de gases se fundamenta en la diferente velocidad de difusión de los distintos compuestos gaseosos de una mezcla a través de la columna cromatográfica. Por lo tanto, si se consigue una correcta separación, cada compuesto saldrá de las columnas a un tiempo determinado, denominado tiempo de retención. El tiempo de retención es específico para cada compuesto químico (para unas condiciones de análisis determinadas). Así, mediante el empleo de patrones se puede identificar cada uno de los compuestos de la muestra a analizar en función de su tiempo de retención.

El análisis cuantitativo en cromatografía se basa en la comparación del área del pico del analito con la de uno o más patrones inyectados bajo las mismas condiciones cromatográficas. Para lograr un análisis cuantitativo de los componentes separados de una muestra existe una gran variedad de métodos de análisis, entre los que se pueden mencionar la calibración absoluta, el método del patrón interno o la normalización de área con factor de respuesta. En esta Tesis se ha utilizado la normalización de área con factor de respuesta, en donde se establece el porcentaje de cada componente en la muestra, teniendo en cuenta que cada detector tiene su forma particular de respuesta para cada analito. La respuesta de un detector, como en el caso de ionización a la llama (FID), es independiente de la temperatura, del flujo de gas de arrastre y de la velocidad de flujo. Esto

hace más sencillos los cálculos, ya que se puede realizar relaciones directas de peso de muestra, lo cual contribuye a que este sea el detector ideal para el análisis cuantitativo. En el caso de otros detectores operar siempre en las mismas condiciones es suficiente. El cálculo del factor de respuesta se realiza de forma experimental pesando una cantidad exactamente conocida del patrón del analito a estudiar (W_i), se determina su área en el cromatógrafo y luego se realiza el cálculo:

$$Fr_i = W_i / A_i \quad (9)$$

Así sucesivamente para todos los componentes en la muestra. Una vez conocido el factor de respuesta de cada componente en la muestra se puede realizar el cálculo de normalización de área con factor de respuesta.

$$\% A_i = (A_i \cdot Fr_i) / (\sum_n A_n \cdot Fr_n) \quad (10)$$

En algunas ocasiones se utiliza el factor de corrección o la sensibilidad del detector para realizar estos cálculos, en ese caso se obtienen las siguientes ecuaciones.

$$Fc_i = A_i / W_i \quad (11)$$

$$\% A_i = (A_i / Fc_i) / (\sum_n A_n / Fc_n) \quad (12)$$

Al final, las áreas de la suma de todos los componentes serán iguales, solo se invierten los dividendos y productos. Es muy importante que no se mezclen las dos ecuaciones para evitar resultados erróneos.

La conversión de etanol y la selectividad de los diferentes productos de reacción se determinaron de acuerdo con las ecuaciones (9) y (10), donde $(F_{comb})_0$ es el flujo de combustible alimentado al reactor (mol/s), $(F_{comb})_f$ es el flujo de etanol a la salida del reactor y F_j es el flujo de producto j que abandona el reactor. Los valores de selectividad se calcularon como el porcentaje molar de los productos obtenidos, excluyendo el agua.

$$X (\%, mol) = \frac{(F_{comb})_0 - (F_{comb})_f}{(F_{comb})_0} \times 100 \quad (13)$$

$$S (\%, mol) = \frac{F_j}{(\sum F_j)_{productos}} \times 100 \quad (14)$$

Otro concepto importante es el tiempo de contacto (W/F), que da una idea de cuánto tiempo tarda el alimento en atravesar el lecho catalítico. Aquí, se ha definido W/F como el cociente entre la masa del catalizador (en g) y el caudal másico del etanol en la mezcla reactante (en g/h).

2.4.3 Descripción de un ensayo catalítico.

Los experimentos se llevaron a cabo a presión atmosférica y en un rango de temperaturas comprendido entre 300 y 700 °C (según el combustible empleado). A continuación, se muestra de forma esquemática el procedimiento seguido en la realización de un ensayo catalítico:

- 1) Se carga el reactor con la cantidad de catalizador deseada, se introduce en el horno y se conecta al sistema comprobando la estanqueidad del mismo.
- 2) Se enciende la calefacción del precalentador (170°C) y de las líneas de conducción después del reactor (150°C).

3) Se ajusta el caudal de hidrógeno a 100 ml/min y se hace pasar por el sistema.

4) Se enciende el horno y se programa para que alcance una temperatura de 600 o 700 °C (según el catalizador estudiado) con una velocidad de calentamiento de 10 °C/min, una vez alcanzada la temperatura deseada se mantiene durante 2 horas (etapa de reducción).

5) Una vez finalizada la etapa de reducción se alimenta por el bypass agua/combustible con la relación molar requerida para cada caso (ver artículos). Mientras, la temperatura del horno va descendiendo hasta alcanzar la temperatura de reacción deseada (300-700°C).

6) Una vez estabilizado el flujo de agua/combustible por el bypass se realizan 3 análisis por cromatografía de gases (FID y TCD) que representan el blanco de la reacción. En la **Figura 2.4.3.1** se muestra un cromatograma típico de bypass (para el caso del bioetanol).

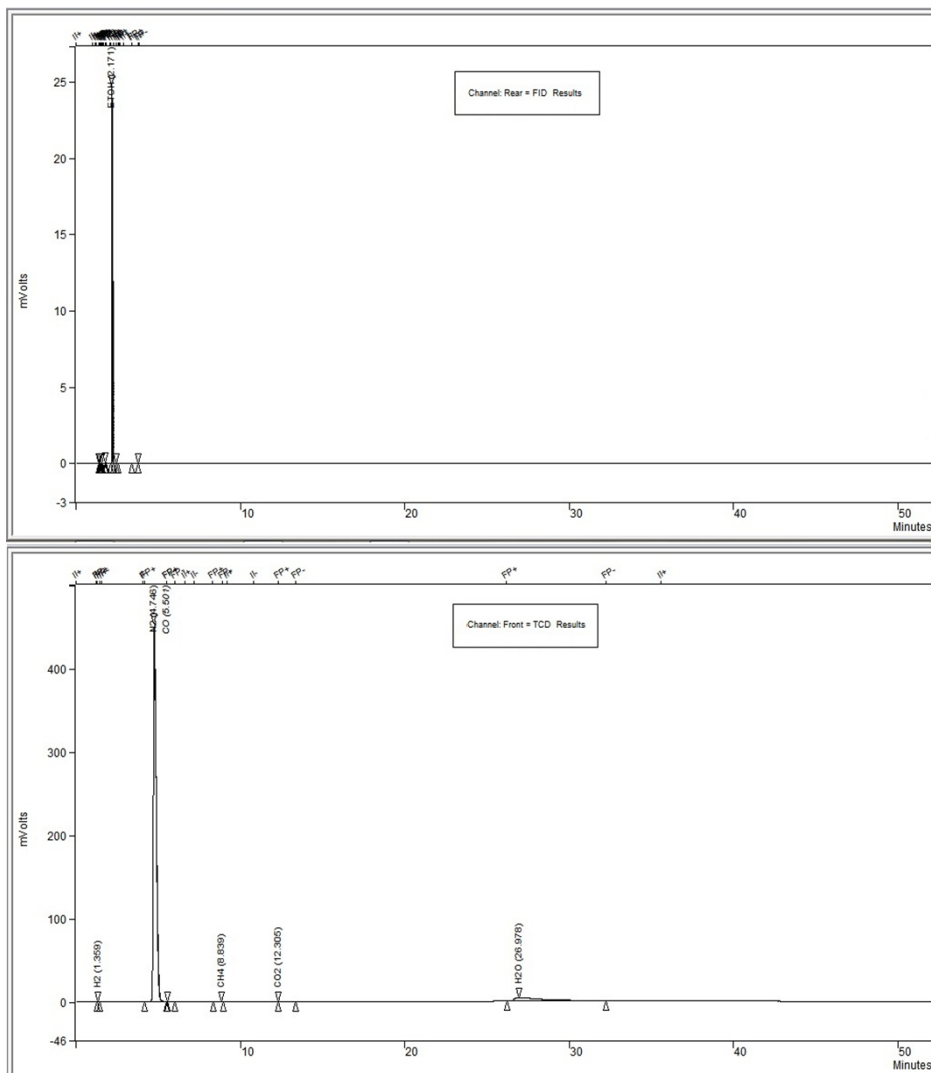


Figura 2.4.3.1. : Ejemplo de un cromatograma de la alimentación (FID y TCD) en REVA.

7) A continuación, y una vez que el reactor ha alcanzado la temperatura deseada, se pasa la alimentación del bypass al reactor. Posteriormente, se van repitiendo análisis por cromatografía de gases hasta alcanzar el estado estacionario.

8) Se analiza la corriente gaseosa que sale del reactor mediante cromatografía de gases, al menos 5 veces para cada temperatura de reacción. En la **Figura 2.4.2.2** se muestra un cromatograma correspondiente a la etapa de reacción.

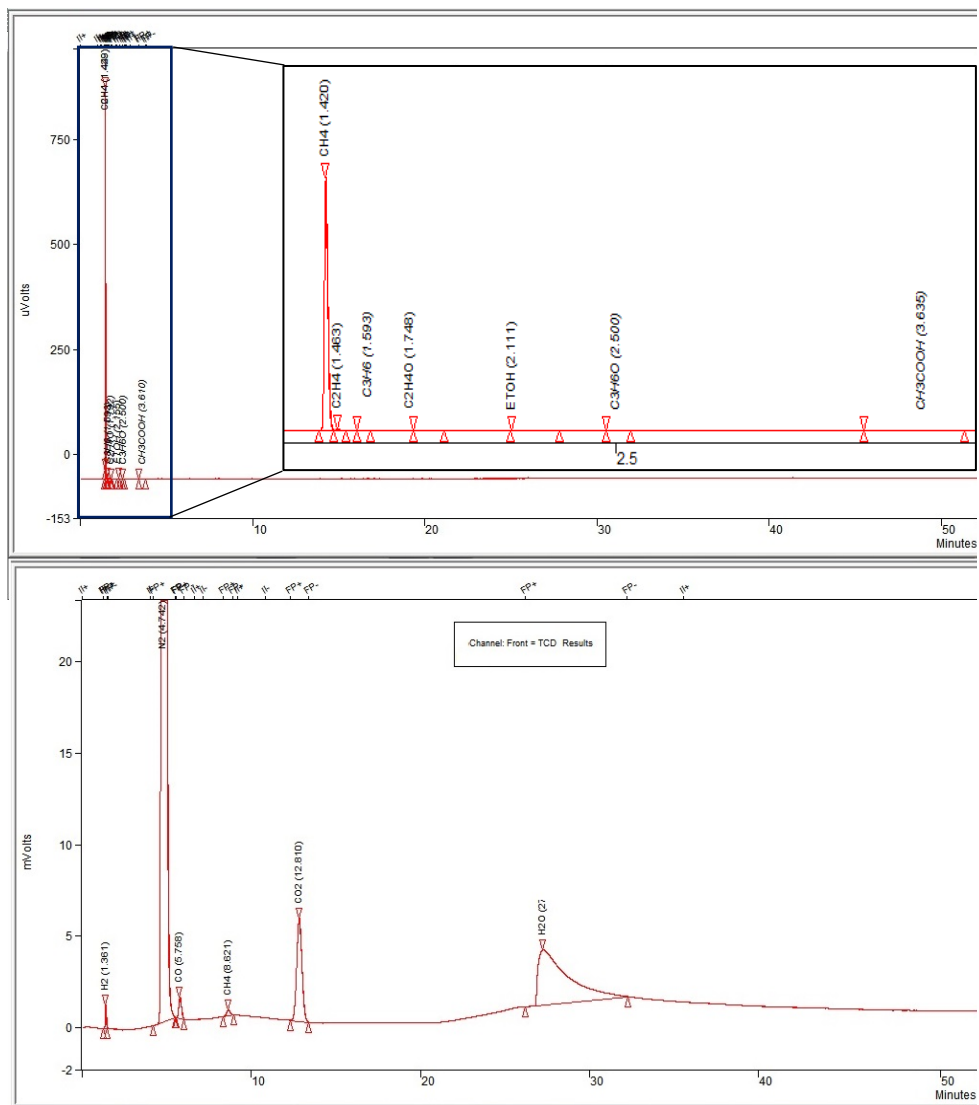


Figura 2.4.3.2. Cromatograma típico de reacción correspondiente al detector FID y TCD para el REVA.

9) Se repiten los pasos 7 y 8 para cada una de las temperaturas a las que se desea estudiar la reacción.

2.5 BIBLIOGRAFÍA.

- [1] Breck DW, Flanigen EM. Molecular Sieves. Soc Chem Ind. 1968:47.
- [2] Meier WM, Barrer RM. Molecular Sieves. Proceedings of the 1st International Conference on Zeolites. Soc Chem Ind. 1968:10.
- [3] Lee AF, Gawthorpe DE, Hart NJ, Wilson K. A Fast XPS study of the surface chemistry of ethanol over Pt. Surface Science. 2004;548:200-8.
- [4] Chica A, Corma A, Miguel PJ. Isomerization of C5–C7 n-alkanes on unidirectional large pore zeolites: activity, selectivity and adsorption features. Catalysis Today. 2001;65:101-10.
- [5] Martínez C, Corma A. Inorganic molecular sieves: Preparation, modification and industrial application in catalytic processes. Coordination Chemistry Reviews. 2011;255:1558-80.
- [6] Llorca J, Homs Ns, Sales J, de la Piscina PRr. Efficient Production of Hydrogen over Supported Cobalt Catalysts from Ethanol Steam Reforming. Journal of Catalysis. 2002;209:306-17.
- [7] Llorca J, Piscina PRdl, Sales J, Homs N. Direct production of hydrogen from ethanolic aqueous solutions over oxide catalysts. Chemical Communications. 2001:641-2.
- [8] Da Costa-Serra JF, Guil-López R, Chica A. Co/ZnO and Ni/ZnO catalysts for hydrogen production by bioethanol steam reforming. Influence of ZnO support morphology on the catalytic properties of Co and Ni active phases. International Journal of Hydrogen Energy. 2010;35:6709-16.
- [9] Chica A, Sayas S. Effective and stable bioethanol steam reforming catalyst based on Ni and Co supported on all-silica delaminated ITQ-2 zeolite. Catalysis Today. 2009;146:37-43.
- [10] Concepción P, López C, Martínez A, Puentes VF. Characterization and catalytic properties of cobalt supported on delaminated ITQ-6 and ITQ-2 zeolites for the Fischer–Tropsch synthesis reaction. Journal of Catalysis. 2004;228:321-32.
- [11] Corma A, Martínez A, Martínez-Soria V. Catalytic Performance of the New Delaminated ITQ-2 Zeolite for Mild Hydrocracking and Aromatic Hydrogenation Processes. Journal of Catalysis. 2001;200:259-69.
- [12] Corma A, Fornes V, Pergher SB, Maesen TLM, Buglass JG. Delaminated zeolite precursors as selective acidic catalysts. Nature. 1998;396:353-6.
- [13] Li T, Miras NH, Song Y-F. Polyoxometalate (POM)-Layered Double Hydroxides (LDH) Composite Materials: Design and Catalytic Applications. Catalysts. 2017;7.
- [14] Schaper H, Berg-Slot JJ, Stork WHJ. Stabilized magnesia: A novel catalyst (support) material. Applied Catalysis. 1989;54:79-90.
- [15] Li M, Wang X, Li S, Wang S, Ma X. Hydrogen production from ethanol steam reforming over nickel based catalyst derived from Ni/Mg/Al hydrotalcite-like compounds. International Journal of Hydrogen Energy. 2010;35:6699-708.
- [16] Zeng G, Gu R, Li Y. The preparation and catalytic behavior of a shell–core Ni/Mg–Al catalyst for ethanol steam reforming. International Journal of Hydrogen Energy. 2013;38:11256-67.
- [17] Zeng G, Liu Q, Gu R, Zhang L, Li Y. Synergy effect of MgO and ZnO in a Ni/Mg–Zn–Al catalyst during ethanol steam reforming for H₂-rich gas production. Catalysis Today. 2011;178:206-13.
- [18] Cunha AF, Wu YJ, Santos JC, Rodrigues AE. Steam Reforming of Ethanol on Copper Catalysts Derived from Hydrotalcite-like Materials. Industrial & Engineering Chemistry Research. 2012;51:13132-43.
- [19] Wu YJ, Li P, Yu JG, Cunha AF, Rodrigues AE. Sorption-enhanced steam reforming of ethanol on NiMgAl multifunctional materials: Experimental and numerical investigation. Chemical Engineering Journal. 2013;231:36-48.
- [20] Cunha AF, Wu YJ, Santos JC, Rodrigues AE. Sorption enhanced steam reforming of ethanol on hydrotalcite-like compounds impregnated with active copper. Chemical Engineering Research and Design. 2013;91:581-92.
- [21] Abelló S, Bolshak E, Montané D. Ni–Fe catalysts derived from hydrotalcite-like precursors for hydrogen production by ethanol steam reforming. Applied Catalysis A: General. 2013;450:261-74.

- [22] Busca G, Costantino U, Montanari T, Ramis G, Resini C, Sisani M. Nickel versus cobalt catalysts for hydrogen production by ethanol steam reforming: Ni–Co–Zn–Al catalysts from hydrotalcite-like precursors. *International Journal of Hydrogen Energy*. 2010;35:5356-66.
- [23] Resini C, Montanari T, Barattini L, Ramis G, Busca G, Presto S, et al. Hydrogen production by ethanol steam reforming over Ni catalysts derived from hydrotalcite-like precursors: Catalyst characterization, catalytic activity and reaction path. *Applied Catalysis A: General*. 2009;355:83-93.
- [24] Bolshak E, Abelló S, Montané D. Ethanol steam reforming over Ni–Fe-based hydrotalcites: Effect of iron content and reaction temperature. *International Journal of Hydrogen Energy*. 2013;38:5594-604.
- [25] Espinal R, Taboada E, Molins E, Chimentao R, Medina F, Llorca J. Ethanol Steam Reforming Over Hydrotalcite-Derived Co Catalysts Doped with Pt and Rh. *Top Catal*. 2013;56:1660-71.
- [26] Lucrédio AF, Bellido JDA, Assaf EM. Effects of adding La and Ce to hydrotalcite-type Ni/Mg/Al catalyst precursors on ethanol steam reforming reactions. *Applied Catalysis A: General*. 2010;388:77-85.
- [27] Garbarino G, Riani P, Lucchini MA, Canepa F, Kawale S, Busca G. Cobalt-based nanoparticles as catalysts for low temperature hydrogen production by ethanol steam reforming. *International Journal of Hydrogen Energy*. 2013;38:82-91.
- [28] Espinal R, Taboada E, Molins E, Chimentao RJ, Medina F, Llorca J. Cobalt hydrotalcites as catalysts for bioethanol steam reforming. The promoting effect of potassium on catalyst activity and long-term stability. *Applied Catalysis B: Environmental*. 2012;127:59-67.
- [29] Espinal R, Taboada E, Molins E, Chimentao RJ, Medina F, Llorca J. Cobalt hydrotalcite for the steam reforming of ethanol with scarce carbon production. *RSC Advances*. 2012;2:2946-56.
- [30] Lucrédio AF, Bellido JA, Assaf EM. Cobalt catalysts derived from hydrotalcite-type precursors applied to steam reforming of ethanol. *Catalysis Communications*. 2011;12:1286-90.
- [31] Yang Y, Ma J, Wu F. Production of hydrogen by steam reforming of ethanol over a Ni/ZnO catalyst. *International Journal of Hydrogen Energy*. 2006;31:877-82.
- [32] Homs N, Llorca J, de la Piscina PR. Low-temperature steam-reforming of ethanol over ZnO-supported Ni and Cu catalysts: The effect of nickel and copper addition to ZnO-supported cobalt-based catalysts. *Catalysis Today*. 2006;116:361-6.
- [33] Casanovas A, Roig M, de Leitenburg C, Trovarelli A, Llorca J. Ethanol steam reforming and water gas shift over Co/ZnO catalytic honeycombs doped with Fe, Ni, Cu, Cr and Na. *International Journal of Hydrogen Energy*. 2010;35:7690-8.
- [34] Buitrago-Sierra R, Ruiz-Martínez J, Serrano-Ruiz JC, Rodríguez-Reinoso F, Sepúlveda-Escribano A. Ethanol steam reforming on Ni/Al₂O₃ catalysts: Effect of the addition of Zn and Pt. *Journal of Colloid and Interface Science*. 2012;383:148-54.
- [35] Sau GS, Bianco F, Lanchi M, Liberatore R, Mazzocchia CV, Spadoni A, et al. Cu–Zn–Al based catalysts for low temperature bioethanol steam reforming by solar energy. *International Journal of Hydrogen Energy*. 2010;35:7280-7.
- [36] Guil-López R, Navarro RM, Peña MA, Fierro JLG. Hydrogen production by oxidative ethanol reforming on Co, Ni and Cu ex-hydrotalcite catalysts. *International Journal of Hydrogen Energy*. 2011;36:1512-23.
- [37] Gómez JM, Romero MD, Callejo V. Heterogeneous basic catalysis for upgrading of biofuels. *Catalysis Today*. 2013;218–219:143-7.
- [38] García Romero E, Suárez Barrios M. Sobre la Composición Química de Sepiolita y Palygorskita. *Sociedad española de mineralogía*. 2008;9:111-2.
- [39] Gibbons W, Moreno T. *The Geology of Spain*. Geological Society of London 2002.
- [40] Degirmenbasi N, Boz N, Kalyon DM. Biofuel production via transesterification using sepiolite-supported alkaline catalysts. *Applied Catalysis B: Environmental*. 2014;150–151:147-56.
- [41] Eren B, Aydin R, Eren E. Catalysis and reaction mechanisms of N-formylation of amines using Fe(III)-exchanged sepiolite. *Chem Pap*. 2014;68:584-90.

- [42] Liu S, Chen M, Chu L, Yang Z, Zhu C, Wang J, et al. Catalytic steam reforming of bio-oil aqueous fraction for hydrogen production over Ni–Mo supported on modified sepiolite catalysts. *International Journal of Hydrogen Energy*. 2013;38:3948-55.
- [43] Sayas S, Chica A. Furfural steam reforming over Ni-based catalysts. Influence of Ni incorporation method. *International Journal of Hydrogen Energy*. 2014;39:5234-41.
- [44] AGUILAR DIEZ E, ALVAREZ BERENGUER A, LIMPO OROZCO FJ, MOYA CORRAL J, PECHARROMAN GARCIA C, SANTAREN ROME J. PROCEDIMIENTO PARA PREPARAR NANOPARTÍCULAS METÁLICAS, Y MATERIALES OBTENIDOS POR EL PROCEDIMIENTO. WO2005035124 (A1). 2005.
- [45] D. A. Skoog FJH, T. A. Nieman. *Principios de análisis instrumental* 2001.
- [46] Brunauer S, Emmett PH, Teller E. Adsorption of Gases in Multimolecular Layers. *Journal of the American Chemical Society*. 1938;60:309-19.
- [47] P. Scherrer NvdGdWzG. Bestimmung der Größe und der inneren Struktur von Kolloidteilchen mittels Röntgenstrahlen. *Mathematisch-Physikalische Klasse*. 1918;2:98-100.
- [48] Jones RD, Bartholomew CH. Improved flow technique for measurement of hydrogen chemisorption on metal catalysts. *Applied Catalysis*. 1988;39:77-88.
- [49] Reuel RC, Bartholomew CH. The stoichiometries of H₂ and CO adsorptions on cobalt: Effects of support and preparation. *Journal of Catalysis*. 1984;85:63-77.



ARTÍCULOS



3. ARTÍCULO 1-REVA

Effective and stable bioethanol steam reforming catalyst based on Ni and Co supported on all-silica delaminated ITQ-2 zeolite.

A. Chica, S. Sayas

Instituto de Tecnología Química (UPV-CSIC), Universitat Politècnica de València, Consejo Superior de Investigaciones Científicas, Avenida de los naranjos s/n, Valencia 46022, Spain.

Contenido

Datos de interés.....	107
Índices de calidad.....	107
ABSTRACT.....	109
3.1. INTRODUCTION.....	109
3.2. EXPERIMENTAL.....	112
3.2.1. Preparation of catalysts.....	112
3.2.2. Characterization techniques.....	112
3.2.3. Catalytic study.....	113
3.3. RESULTS AND DISCUSSION.....	114
3.3.1. Characterization.....	114
3.3.2. Catalytic activity.....	117
3.4. CONCLUSIONS.....	121
ACKNOWLEDGMENTS.....	121
REFERENCES.....	122

Datos de interés.

- ✓ **Título:** Effective and stable bioethanol steam reforming catalyst based on Ni and Co supported on all-silica delaminated ITQ-2 zeolite.
- ✓ **Fecha de aceptación:** 31 Enero de 2009.
- ✓ **Autores:** Antonio Chica, Salvador Sayas
Instituto de Tecnología Química (UPV-CSIC), Universitat Politècnica de València, Consejo Superior de Investigaciones Científicas, Avenida de los naranjos s/n, Valencia 46022, Spain.
- ✓ **Revista:** Catalysis Today.
- ✓ **Páginas:** 37-43
- ✓ **Cuartil (año de publicación, 2009):** Q1
- ✓ **JIF (año de publicación, 2009):** 3,526
- ✓ **URL:** <http://dx.doi.org/10.1016/j.cattod.2008.12.024>.

Índices de calidad.

El artículo se publicó en una revista científica de ámbito internacional en el área de la química y la catálisis química. Ocupaba la **posición 6 de 47 (15 de 50 en 2017)** en el campo de la catálisis, (**Q1**) con un **factor de impacto de 3,526** en el año en que fue publicado, **2009 (4,636 en 2017)**. El artículo ha sido **citado en 35 ocasiones** según *Scopus*.



Contents lists available at ScienceDirect

Catalysis Today

journal homepage: www.elsevier.com/locate/cattod



Effective and stable bioethanol steam reforming catalyst based on Ni and Co supported on all-silica delaminated ITQ-2 zeolite

Antonio Chica*, Salvador Sayas

Instituto de Tecnología Química, UPV-CSIC, Avda. de los Naranjos s/n, 46102 Valencia, Spain

ARTICLE INFO

Article history:

Available online 31 January 2009

Keywords:

Bioethanol
Steam reforming
Nickel
Cobalt
ITQ-2
SiO₂

ABSTRACT

Catalysts based on Ni and Co supported on pure-silica ITQ-2 delaminated zeolite have been prepared and tested in the bioethanol steam reforming. Ni/ITQ-2 zeolite was found the most active material while ITQ-2 zeolite containing Co exhibited the highest hydrogen selectivity and the lowest CO selectivity. Deposition of coke occurs in both materials; however, deactivation was not detected during the experimentation time (72 h). The particular structure and physico-chemical characteristics of the ITQ-2 zeolite as support [absence of acid sites, high external surface area ($>800 \text{ m}^2 \text{ g}^{-1}$)] could account for the high activity, selectivity and stability detected.

© 2009 Elsevier B.V. All rights reserved.

1. Introduction

The scarcity of fossil fuels, the rising of their price and the world contamination problems associated with them make it necessary to develop renewable and cleaned energy alternatives independent of fossil fuels. Among alternative fuels, hydrogen could be a viable option because it exhibits the greatest heating value (39.4 kWh/kg) of all chemical fuels. Its combustion to heat or power is simple and clean. When combusted with oxygen hydrogen forms water and no pollutants are emitted. Unfortunately, it is not freely available in nature and it must be produced by some means.

About 95% of the hydrogen we use today comes from reforming of natural gas. But to realize the full benefits of a hydrogen economy-sustainability, increased energy security, diverse energy supply and reduced air pollution, hydrogen must be produced cleanly and efficiently from available renewable resources. Hydrogen can be produced from biomass, a removable and CO₂-neutral energy source with respect to the green house effect [1–3]. Because biomass consumes atmospheric carbon dioxide (CO₂) during growth, it can have a small net CO₂ impact compared with fossil fuels.

Reforming of renewable biomass feedstocks [4], such as bioethanol, has become an important and active research area in view of hydrogen production. In comparison with other fuels, bioethanol presents a series of advantages, since it is easier to

store, handle and transport in a safe way due to its lower toxicity and volatility. In addition, from the environmental point of view, bioethanol presents important advantages since it is metal-free and does not release pollutant gases (SO_x, NO_x and others).

The ethanol obtained from biomass fermentation, also called bioethanol, is an aqueous solution containing ethanol in the ranges from 10% to 18% [5]. The presence of this amount of water represents an important advantage from the point of view of the steam reforming process because the water necessary to carry out the reaction is already contained in the raw bioethanol. Thus, it will not be required to carry out additional distillation steps that means, from the industrial standpoint, a substantial economic and energetic saving.

Although bioethanol seems to be a promising fuel to produce hydrogen, the amount of published studies on the reforming of ethanol is lower than that on hydrocarbons or methanol. Several reviews about the development of catalysts applied to ethanol steam reforming have been published lately [6–9]. Catalytic materials such as metallic oxides (ZnO, V₂O₅, Al₂O₃, TiO₂, La₂O₃, CeO₂, SmO₃) [10–12], supported metals (Co/Al₂O₃, Co/La₂O₃, Co/SiO₂, Co/MgO, Co/ZrO₂, Co-ZnO, Co/TiO₂, Co/V₂O₅, Co/CeO₂, Co/Sm₂O₃, Co/CeO₂-ZrO₂, Co/C, Ni/La₂O₃, Ni/(La₂O₃-Al₂O₃), Ni/Al₂O₃, Ni/MgO, Ni-Cu/SiO₂, Ni-Cu/Al₂O₃, Ni-Cu-K/Al₂O₃) [13–24] and precious metals supported on oxides (Rh/TiO₂, Rh/SiO₂, Rh/CeO₂, Rh/ZrO₂, Rh/Al₂O₃, Rh/MgO, Rh/Al₂O₃, Rh/CeO₂-ZrO₂, Rh-Au/CeO₂, Rh-Pt/CeO₂, Pd/CeO₂, Pt/CeO₂, Au/CeO₂, Pd/Al₂O₃, Pt-Pd/CeO₂) [25–38] are reported in these reviews.

Thermodynamic analyses have shown that a high conversion of ethanol to hydrogen is possible above 250 °C and also that the high water/ethanol molar ratio of raw bioethanol is beneficial to

* Corresponding author. Tel.: +34 963877000x78508; fax: +34 963877809.
E-mail address: achica@itqu.upv.es (A. Chica).

ABSTRACT.

Catalysts based on Ni and Co supported on pure silica ITQ-2 delaminated zeolite have been prepared and tested in the bioethanol steam reforming (ESR). Ni/ITQ-2 zeolite was found the most active material while ITQ-2 zeolite containing Co exhibited the highest hydrogen selectivity and the lowest CO selectivity. Deposition of coke occurs in both materials; however, deactivation was not detected during the experimentation time (72 h). The particular structure and physico-chemical characteristics of the ITQ-2 zeolite as support [absence of acid sites, high external surface area ($>800 \text{ m}^2\text{g}^{-1}$)] could account for the high activity, selectivity and stability detected.

3.1. INTRODUCTION.

The scarcity of fossil fuels, the rising of their price and the world contamination problems associated with them make necessary to develop renewable and cleaned energy alternatives independent of fossil fuels. Among alternative fuels, hydrogen could be a viable option because exhibits the greatest heating value (39,4 kWh/kg) of all chemical fuels. Its combustion to heat or power is simple and clean. When combusted with oxygen, hydrogen forms water and no pollutants are emitted. Unfortunately, it is not a freely available in nature and it must be produced by some means.

About 95% of the hydrogen we use today comes from reforming of natural gas. However, to realize the full benefits of a hydrogen economy-sustainability, increased energy security, diverse energy supply and reduced air pollution, hydrogen must be produced cleanly and efficiently from available renewable resources. Hydrogen can be produced from biomass, a removable and CO_2 -neutral energy source with respect to the greenhouse effect [1-3]. Because biomass consumes atmospheric carbon dioxide (CO_2) during growth, it can have a small net CO_2 impact compared with fossil fuels.

Reforming of renewable biomass feedstocks [4], such as bioethanol, has become an important and active research area in view of hydrogen production. In comparison with other fuels, bio-ethanol presents a series of advantages, since it is easier to store, handle and transport in a safe way due to its lower toxicity and volatility. In addition, from the environmental point of view, bioethanol presents important advantages since it is metal-free and does not release pollutant gases (SO_x , NO_x and others).

The ethanol obtained from biomass fermentation, also called bioethanol, is an aqueous solution containing ethanol in the ranges from 10% to 18% [5]. The presence of this amount of water represents an important advantage from the point of view of the steam reforming process because the water necessary to carry out the reaction is already contained in the own raw bioethanol. Thus, it will not be required to carry out additional distillation steps that means, from the industrial standpoint, a substantial economic and energetic saving.

Although bioethanol seems to be a promising fuel to produce hydrogen, the amount of published studies on the reforming of ethanol is lower than that on hydrocarbons or methanol. Several reviews about the development of catalysts applied to ethanol steam reforming have been published lately [6-9]. Catalytic materials such as metallic oxides (ZnO , MgO , V_2O_5 , Al_2O_3 , TiO_2 , La_2O_3 , CeO_2 , SmO_3) [10-12], supported metals ($\text{Co}/\text{Al}_2\text{O}_3$, $\text{Co}/\text{La}_2\text{O}_3$, Co/SiO_2 , Co/MgO , Co/ZrO_2 , Co-ZnO , Co/TiO_2 , $\text{Co}/\text{V}_2\text{O}_5$, Co/CeO_2 , $\text{Co}/\text{Sm}_2\text{O}_3$, $\text{Co}/\text{CeO}_2\text{-ZrO}_2$, Co/C , $\text{Ni}/\text{La}_2\text{O}_3$, $\text{Ni}/(\text{La}_2\text{O}_3\text{-Al}_2\text{O}_3)$, $\text{Ni}/\text{Al}_2\text{O}_3$, Ni/MgO , $\text{Ni-Cu}/\text{SiO}_2$, $\text{Ni-Cu}/\text{Al}_2\text{O}_3$, $\text{Ni-Cu-K}/\text{Al}_2\text{O}_3$) [13-24] and precious metals supported on oxides (Rh/TiO_2 , Rh/SiO_2 , Rh/CeO_2 , Rh/ZrO_2 , $\text{Rh}/\text{Al}_2\text{O}_3$, Rh/MgO , $\text{Rh}/\text{Al}_2\text{O}_3$, $\text{Rh}/\text{CeO}_2\text{-ZrO}_2$, $\text{Rh-Au}/\text{CeO}_2$, $\text{Rh-Pt}/\text{CeO}_2$, Pd/CeO_2 , Pt/CeO_2 , Au/CeO_2 , $\text{Pd}/\text{Al}_2\text{O}_3$, $\text{Pt-Pd}/\text{CeO}_2$) [13, 25-37] are reported in these reviews.

Thermodynamic analyses have shown that a high conversion of ethanol to hydrogen is possible above 250°C and also that the high water/ethanol molar ratio of raw bioethanol is beneficial to increase hydrogen yield and to decrease the formation of by-products such as methane and carbon monoxide, and carbon deposition. **Table 3.1.1.1** show a summary of the possible reaction pathways follows by the ethanol during its catalytic steam reforming. The extension in which each reaction takes place over the catalyst will depend on nature of metal, type of precursor, preparation method, type of support, presence of additives, and operating conditions.

Table 3.1.1.1: Some of the reactions that occur during the steam reforming of bioethanol.

Reaction	Equation
Reforming with excess of water	$\text{CH}_3\text{CH}_2\text{OH} + 3\text{H}_2\text{O} \longrightarrow 2\text{CO}_2 + 6\text{H}_2$
Reforming with deficit of water	$\text{CH}_3\text{CH}_2\text{OH} + \text{H}_2\text{O} \longrightarrow 2\text{CO} + 4\text{H}_2$
	$\text{CH}_3\text{CH}_2\text{OH} + 2\text{H}_2 \longrightarrow 2\text{CH}_4 + \text{H}_2\text{O}$
Dehydrogenation	$\text{CH}_3\text{CH}_2\text{OH} \longrightarrow \text{C}_2\text{H}_4\text{O} + \text{H}_2$
Acetaldehyde decomposition	$\text{C}_2\text{H}_4\text{O} \longrightarrow \text{CH}_4 + \text{CO}$
Acetaldehyde reforming	$\text{C}_2\text{H}_4\text{O} + \text{H}_2\text{O} \longrightarrow 3\text{H}_2 + 2\text{CO}$
Dehydration	$\text{CH}_3\text{CH}_2\text{OH} \longrightarrow \text{C}_2\text{H}_4 + \text{H}_2\text{O}$
Coke formation	$\text{C}_2\text{H}_4 \longrightarrow \text{polymeric deposits (coke)}$
Decomposition	$\text{CH}_3\text{CH}_2\text{OH} \longrightarrow \text{CO} + \text{CH}_4 + \text{H}_2$
	$2\text{CH}_3\text{CH}_2\text{OH} \longrightarrow \text{C}_3\text{H}_6\text{O} + \text{CO} + 3\text{H}_2$
	$\text{CH}_3\text{CH}_2\text{OH} \longrightarrow 0,5\text{CO}_2 + 1,5\text{CH}_4$
Methanation	$\text{CO} + 3\text{H}_2 \longrightarrow \text{CH}_4 + \text{H}_2\text{O}$
	$\text{CO}_2 + 4\text{H}_2 \longrightarrow \text{CH}_4 + 2\text{H}_2\text{O}$
Decomposition of methane	$\text{CH}_4 \longrightarrow 2\text{H}_2 + \text{C}$
Boudouard reaction	$2\text{CO} \longrightarrow \text{CO}_2 + \text{C}$
Water gas shift reaction	$\text{CO} + \text{H}_2\text{O} \longrightarrow \text{CO}_2 + \text{H}_2$

Despite the enormous efforts that are being undertaken in the development of efficient catalysts for the steam reforming of ethanol, there are still major constraints affecting the proper functioning of the catalyst and the generation of "clean" hydrogen that can be used directly in fuel cells. Ethanol reforming process, beside formation of H_2 , produced high levels of CO , which is a strong poison for the hydrogen oxidation reaction taking place on the anode of fuel cell. Even with more advanced anode catalysts, the system cannot accept more than 100 ppm for efficient operation [38]. In addition, others undesired products as CH_4 are produced. For that reason, a high-quality ethanol steam reforming catalyst should work at low temperatures in order to promote the WGS reaction, which consumes CO to produce hydrogen. Methanation reaction should also be inhibited since it consumes hydrogen. Coke formation and metal sintering are also a serious obstacle for the stable operation of the steam reforming catalysts. As it can be seen in **Table 3.1.1.1** the formation of coke is related to the formation of ethylene and its subsequent polymerization. Therefore, the reforming catalysts should avoid the dehydration of ethanol and subsequent formation of ethylene [8]. In case that the formation of the ethylene could not be avoided the reforming catalysts should be able to reform it efficiently.

Activity of the steam reforming catalyst can be increased achieving a good dispersion of metallic sites on the support while coke formation could decrease using non acidic supports that would avoid the ethanol dehydration reaction. Thus, it is clear that support plays an important role in steam reforming activity since it can help to improve the dispersion of metal catalyst enhancing the metal catalyst activity via metal-support interactions [39] and avoiding the metal sinterization. Recently, a new zeolitic materials, ITQ-2, has been synthesized in our laboratories [40]. The delaminated zeolite consists of thin sheets 2.5 nm in height presenting a hexagonal array of “cups” (0.7×0.7 nm) that penetrate into the sheet from both sides connected by a double 6-member ring (MR) window (**Figure 3.1.1.1**). The singular structure of this delaminated zeolite, and particularly the very high and well-defined external surface area, makes these materials very attractive to be used as supports for dispersing active metal phases. In this sense, NiMo, Pt, and Co catalysts supported on (Al)-ITQ-2 and all-silica were applied for hydrocracking of vacuum gas oil, hydrogenation of aromatics compounds and Fischer-Tropsch reaction, respectively, with promising results [41, 42]. For that reason, in this work we have studied the possibilities of using pure silica (non-acidic) delaminated ITQ-2 zeolite as support for preparing Ni and Co-based steam reforming catalysts.

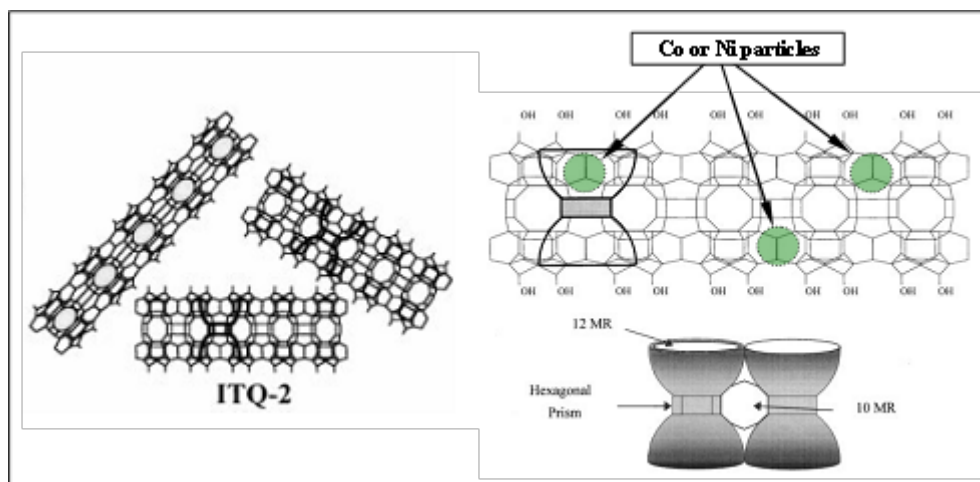


Figure 3.1.1.1: Schematic representation of the ITQ-2 structure.

3.2. EXPERIMENTAL.

3.2.1. Preparation of catalysts.

Pure silica ITQ-2 zeolite was obtained by swelling the layered MWW zeolite precursor in cetyltrimethylammonium bromide (CTABr) as described in [39, 43]. Typically, 27 g of precursor is mixed with 105 g of an aqueous solution of CTABr (29 wt %) and 33 g of an aqueous solution of tetrapropylammoniumhydroxide (TPAOH, 40 wt %), and the resulting solution is refluxed for 16 h at 353 K. The layers are forced apart by placing the slurry in an ultrasound bath (50 W, 40 kHz) for 1 h. Separation of the solids is done by acidification of the medium with concentrated hydrochloric acid (HCl, 37%) until the pH is below 2, followed by centrifugation. Calcination of the material at 813 K yields all-silica ITQ-2 zeolite.

For comparison purposes a commercial amorphous SiO_2 (Fluka, silica gel 100) was also used as Co and Ni support.

Incorporation of Co and Ni was accomplished by incipient wetness impregnation with an aqueous solution containing the required amount of $\text{Co}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ (Aldrich, 98%) and $\text{Ni}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ (Fluka, 98.5%) to achieve a nominal concentration of 20 wt% of metal in the final catalysts. The solid was further dried at room temperature for 16 h. Finally, Co/ITQ-2, Ni/ITQ-2, Co/ SiO_2 , and Ni/ SiO_2 catalysts were calcined in muffle oven at 873 K for 3 h.

3.2.2. Characterization techniques.

The cobalt and nickel content in the calcined samples was determined by atomic absorption spectrophotometry (AAS) in a Varian Spectra A-10 Plus apparatus.

Textural properties of the ITQ-2 and SiO_2 pattern and Co and Ni-containing samples were obtained from the nitrogen adsorption isotherms determined at 77 K in a Micromeritics ASAP 2000 equipment. Surface areas were calculated by the BET method and the pore-size distributions were obtained using the BJH formalism. Prior to the adsorption measurements the samples were outgassed at 473 K for 24 h.

X-ray diffraction was used to identify the nature of the crystalline cobalt and nickel oxide phases. XRD patterns were obtained at room temperature in a Philips X'pert diffractometer using monochromatized $\text{CuK}\alpha$ radiation.

The reduction behaviour of the supported oxidized cobalt and nickel phases was studied by temperature-programmed reduction in Micromeritics Autochem 2910 equipment. About 50 mg of the calcined catalyst was initially flushed with $30 \text{ cm}^3/\text{min}$ of Ar at room temperature for 30 min and then a mixture of 10 vol% of H_2 in Ar was passed through the catalyst at a total flow rate of $50 \text{ cm}^3/\text{min}$ while the temperature is increased up to 1173 K at a heating rate of 10 K/min. The H_2 consumption rate was monitored in a thermal conductivity detector (TCD) previously calibrated using the reduction of CuO as reference. The degree of reduction was determined from TPR experiments comparing the total amount of hydrogen consumed by each catalyst and the amount of hydrogen theoretically necessary to complete the reduction of Co_3O_4 and NiO oxide species present in the catalyst.

The metallic particle size was estimated from H₂ adsorption using the double isotherm method on Quantachrome Autosorb-1 equipment. Prior to adsorption, the samples were reduced in situ in flowing hydrogen at the same reduction temperature applied before catalysis. After reduction, the samples were degassed at 1333 10⁻³ Pa for 2 h at the reduction temperature, and the temperature lowered to 313 K. Then, pure H₂ was admitted and the first adsorption isotherm was measured. After evacuation at 313 K, the second isotherm was measured. The amount of chemisorbed hydrogen was then obtained by subtracting the two isotherms. The average Ni and Co particle sizes were estimated from the metal's surface area assuming a spherical geometry.

The amount of carbon deposited in the catalysts after steam reforming reaction was determined by elemental analysis using a Carlo Erba 1106 analyzer.

3.2.3. Catalytic study.

Steam reforming experiments were carried out in a continuous fixed bed reactor at atmospheric pressure, H₂O/EtOH molar ratio of 13, GHSV 4700 h⁻¹ and a range of temperatures between 573 K and 873 K. Before reaction the catalysts were reduced "in situ" in flow of H₂ (1.67 cm³ s⁻¹) at 873 K for 2 hours.

In a typical catalytic test the reactor was loaded with 0.15 g of catalyst (grain-size: 0.25-0.42 mm), diluted with 3 g of carborundum (SiC) (grain-size: 0.60-0.80 mm), The water/ethanol mixture was fed from a pressurized container using a liquid flow controller (Bronkhorst), and vaporized at 473 K into a stream of nitrogen. The total gas flow was 2 cm³ s⁻¹ (83.7 vol% N₂).

The analysis of the compounds of reaction was carried out on-line using a gas chromatograph (Varian 3800) equipped with two columns (TRB-5, L = 30m, DI = 0.25 mm; CarboSieve SII, L = 3m, DI = 2.1 mm) and two detectors, a thermal conductivity (TCD) and flame ionization (FID).

The bioethanol conversion and selectivity to the different reaction products were determined according to the equations (1) and (2), where (F_{EtOH})₀ is the flow of ethanol fed to the reactor (mol s⁻¹), (F_{EtOH})_f the flow of ethanol that comes from the reactor and F_j the flow of product j that comes from the reactor. Selectivity values were calculated as the molar percentage of the products obtained, excluding water.

$$X(\%, \text{mol}) = \frac{(F_{\text{EtOH}})_0 - (F_{\text{EtOH}})_f}{(F_{\text{EtOH}})_0} \cdot 100 \quad (1)$$

$$S(\%, \text{mol}) = \frac{F_j}{(\sum F_j)_{\text{products}}} \cdot 100 \quad (2)$$

3.3. RESULTS AND DISCUSSION.

3.3.1. Characterization.

X-ray diffraction patterns of calcined ITQ-2 are shown in **Figure 3.3.1.1**. As it can be seen, calcined ITQ-2 sample does not show the 0 0 *l* peaks with the 2.5-nm periodicity typical of the MWW topology, indicating a reduction of long-range order along the *c* axis. These structural changes are in agreement with the proposed structure (**Figure 3.3.1.1**) in which the ITQ-2 material is mostly formed by single layers of the corresponding lamellar precursors.

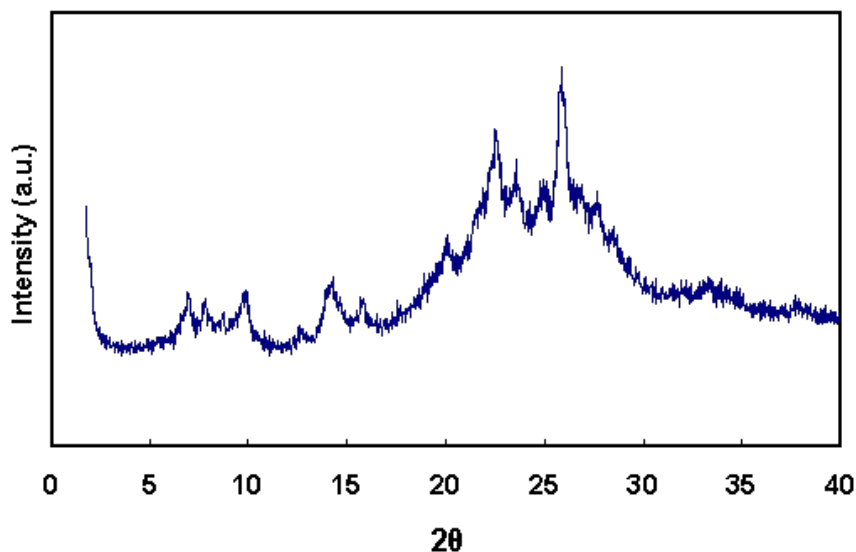


Figure 3.3.1.1: X-ray diffraction pattern of calcined ITQ-2 zeolite

The textural properties of the ITQ-2 and SiO₂ pattern derived from the N₂ adsorption isotherms are summarized in **Table 3.3.1.1**. As observed, ITQ-2 presents a high BET surface area (835 m²/g) and total pore volume (0,77 cm³ g⁻¹). Textural properties of the Co and Ni-containing catalysts are also given in **Table 3.3.1.1**. A reduction of surface area and pore volume is noted for all samples after incorporation of cobalt and nickel (20 wt. % Co and Ni). This loss of area can be explained if we assuming that cobalt and nickel in calcined samples are present in the form of Co₃O₄ and NiO, respectively, and that these phases do not contribute to the surface area. Thus, the incorporation of high level of cobalt and nickel (20 wt. %) would lead to a dilution effect, which could explain the surface area reduction detected. Pore volume of the samples containing cobalt and nickel is also lower than in pattern materials. This indicates that a partial plugging of the support pores has also occurred after Co and Ni incorporation.

The X-ray diffractograms (not shown) of the oxidized Co samples (Co/ITQ-2 and Co/SiO₂) exhibit the reflections at 2θ of about 31.3°, 36.9°, 45.0°, 59.4°, and 65.4° characteristic of the spinel Co₃O₄ phase, as it is usually observed for siliceous materials impregnated with cobalt nitrate precursor [44-46]. For Ni-containing materials (Ni/ITQ-2 and Ni/SiO₂) appear three reflexion at 2θ of about 37.5°, 44.7°, and

63° characteristic of the NiO cubic phase, as it is also usually observed for the siliceous material impregnated with nickel nitrate precursor [45, 46].

For comparison purposes, it has been calculated the average diameters of the Co₃O₄ and NiO crystallites estimated from XRD patterns using the Scherrer equation [47], **Table 3.3.1.1**. Particle size of Co₃O₄ and NiO supported on ITQ-2 material are found to be smaller than that supported on SiO₂.

Table 3.3.1.1: Metal content and textural properties of ITQ-2 and SiO₂ supports and metal-containing catalysts determined by nitrogen adsorption.

Catalyst	Metal content (Ni or Co, wt.%)	Surface area (BET) m ² /g	Pore volume (BJH) cm ³ /g	Oxide particle size (XRD) (nm)	Metal particle size (H ₂ -Chemisorption) (nm)
ITQ-2		835	0.77		
SiO ₂		390	0.78		
Co/ITQ-2	20.1	507	0.54	15.9	9.6
Ni/ITQ-2	19.5	517	0.53	19.6	11.8
Co/SiO ₂	19.8	258	0.54	21.3	17.1
Ni/SiO ₂	20.1	245	0.55	29.8	24.3

The reduction behaviour of the supported cobalt and nickel oxide particles in the catalyst has been studied by temperature-programmed reduction (TPR). The corresponding reduction curves are shown in **Figure 3.3.1.2**. As observed, Co/ITQ-2 and Co/SiO₂ present two main reduction features with maxima at about 550 K and 590 K, which correspond to the two-step reduction process in which Co₃O₄ is first reduced to CoO and then CoO is reduced to Co⁰, as reported by different authors [46, 48-50]. For Co/ITQ-2 sample the area of the second reduction peak (mean in a.u., **Table 3.3.1.2**) is larger than that for the Co/SiO₂. Additional broad diffuse hydrogen consumption between 680 K and 1050 K has been also observed for Co/ITQ-2 sample suggesting the existence of several cobalt species reducing at approximately the same temperature, which can be ascribed to the reduction of cobalt silicates probably formed by reaction of highly dispersed CoO with the silica support during the reduction process [46, 51, 52].

Table 3.3.1.2: TPR temperatures, peak areas and degree of reduction.

Catalyst	Temperate, K		Area (a.u)		Degree of reduction (%)
	Peak 1	Peak 2	Peak 1	Peak 2	
Co/ITQ-2	550	590	106	180	77.8
Ni/ITQ-2	600	680	120	60	87.9
Co/SiO ₂	545	595	130	195	99.6
Ni/SiO ₂	590	670	125	45	99.1

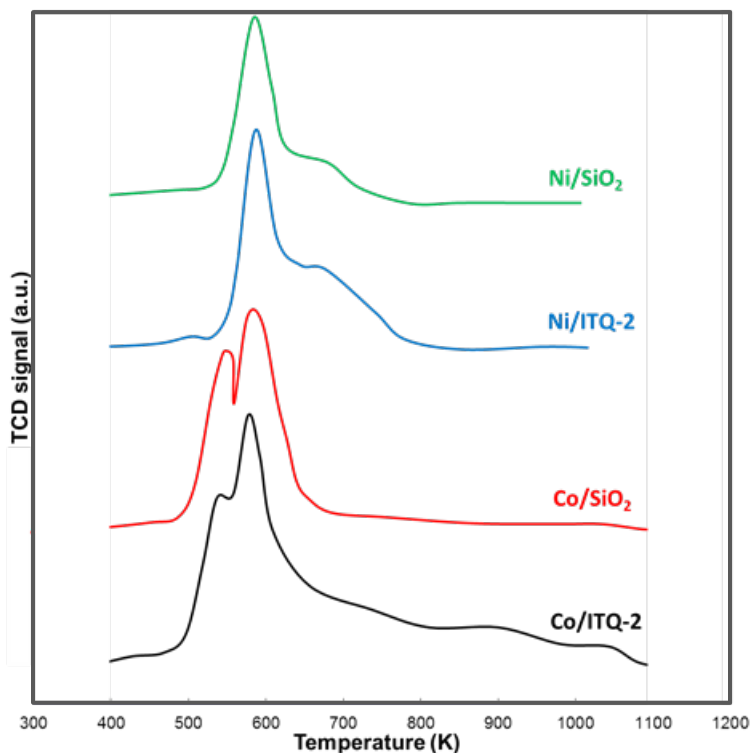


Figure 3.3.1.2: TPR profiles of Co- and Ni-supported catalysts.

The TPR profile for the Ni-containing catalysts also presents two reduction peaks around 600 K, due to the reduction of Ni^{2+} [51, 52], and around 680 K, which can be attributed to the formation of nickel silicate-type compounds owing to a strong Ni-support interaction [53]. The area of second reduction peak is also larger on Ni/ITQ-2 sample than that on Ni/SiO₂.

The reduction temperature and the peak width are indications of the degree of reduction and the level of interaction between different species, respectively. High reduction temperature indicates difficulty in reduction whereas broad peaks indicate a high degree of interaction between the species and the support [54]. **Table 3.3.1.2** shows the reduction temperature and degree of reduction for cobalt and nickel supported on ITQ-2 and SiO₂. TPR results seem to indicate that cobalt and nickel oxides exhibit higher interaction with ITQ-2 support. In the case of Co/ITQ-2 the broad peak detected at higher temperatures (900-1050 K) suggests that a part of the cobalt species strongly interact with support resulting difficult their reduction. Taking into a count that the catalysts are reduced at 873 K before reaction it is possible that a part of the cobalt species in the ITQ-2 support remain in their oxidized, thus, they could not participate in the bioethanol steam reforming. The low particle-size determined by DRX for the cobalt oxide species supported on ITQ-2 material could also explain the high reduction temperature displayed by part of the supported cobalt.

3.3.2. Catalytic activity.

Figure 3.3.1.3 shows the bioethanol conversion as function of the reaction temperature. ITQ-2 samples containing Co and Ni exhibited higher bioethanol steam reforming activity than SiO₂ catalytic materials. On the other hand, Ni-based catalysts are more active at all temperature levels than their corresponding Co-based materials.

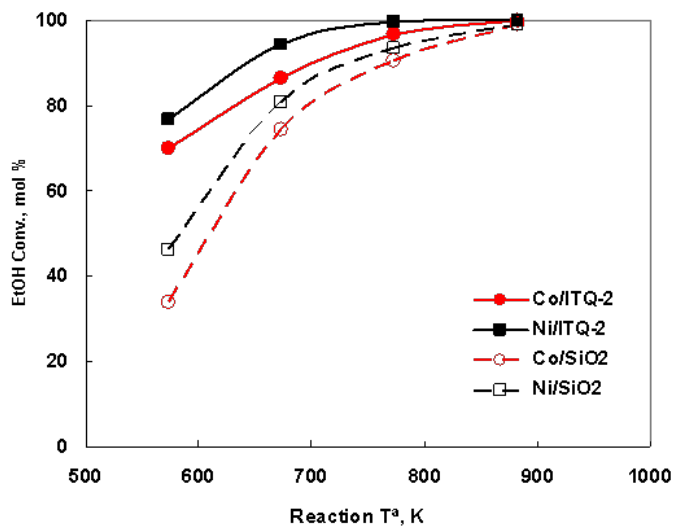


Figure 3.3.2.1: Conversion of bioethanol versus reaction temperature. Reaction conditions: H₂O/bioEtOH=13, GHSV= 4700 h⁻¹ and atmospheric pressure.

Catalytic activity of the cobalt and nickel supported catalysts was also compared at 573 K, H₂O/EtOH of 13, GHSV of 4700 h⁻¹ and atmospheric pressure. The activity corresponding to the pseudo-stationary state (3-8 h on stream) are shown in **Table 3.3.2.1**. As it is observed ITQ-2 samples display the highest conversion levels. The global reaction rate determined as gram of bioethanol converted per gram of catalyst and per second is also presented in **Table 3.3.2.1**. Co/ITQ-2 and Ni/ITQ-2 show a reaction rate 2 times higher than that in Co/SiO₂ and Ni/SiO₂. The higher activity of the ITQ-2 samples can be attributed to the small Co and Ni particle size (see Table 2), resulting in a greater density of active surface metal size where the reforming of bioethanol can be carried out.

TOF has also been calculated as the moles of bioethanol converted per mol of reduced metal and per second. Mol of reduced metal was determined using the degree of reduction calculated for each catalyst (see **Table 3.3.2.1**). Turnover frequencies are quite different for ITQ-2 and SiO₂ support. The larger cobalt and nickel particle size determined by H₂-chemisorption (see **Table 3.3.2.1**) could explain the lower TOF of SiO₂ catalyst since in larges metal particle size not all the active metal sites would be accessible for reaction. The lower Co and Ni metallic particle size detected for ITQ-2 support could be explained considering the particular structure of ITQ-2 zeolite formed by hexagonal array of “cups” (0.7×0.7 nm, see. Figure 1), which would provide an excellent position for the stabilization of the Ni

or Co metal particles improving their dispersion, decreasing the metal particle size and avoiding their sinterization during reduction and reaction steps.

Table 3.3.2.1: Catalytic results for the bioethanol steam reforming on Co- and Ni-supported materials. Reaction conditions: $T_a = 573$ K, $H_2O/bioEtOH = 13$, $GHSV = 4700$ h⁻¹ and atmospheric pressure.

Catalyst	EtOH Conv., mol%	Reaction Rate ^a (10 ⁻² s ⁻¹) 10 ⁻²	TOF ^b (10 ⁻² s ⁻¹) 10 ⁻²
Co/ITQ-2	70.0	1.5	13.5
Ni/ITQ-2	76.8	1.6	12.1
Co/SiO ₂	33.8	0.7	4.7
Ni/SiO ₂	46.2	0.8	6.2

^aCalculated as gram of bioethanol converted per gram of catalysts and per second.

^bCalculated as mol of bioethanol converted per mol of reduced metal and per second. Mol of reduced metal was determined considering the degree of reduction: mol reduced metal = (total moles of metal · degree of reduction)/100.

The products distribution obtained at four reaction temperatures (573, 673, 773 and 873 K) is shown in **Figure 3.3.2.2**. The main observed products are H₂, CO₂, CH₄ and CO, but acetaldehyde, and ethane have also been detected at low reaction temperatures. As it is observed in **Figure 3.3.2.2** acetaldehyde are produced at low reaction temperatures in all the samples. The amount of produced acetaldehyde was larger in the samples using SiO₂ as support. On these catalysts were also detected traces of acetone. Above 773 K H₂, CO₂, CO and CH₄ are practically the only products and at 873 K these products approach equilibrium. At high temperature it can also see that Co/ITQ-2 exhibits the lowest CO selectivity, **Figure 3.3.2.2**.

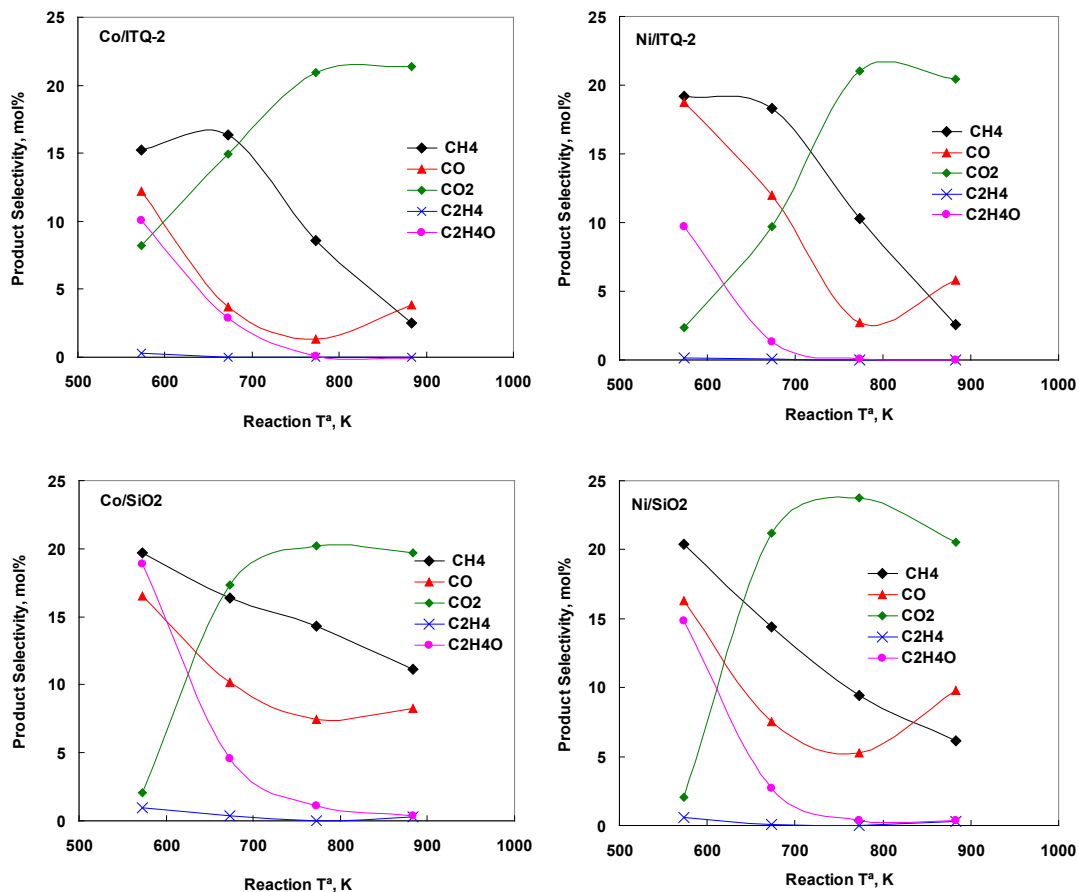


Figure 3.3.2.2: Distribution of reaction products versus reaction temperature obtained in the steam reforming of bioethanol over Co- and Ni-supported on ITQ-2 and SiO₂. Reaction conditions: H₂O/bioEtOH=13, GHSV= 4700 h⁻¹ and atmospheric pressure

The hydrogen selectivity and catalyst stability are the main parameters to be taken into account for practical use of the catalyst. The hydrogen selectivity with reaction temperature is shown in **Figure 3.3.2.3**. The highest hydrogen yields are achieved at the higher temperatures for all the catalysts being the Co/ITQ-2 the most selective to hydrogen.

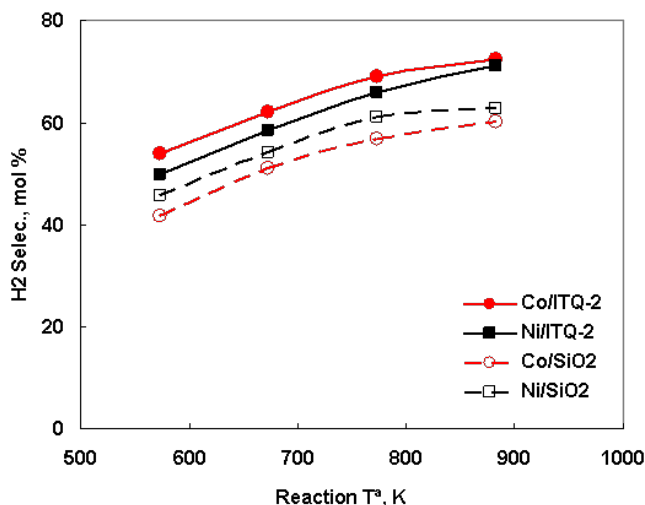


Figure 3.3.2.3: Hydrogen selectivity versus reaction temperature obtained in the steam reforming of bioethanol over Co- and Ni-supported ITQ-2 and SiO₂. Reaction conditions: H₂O/bioEtOH=13, GHSV= 4700 h⁻¹ and atmospheric pressure.

Stability of these catalysts was also tested. It is well known that the stability of a steam reforming catalyst is strongly related to coke deposition and metal sintering. **Table 3.3.2.2** shows the conversion of bioethanol after 72 hour of reaction time for each catalyst at 673 K. As it can be seen deactivation was only detected for SiO₂ catalysts. However, elemental analysis of the catalysts after reaction shows the presence of coke in all the catalysts. Percentage of carbon is slightly larger for SiO₂ samples (see Table 5). This amount of carbon cannot explain the stronger deactivation exhibited by the SiO₂ materials. Together to the coke deposition it is possible that others effects as metal sinterization account to the strong deactivation detected. In the case of ITQ-2 catalysts the high stability exhibited can be attributed firstly, to the absence of acid sites in the pure silica ITQ-2 zeolite that can help to decrease the dehydration reaction that lead to the formation of ethylene and subsequent formation of coke. Secondly to their high external surface, which can provide a large surface for coke deposition and help to slow down the deactivation effects, and thirdly to the especial structure of ITQ-2 zeolite formed by hexagonal array of “cups” (0.7×0.7 nm, see.), which can supply an excellent position for the stabilization of the Ni or Co metal particles improving their dispersion and preventing their agglomeration during the reduction and reaction stages.

Table 3.3.2.2: Catalytic activity of Co and Ni materials after 72 hours of reaction time. Carbon content in the final catalyst is also showed in this table. Reaction conditions: $\text{H}_2\text{O}/\text{bioEtOH}=13$, $\text{GHSV}= 4700 \text{ h}^{-1}$, atmospheric pressure and 673 K.

Catalyst	EtOH Conv., mol% (3h)	EtOH Conv., mol% (72h)	Carbon content (wt.%)
Co/ITQ-2	86.6	84.7	3.8
Ni/ITQ-2	94.3	93.6	3.1
Co/SiO ₂	74.4	50.2	4.7
Ni/SiO ₂	80.9	67.4	4.3

Thus, the results here presented show that using pure silica delaminated ITQ-2 zeolite as support of Co and Ni can be prepared bioethanol steam reforming catalysts with higher activity and hydrogen selectivity, per mass of metal, and significant higher stability than that catalysts based on conventional amorphous silica.

3.4. CONCLUSIONS.

A novel bioethanol steam reforming (ESR) catalyst based on Ni or Co supported on pure silica ITQ-2 zeolite has been studied. The absence of acid sites on the pure silica ITQ-2 delaminated zeolite and its especial structure have allowed to prepared catalytic materials with high activity, selectivity and stability. These materials could be a good alternative to the current commercial reforming catalysts.

ACKNOWLEDGMENTS.

Financial support by the Polytechnic University of Valencia and Spanish Council for Scientific Research (CSIC) is gratefully acknowledged.

REFERENCES.

- [1] Liguras DK, Kondarides DI, Verykios XE. Production of hydrogen for fuel cells by steam reforming of ethanol over supported noble metal catalysts. *Applied Catalysis B: Environmental*. 2003;43:345-54.
- [2] F. Brown L. A comparative study of fuels for on-board hydrogen production for fuel-cell-powered automobiles. *International Journal of Hydrogen Energy*. 2001;26:381-97.
- [3] Cavallaro S, Mondello N, Freni S. Hydrogen produced from ethanol for internal reforming molten carbonate fuel cell. *Journal of Power Sources*. 2001;102:198-204.
- [4] Ma F, Hanna MA. Biodiesel production: a review. *Bioresource Technology*. 1999;70:1-15.
- [5] Minteer S. *Alcoholic Fuels*. Taylor & Francis, Boca raton. 2006.
- [6] Vaidya PD, Rodrigues AE. Insight into steam reforming of ethanol to produce hydrogen for fuel cells. *Chemical Engineering Journal*. 2006;117:39-49.
- [7] Kolios G, Glöckler B, Gritsch A, Morillo A, Eigenberger G. Heat-Integrated Reactor Concepts for Hydrogen Production by Methane Steam Reforming. *Fuel Cells*. 2005;5:52-65.
- [8] Haryanto A, Fernando S, Murali N, Adhikari S. Current Status of Hydrogen Production Techniques by Steam Reforming of Ethanol: A Review. *Energy & Fuels*. 2005;19:2098-106.
- [9] Ni M, Leung DYC, Leung MKH. A review on reforming bio-ethanol for hydrogen production. *International Journal of Hydrogen Energy*. 2007;32:3238-47.
- [10] Deluga GA, Salge JR, Schmidt LD, Verykios XE. Renewable Hydrogen from Ethanol by Autothermal Reforming. *Science*. 2004;303:993.
- [11] Fatsikostas AN, Verykios XE. Reaction network of steam reforming of ethanol over Ni-based catalysts. *Journal of Catalysis*. 2004;225:439-52.
- [12] Llorca J, Piscina PRdl, Sales J, Homs N. Direct production of hydrogen from ethanolic aqueous solutions over oxide catalysts. *Chemical Communications*. 2001:641-2.
- [13] C. Diagne HI, A. Kiennemann. Ethanol reactions over Au-Rh/CeO₂ catalysts. Total decomposition and H₂ formation. *Journal of Vacuum Science & Technology A: Vacuum, Surfaces, and Films*. 2004;22:1652-8.
- [14] Llorca J, de la Piscina PRr, Dalmon J-A, Sales J, Homs Ns. CO-free hydrogen from steam-reforming of bioethanol over ZnO-supported cobalt catalysts: Effect of the metallic precursor. *Applied Catalysis B: Environmental*. 2003;43:355-69.
- [15] Vargas JC, Vanhaecke E, Roger AC, Kiennemann A. Hydrogen production by ethanol steam reforming. Study of cobalt-doped Ce-Zr catalysts. *Studies in Surface Science and Catalysis*. 2004;147:115-20.
- [16] Batista MS, Santos RKS, Assaf EM, Assaf JM, Ticianelli EA. Characterization of the activity and stability of supported cobalt catalysts for the steam reforming of ethanol. *Journal of Power Sources*. 2003;124:99-103.
- [17] Kaddouri A, Mazzocchia C. A study of the influence of the synthesis conditions upon the catalytic properties of Co/SiO₂ or Co/Al₂O₃ catalysts used for ethanol steam reforming. *Catalysis Communications*. 2004;5:339-45.
- [18] Llorca J, Dalmon J-A, Ramirez de la Piscina P, Homs Ns. In situ magnetic characterisation of supported cobalt catalysts under steam-reforming of ethanol. *Applied Catalysis A: General*. 2003;243:261-9.
- [19] Haga F, Nakajima T, Miya H, Mishima S. Catalytic properties of supported cobalt catalysts for steam reforming of ethanol. *Catalysis Letters*. 1997;48:223-7.
- [20] Idriss H. Ethanol reactions over the surfaces of noble metal/cerium oxide catalysts. *Platinum metals review*. 2004;48:105-15.
- [21] Bussi J, Besspalko N, Veiga S, Amaya A, Faccio R, Abello MC. The preparation and properties of Ni-La-Zr catalysts for the steam reforming of ethanol. *Catalysis Communications*. 2008;10:33-8.

- [22] Sun GB, Hidajat K, Wu XS, Kawi S. A crucial role of surface oxygen mobility on nanocrystalline Y₂O₃ support for oxidative steam reforming of ethanol to hydrogen over Ni/Y₂O₃ catalysts. *Applied Catalysis B: Environmental*. 2008;81:303-12.
- [23] Pereira EB, Homs N, Martí S, Fierro JLG, Ramírez de la Piscina P. Oxidative steam-reforming of ethanol over Co/SiO₂, Co-Rh/SiO₂ and Co-Ru/SiO₂ catalysts: Catalytic behavior and deactivation/regeneration processes. *Journal of Catalysis*. 2008;257:206-14.
- [24] Fajardo HV, Probst LFD, Carreño NLV, García ITS, Valentini A. Hydrogen Production from Ethanol Steam Reforming Over Ni/CeO₂ Nanocomposite Catalysts. *Catalysis Letters*. 2007;119:228-36.
- [25] Cavallaro S. Ethanol Steam Reforming on Rh/Al₂O₃ Catalysts. *Energy & Fuels*. 2000;14:1195-9.
- [26] M. Toth MD, J. Raskóx, A. Hancz, A. Erdohelyi. Presented in the Technical program. Pisa, Italy May 16-19, 2004.
- [27] Fierro V, Klouz V, Akdim O, Mirodatos C. Oxidative reforming of biomass derived ethanol for hydrogen production in fuel cell applications. *Catalysis Today*. 2002;75:141-4.
- [28] Velu S, Satoh N, Gopinath C, Suzuki K. Oxidative Reforming of Bio-Ethanol Over CuNiZnAl Mixed Oxide Catalysts for Hydrogen Production. *Catalysis Letters*. 2002;82:145-52.
- [29] Goula MA, Kontou SK, Tsiakaras PE. Hydrogen production by ethanol steam reforming over a commercial Pd/ γ -Al₂O₃ catalyst. *Applied Catalysis B: Environmental*. 2004;49:135-44.
- [30] Srinivas D, Satyanarayana CVV, Potdar HS, Ratnasamy P. Structural studies on NiO-CeO₂-ZrO₂ catalysts for steam reforming of ethanol. *Applied Catalysis A: General*. 2003;246:323-34.
- [31] Peguin RPS. Performance of catalysts with Nb₂O₅ for hydrogen production from ethanol steam reforming. *Acta Scientiarum Maringá*. 2002;24:1637-42.
- [32] Galvita VV, Belyaev VD, Semikolenov VA, Tsiakaras P, Frumin A, Sobyenin VA. Ethanol decomposition over Pd-based catalyst in the presence of steam. *React Kinet Catal Lett*. 2002;76:343-51.
- [33] Platon A, Roh H-S, King D, Wang Y. Deactivation Studies of Rh/Ce_{0.8}Zr_{0.2}O₂ Catalysts in Low Temperature Ethanol Steam Reforming. *Top Catal*. 2007;46:374-9.
- [34] Birot A, Epron F, Descorme C, Duprez D. Ethanol steam reforming over Rh/Ce_xZr_{1-x}O₂ catalysts: impact of the CO-CO₂-CH₄ interconversion reactions on the H₂ production. *Applied Catalysis B: Environmental*. 2008;79:17-25.
- [35] Cai W, Wang F, Zhan E, Van Veen AC, Mirodatos C, Shen W. Hydrogen production from ethanol over Ir/CeO₂ catalysts: A comparative study of steam reforming, partial oxidation and oxidative steam reforming. *Journal of Catalysis*. 2008;257:96-107.
- [36] Dömök M, Baán K, Kecskés T, Erdöhelyi A. Promoting Mechanism of Potassium in the Reforming of Ethanol on Pt/Al₂O₃ Catalyst. *Catalysis Letters*. 2008;126:49-57.
- [37] Basagiannis A, Panagiotopoulou P, Verykios X. Low Temperature Steam Reforming of Ethanol Over Supported Noble Metal Catalysts. *Top Catal*. 2008;51:2-12.
- [38] Santiago EI, Camara GA, Ticianelli EA. CO tolerance on PtMo/C electrocatalysts prepared by the formic acid method. *Electrochimica Acta*. 2003;48:3527-34.
- [39] A. Corma VF, S.B. Pergher. EP 9605004 and WO 9717290. 1996.
- [40] Corma A, Martínez A, Martínez-Soria V. Catalytic Performance of the New Delaminated ITQ-2 Zeolite for Mild Hydrocracking and Aromatic Hydrogenation Processes. *Journal of Catalysis*. 2001;200:259-69.
- [41] Concepción P, López C, Martínez A, Puentes VF. Characterization and catalytic properties of cobalt supported on delaminated ITQ-6 and ITQ-2 zeolites for the Fischer-Tropsch synthesis reaction. *Journal of Catalysis*. 2004;228:321-32.
- [42] Khodakov AY, Griboval-Constant A, Bechara R, Villain F. Pore-Size Control of Cobalt Dispersion and Reducibility in Mesoporous Silicas. *The Journal of Physical Chemistry B*. 2001;105:9805-11.
- [43] Khodakov AY, Griboval-Constant A, Bechara R, Zholobenko VL. Pore Size Effects in Fischer-Tropsch Synthesis over Cobalt-Supported Mesoporous Silicas. *Journal of Catalysis*. 2002;206:230-41.
- [44] Ernst B, Libs S, Chaumette P, Kiennemann A. Preparation and characterization of Fischer-Tropsch active Co/SiO₂ catalysts. *Applied Catalysis A: General*. 1999;186:145-68.

- [45] Vizcaíno AJ, Carrero A, Calles JA. Hydrogen production by ethanol steam reforming over Cu–Ni supported catalysts. *International Journal of Hydrogen Energy*. 2007;32:1450-61.
- [46] Peng K, Zhou L, Hu A, Tang Y, Li D. Synthesis and magnetic properties of Ni–SiO₂ nanocomposites. *Materials Chemistry and Physics*. 2008;111:34-7.
- [47] Cullitty BD. *Elements of X-ray Diffraction*. Addison-Wesley. London 1878.
- [48] Castner DG, Watson PR, Chan IY. X-ray absorption spectroscopy, x-ray photoelectron spectroscopy, and analytical electron microscopy studies of cobalt catalysts. 2. Hydrogen reduction properties. *The Journal of Physical Chemistry*. 1990;94:819-28.
- [49] Steen Ev, Sewell GS, Makhothe RA, Micklethwaite C, Manstein H, de Lange M, et al. TPR Study on the Preparation of Impregnated Co/SiO₂ Catalysts. *Journal of Catalysis*. 1996;162:220-9.
- [50] Sexton BA, Hughes AE, Turney TW. An XPS and TPR study of the reduction of promoted cobalt-kieselguhr Fischer-Tropsch catalysts. *Journal of Catalysis*. 1986;97:390-406.
- [51] Mile B, Stirling D, Zammitt MA, Lovell A, Webb M. The location of nickel oxide and nickel in silica-supported catalysts: Two forms of “NiO” and the assignment of temperature-programmed reduction profiles. *Journal of Catalysis*. 1988;114:217-29.
- [52] Mile B, Stirling D, Zammitt MA, Lovell A, Webb M. TPR studies of the effects of preparation conditions on supported nickel catalysts. *Journal of Molecular Catalysis*. 1990;62:179-98.
- [53] Díaz A, Acosta DR, Odriozola JA, Montes M. Characterization of Alkali-Doped Ni/SiO₂ Catalysts. *The Journal of Physical Chemistry B*. 1997;101:1782-90.
- [54] Akande AJ, Idem RO, Dalai AK. Synthesis, characterization and performance evaluation of Ni/Al₂O₃ catalysts for reforming of crude ethanol for hydrogen production. *Applied Catalysis A: General*. 2005;287:159-75.

4. ARTÍCULO 2-RENTA

New catalytic formulations to produce hydrogen by steam forming of ethanol and naphtha and their mixtures (gasohol).

S. Sayas, J.F. Da Costa-Serra, A. Chica

Instituto de Tecnología Química (UPV-CSIC), Universitat Politècnica de València, Consejo Superior de Investigaciones Científicas, Avenida de los naranjos s/n, Valencia 46022, Spain.

Contenido

Datos de interés.....	129
Índices de calidad.....	129
ABSTRACT.....	129
4.1 INTRODUCTION.....	130
4.2. EXPERIMENTAL.....	131
4.2.1. Preparation of catalysts.....	131
4.2.2. Characterization techniques.....	131
4.2.3 Catalytic Study.....	132
4.3. RESULTS AND DISCUSSION.....	133
4.3.1 First Generation of catalysts. Optimum amount of Ni.....	133
4.3.1.1 Characterization of the Ni-LDH samples:.....	133
4.3.1.2 Ethanol steam reforming using LDH-based catalysts with different amount of Ni.....	137
4.3.2 Second generation of catalysts. Re incorporation.....	139
4.3.2.1 Characterization of Re-20Ni-LDH sample.....	139
4.3.2.2 Ethanol steam reforming using LDH-based catalyst promoted with Re.....	142
4.3.2.3 Naphtha steam reforming using LDH-based catalyst promoted with Re.....	143
4.3.2.4 Hydrocarbons and alcohols mixtures steam reforming.....	143
4.4. CONCLUSIONS.....	145
REFERENCES.....	146

Datos de interés.

Índices de calidad.

- ✓ **Título:** New catalytic formulations to produce hydrogen by steam forming of ethanol and naphtha and their mixtures (gasohol).
- ✓ **Fecha de aceptación:** Enviado para evaluación y publicación.
- ✓ **Autores:** S. Sayas, A. Chica
Instituto de Tecnología Química (UPV-CSIC), Universitat Politècnica de València, Consejo Superior de Investigaciones Científicas, Avenida de los naranjos s/n, Valencia 46022, Spain.
- ✓ **Revista:** Applied Catalysis B: Environmental.
- ✓ **Cuartil (año de publicación, 2018):** Q1
- ✓ **IF (año de publicación, 2017):** 8,51

ABSTRACT.

Catalytic steam reforming (SR) of renewable (ethanol) and fossil (naphtha) fuels and their mixtures (gasohol) has been studied to produce hydrogen as energy carrier. Ni supported on Zn-Al-layered double hydroxides (LDH) have been prepared, characterized and tested in the steam reforming of ethanol. First, an optimized formulation containing 20 wt. % of Ni was developed for the efficient production of hydrogen by steam reforming of ethanol and second, an improved formulation containing 20 wt. % of Ni and 1 wt.% Re (1Re-20Ni-LDH) was prepared. The addition of small quantities of Re (1 wt. %) enhanced the catalytic properties of this catalytic material in ESR (rising activity, selectivity to hydrogen and diminishing CO and CH₄ and carbon formation). The new catalytic formulation was robust enough to treat successfully fossil and renewable feedstocks, from pure naphtha to pure ethanol, and different mixtures of them. Their characterization by DRX, BET area, XPS and TPR have allowed to explain the excellent performance exhibited by these catalytic materials. Specifically, the higher reducibility and smaller size of its Ni metallic particles due to the presence of Re, which seems to inhibit the formation of Ni-Zn alloy, enhance the availability of metallic nickel for the ethanol, naphtha and their mixtures steam reforming.

Keywords: Steam Reforming, ethanol, Hydrogen, Naphtha, Layered Double Hydroxides, Ni-Re-based catalysts.

4.1 INTRODUCTION.

In recent years, energy shortage and environment problems have stimulated our society to a more sustainable development. Moreover, fossil fuels are a limited resource and the emission of CO₂ causes global warming with severe changes of the climate [1]. To diminish the strong dependency on fossil fuels and to reduce CO₂ emissions, a new and clean energetic model must be developed and implemented gradually. Hydrogen is an interesting alternative because exhibits the greatest heating value (39.4 kWh/kg) of all chemical fuels and its combustion only produce water as by-product [2]. However, it is not an energy source, because of this it must be produced from other sources. Currently, 90 % of the hydrogen produced comes from steam reforming of fossil fuels (mainly methane and light naphtha) [3]. Nevertheless, to get the full benefits of a hydrogen economy-sustainability, increase energy security, diverse energy supply and reduce air pollution, hydrogen must be produced cleanly and efficiently from available renewable resources. Hydrogen can be produced from biomass (i.e. ethanol, glycerin, furfural, bio-oil, etc.), a removable and CO₂-neutral energy source with respect to the greenhouse effect [4-13]. Reforming of renewable biomass feedstocks has become an increasingly, important and active research area in view of hydrogen production for fuel cell applications. Moreover, because consumes atmospheric carbon dioxide (CO₂) during growth, it can have a small net CO₂ impact compared with fossil fuels. Nowadays, ethanol is one of the most interesting renewable resources to develop a clean and sustainable technology for hydrogen production because could be obtained from biomass residues, which are abundant and widely distributed throughout the world [14, 15].

While a new and efficient catalytic technology for hydrogen production from ethanol is developed, hydrogen production from renewable and non-renewable sources are forced to live together. Thus, it would be especially interesting to design new catalytic materials capable to carry out the steam reforming of organic molecules of renewable and not renewable origin. Focusing on the current available and cheap feedstock to reform, light naphtha, ethanol and their mixtures are a good options as hydrogen reservoir [16]. Thus, the development of adaptable catalytic technologies capable to reform these pure compounds or their mixtures represent an excellent option [14, 15].

Nickel-based catalysts have been used industrially in the hydrocarbon steam reforming reaction from 1950's given its low cost and because nickel is an effective metal to act as scissor of C-C bond [17-21]. The catalytic steam reforming of naphtha and other alkanes have been studied, but nowadays, presents several problems such as high deactivation by strong carbon deposition [22, 23], severe reaction conditions [24, 25] or expensive and complex synthesizing of catalysts [26].

For ethanol steam reforming, it's possible to carry out the reaction at lower temperatures [27-33], but the deactivation problems may also occur by carbon deposition [22, 27, 34-37] and sinterization of metallic particles [38-40]. In most cases, adding a second metal in small quantities as a promoter, could improve the behavior of the catalytic performance [41-47]. Thus, the development of a good catalyst is decisive to produce hydrogen with high yields. Layered double hydroxides containing Ni (Ni-LDH) have been studied in the steam reforming of ethanol [48-58] and naphtha separately [21, 59, 60]. However, there are not specific studies in the steam reforming of their mixtures.

Therefore, in the present work it have been developed new catalytic formulations based on Ni-LDH promoted with Re capable to reform simultaneously naphtha, ethanol and their mixes, at mild reaction conditions, with high activity, selectivity and stability.

4.2. EXPERIMENTAL.

4.2.1. Preparation of catalysts.

Different layered double hydroxides containing different amount of Ni were prepared initially (5, 10, 20, 30 and 40 wt. %). After the determination of the optimum nickel loading performance an improved formulation incorporating Re was prepared. The synthesis of the LDH containing different concentrations of Ni and the preparation of the improved formulation Re was carried out as following:

Synthesis of Ni-LDH with different Ni content.

First two solutions are prepared. An acid solution formed by the necessary quantity of $Zn(NO_3)_2 \cdot 6H_2O$ (Fluka, 99%), $Al(NO_3)_3 \cdot 9H_2O$ (Fluka, 98%) and $Ni(NO_3)_2 \cdot 6H_2O$ (Fluka, 98%) to form Ni-LDH of 5, 10, 20, 30, 40 wt.% of Ni, respectively. A basic solution formed by the necessary quantity of $NaNO_3$ (Fluka, 99%) and $NaOH$ (Scharlau, 98%) to complete the precipitation of the corresponding hydroxides of Ni, Al and Zn.

Both solutions were added dropwise at room temperature using perfusion pump (Cole-Parmer 60.061) at a rate of 1 mL/min under vigorous stirring. The gel formed during co-precipitation had a final pH of 6. This gel was passed to a polypropylene bottle and was kept in an oven at 333 K for 18 hours. After this time, the gel was filtered, washed and dried in an oven at 373 K overnight. Finally, the solid was calcined at 973 K in a muffle for 3 hours and got the support based on nickel-zinc-aluminium type LDH that was called Ni-LDH.

Synthesis of Ni-LDH promoted with Re.

The incorporation of the Re was carried out in the calcined 20Ni-LDH sample. The incorporation was accomplished by incipient wetness impregnation with an aqueous solution containing the required amount of $ReCl_5$ (Aldrich, 99%) to achieve a concentration of 1 wt. % of Re in the final catalyst (Re-20Ni-LDH).

4.2.2. Characterization techniques.

Ni and Re content was determined by atomic absorption spectrophotometry (AAS) in a Varian Spectra A-10 Plus apparatus.

Textural properties of the catalysts were obtained from the nitrogen adsorption isotherms determined at 77 K in a Micromeritics ASAP 2000 equipment. Surface areas were calculated by the BET method and the pore-size distributions were obtained using the BJH formalism. Prior to the adsorption measurements the samples were outgassed at 473 K for 24 h.

X-ray diffraction was used to identify the crystalline phases present in the catalysts. XRD patterns were obtained at room temperature in a Philips X'pert diffractometer using monochromatized $CuK\alpha$ radiation.

The reduction behaviour of the supported oxidized rhenium and nickel phases were studied by temperature-programmed reduction (TPR) in Micromeritics Autochem 2910 equipment. About 50 mg of the calcined catalyst was initially flushed with 30 cm^3/min of Ar at room temperature for 30 min and then a mixture of 10 vol% of H_2 in Ar was passed through the catalyst at a total flow rate of 50 cm^3/min while the temperature is increased up to 1173 K at a heating rate of 10 K/min. The H_2

consumption rate was monitored in a thermal conductivity detector (TCD) previously calibrated using the reduction of CuO as reference. The degree of reduction was determined from TPR experiments comparing the total amount of hydrogen consumed by each catalyst and the amount of hydrogen theoretically necessary to complete the reduction of rhenium and nickel oxides present in the catalyst.

Photoelectron spectra (XPS) were recorded on a SPECS spectrometer using Al K α radiation (Al K α =1486.6 eV) of a twin anode in the constant analyser energy mode, with pass energy of 50 eV. Samples were previously outgassed in the preparation chamber of the spectrometer and subsequently transferred to the analysis chamber. The pressure of the main chamber was maintained at ca. 5×10^{-10} mbar. The binding energy (BE) scale was regulated by setting the C_{1s} transition at 284.6 eV. The accuracy of the BE was ± 0.1 eV. Spectra analysis has been performed using the CASA software.

The metallic particle size was estimated from H₂ adsorption using the double isotherm method on Quantachrome Autosorb-1 equipment. Prior to adsorption, the samples were reduced in situ in flowing hydrogen at the same reduction temperature applied before catalysis. After reduction, the samples were degassed at 1333×10^{-3} Pa for 2 h at the reduction temperature, and the temperature lowered to 313 K. Then, pure H₂ was admitted and the first adsorption isotherm was measured. After evacuation at 313 K, the second isotherm was measured. The amount of chemisorbed hydrogen was then obtained by subtracting the two isotherms. The average Ni particle sizes were estimated from the metal's surface area assuming a spherical geometry.

4.2.3 Catalytic Study.

The catalytic tests have been separated in steam reforming of ethanol, steam reforming of naphtha and steam reforming of different mixes of naphtha-ethanol. Simulated naphtha was prepared with the following composition: 33 wt. % hexane (C6) and 67 wt. % heptane (C7). **Table 4.2.3.1** shows the different feeds used in the steam reforming studies.

Table 4.2.3.1. Relationship between composition and nomenclature of different feeds used in the steam reforming studies.

Name	Composition (wt.%)	
	EtOH	Naphtha
E0	0	100
E10	10	90
E50	50	50
E90	90	10
E100	100	0

4. ARTÍCULO 2-(RENV A)

Steam reforming experiments were carried out in a continuous fixed bed reactor at atmospheric pressure, H₂O/C molar ratio of 6, GHSV 161525 h⁻¹ and a range of temperatures between 573 K and 973 K. Before reaction the catalysts were reduced “in situ” in flow of H₂ (1.67 cm³ s⁻¹) at 973 K for 2 h.

In a typical catalytic test the reactor was loaded with 0.25 g of catalyst (grain-size: 0.25–0.42 mm), diluted with 3 g of carborundum (SiC) (grain-size: 0.60-0.80 mm). The water, naphtha, ethanol and their mixtures were fed separately from pressurized containers using liquid flow controllers (Bronkhorst). The streams were vaporized at 473 K in a preheater into a stream of 120 cm³s⁻¹ of nitrogen. The total gas flow was 2 cm³ s⁻¹ (83.7 %vol. N₂).

The analysis of the compounds of reaction was carried out online using a gas chromatograph (Varian 3800) equipped with two columns (TRB-5, L = 30 m, DI = 0.25 mm; CarboSieve SII, L = 3 m, DI = 2.1 mm) and two detectors, a thermal conductivity (TCD) and flame ionization (FID).

Carbon conversion and selectivity to the different reaction products were determined according to the Eqs. (8) and (9), where (F_C)₀ is the flow of carbon fed to the reactor (mol s⁻¹), (F_C)_f the flow of carbon that comes from the reactor and F_j the flow of product j (H₂, CO, CH₄, CO₂ and others) that comes from the reactor. Selectivity values were calculated as the molar percentage of the products obtained, excluding water.

$$X (\%, mol) = \frac{(F_C)_0 - (F_C)_f}{(F_C)_0} \times 100 \quad (8)$$

$$S_j (\%, mol) = \frac{F_j}{(\sum F_j)_{products}} \times 100 \quad (9)$$

4.3. RESULTS AND DISCUSSION.

4.3.1 First Generation of catalysts. Optimum amount of Ni.

4.3.1.1 Characterization of the Ni-LDH samples:

Five samples containing different amount of Ni were initially prepared. The X-ray diffraction patterns of synthesized Ni-LDH materials are shown in **Figure 4.3.1.1**. As it can be seen, the diffraction peaks can be attributed to a structure type hydroxalclites, with different amounts of Ni [61-64]. Regardless of the amount of Ni incorporated, the synthesized Ni-LDH materials maintain the hydroxalclite structure.

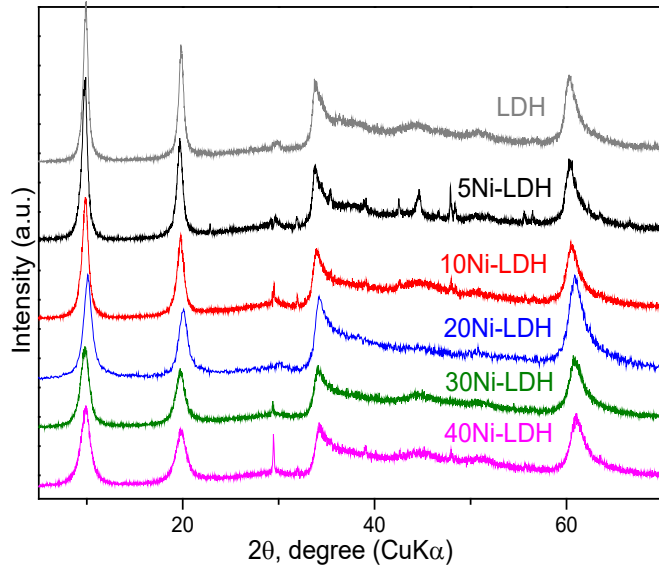


Figure 4.3.1.1. XRD patterns of the different Ni-LDH synthesized.

The X-ray diffraction patterns of calcined Ni-LDH materials are shown in **Figure 4.3.1.2**. This figure shows several phases corresponding to NiO [65] and ZnO. Despite of Zn-spinel (ZnAl_2O_4) has reported in many studies related with Ni-LDH [66] its presence ca not be observed clearly in the **Figure 4.3.1.2** (but its presence is confirmed by X'PER software). As it can be seen the higher Ni nickel amount, the bigger peak intensity of NiO is observed. On the contrary, peaks corresponding to ZnO phase diminish their intensity when the amount of Ni increases.

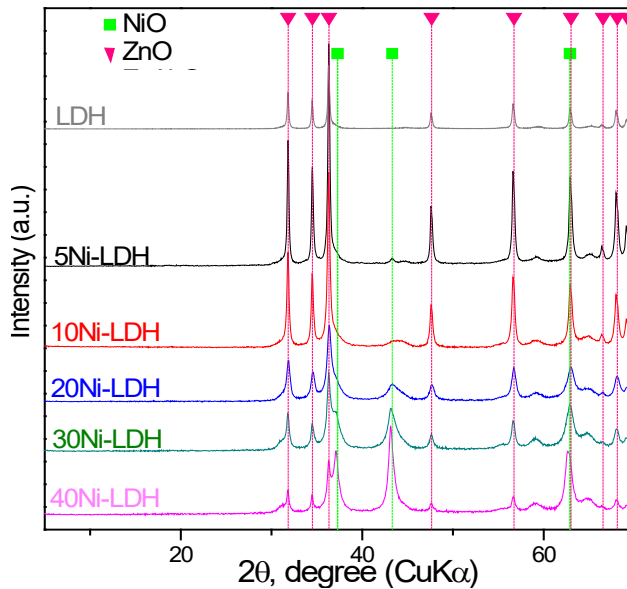


Figure 4.3.1.2. X-ray diffraction patterns of calcined samples.

XRD of the reduced Ni-LDH are shown in **Figure 4.3.1.3**. As it can be seen metallic Ni and Ni-Zn alloys phases co-exist in all the samples [67-71]. The presence of metallic Ni is not observed in the samples, only the presence of Ni-Zn alloy is distinguished. When the amount of Ni increases, an increasing of the intensity of the diffraction peaks corresponding to the Ni-Zn alloy phase 1:1 is observed. In addition, the presence of another Ni-Zn alloy of 0,7:0,3 ratio co-existing with the 1:1 alloy is detected in samples with high Ni content (30-40 wt. %). From the X-ray diffraction patterns of the reduced catalysts, the average size of the Ni-Zn alloy particles present in each catalyst has been also determined using the Scherrer equation [72]. As it can be seen in **Table 4.3.1.1**, the average size of the Ni-Zn alloy particles increases with the Ni loading. This is an expected result considering that the increasing of Ni charge favours the sintering of the metallic phase during reduction step due to the proximity between particles.

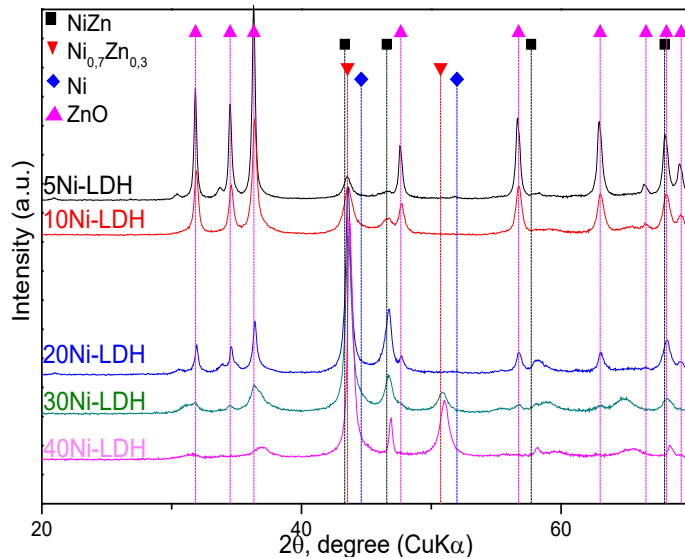


Figure 4.3.1.3. XRD patterns of the different reduced samples.

Textural properties of the Ni-LDH catalysts with different quantities of Ni are given in **Table 4.3.1.1**. As it can be seen the BET area of the different catalysts is quite similar. Only for the 40Ni-LDH is can be found a smaller surface area compared to the rest of the catalysts. In this case the proportion of free-form NiO species could be higher, which would justify the low BET area presented by this sample by a dilution effect.

4. ARTÍCULO 2-(RENVIA)

Table 4.3.1.1. BET surface area and crystallite size of Ni catalysts.

Catalyst	BET Area (m ² g ⁻¹)	Ni ⁰ /Ni-Zn ⁰ crystallite (nm) ^A
LDH	58	--
5Ni-LDH	41	12 (Ni-Zn ⁰)
10Ni-LDH	42	13 (Ni-Zn ⁰)
20Ni-LDH	47	17(Ni-Zn ⁰)
30Ni-LDH	46	23(Ni-Zn ⁰)
40Ni-LDH	25	26(Ni-Zn ⁰)

^A: Crystallite size determined by Scherrer Equation.

The reduction profiles of the LDH-based catalysts are shown in **Figure 4.3.1.4**. In all the samples containing Ni, it can be seen the presence of two main peaks. One of them, at 600K, corresponding to the reduction of NiO [73-76] and another peak, at 800K that can be attributed to the reduction of species with strong interaction with Zn [77]. Buitrago-Sierra et al. [77] who studied the reducibility of Ni-Zn-Al and Ni-Al catalysts, they observed that the main reduction peak of Ni-Al catalyst profiles occurs at 950 K. This peak is shifted to lower temperatures in the catalysts with Zn (Ni-Zn-Al) due to the contribution of the reduction step from Zn²⁺ to Zn⁰. Considering that the catalysts prepared in this work have been reduced to 973 K before reaction, the Ni-Zn alloy formation could be considered as a reduction facilitator of the catalyst (comparing with Ni supported on Al₂O₃). In the **Figure 4.3.1.4**, the TPR studies showed the main reduction peak that appears at temperatures below 950 K. In general, it's not clear the contribution of the amount of Ni to the position of the peaks, and it can be concluded that they are in similar positions comparing between samples. As the coexistence of metallic Ni and Zn species is taken into account, and considering the XRD of the reduced samples in which the existence of Ni-Zn alloys is shown, it can be said that the Ni-Zn interaction increases when the concentrations of Ni and Zn are high and significant (or even with the formation of Ni_{0.7}Zn_{0.3}). Besides, it can be seen another peak at even higher temperatures, corresponding to a species with higher interaction with the support. Then, the reducibility of all the samples has been calculated in **the Figure 4.3.1.4**. All of the samples achieved high levels of reducibility (higher than 86% in all the samples) due to the high reduction temperature (973 K).

Finally, it can be concluded that the presence of Ni and Zn, favor the formation of a TPR intermedium between 20Ni/Al₂O₃[78] and 20Ni/ZnO [77] and the presences of Zn becomes a reduction facilitator (in comparison with studies without Zn) probably by the formation of Ni-Zn alloys.

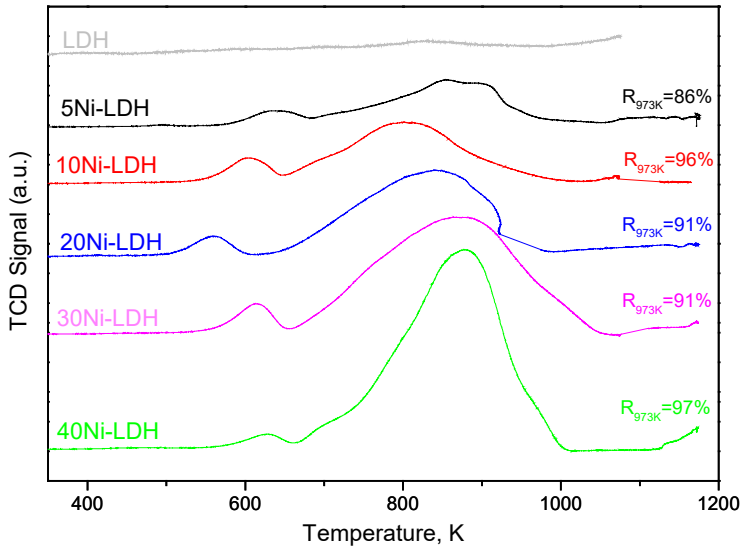


Figure 4.3.1.4: TPR of the Ni-LDH catalysts.

4.3.1.2 Ethanol steam reforming using LDH-based catalysts with different amount of Ni.

The catalytic materials containing different amount of Ni were tested in the steam reforming of ethanol. **Figure 4.3.1.5** shows the ethanol conversion and H₂ selectivity versus nickel content at 773 K of reaction temperature. As it can be seen only the sample containing 20 wt. % of Ni gets the total conversion of ethanol. On other hand, selectivity to hydrogen seems to be independent of the amount of Ni in the range under study. Moreover, selectivity to undesirable products such as CH₄ and CO, remains at low levels for the sample containing 20 wt. % of Ni. An important feature of a catalyst to explain its high activity is to have a large BET surface; however all the catalysts here studied, except 40Ni-LDH, showed similar BET area. Thus, this physical property does not support the differences found in the catalytic activity. On the other hand, the particle size achieved by the Ni-LDH samples is higher when the amount of Ni increases, 20Ni-LDH obtained a medium particle size in comparison with the rest of the materials. Besides, focusing on the XRD of the reduced samples, in the samples with 30 wt. % and 40 wt. % Ni appears the Ni_{0.7}Zn_{0.3} alloy that's behaves as active site less active than Ni and Ni-Zn (Ni>Ni-Zn> Ni_{0.7}Zn_{0.3}) [79, 80]. Thus, it seems that the compromise in the quantity of Ni and in the size of the Ni metal particle could be the main responsible of the enhanced catalytic properties detected on this sample.

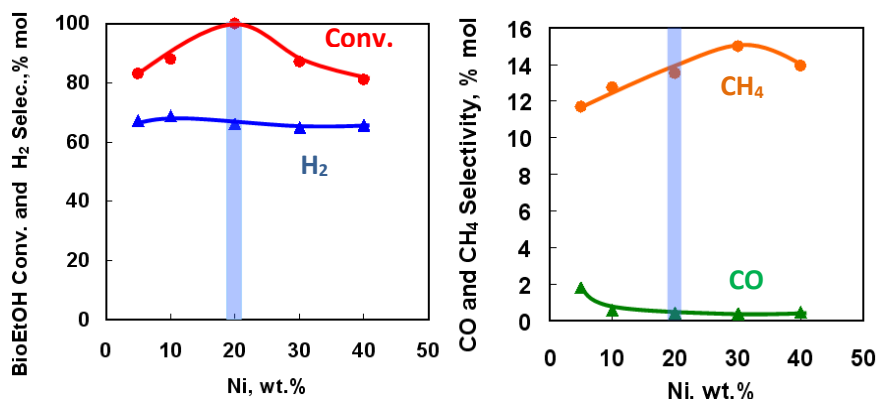


Figure 4.3.1.5. Effect of the amount of Ni incorporated in the Ni-LDH material over the catalytic activity and selectivity. (Reaction conditions: P=1atm; T=773K; H₂O/C=6; GHSV=161525 h⁻¹).

Exhaust catalysts were also studied. **Table 4.3.1.2** shows the content of carbon of the catalysts after reaction. The measure of coke formation is very important from the stability point of view, showing the deactivation of the metal particles when they are blocked by carbon precursor species. As it can be seen, the largest amounts of carbon correspond to the samples containing high amount of nickel.

Table 4.3.1.2. Carbon deposition after 24h of ESR

(Reaction conditions: P=1atm; T=773K; H₂O/C=6; GHSV=161525 h⁻¹).

Catalyst	Carbon deposition (wt. %)
5Ni-LDH	8,6
10Ni-LDH	14,8
20Ni-LDH	17,1
30Ni-LDH	23,7
40Ni-LDH	21,8

Although it has been noted that the sample 20Ni-LDH achieved better catalytic performance due to its compromise with high amount of Ni and relatively small particles, these behaviours do not seem to avoid the carbon deposition, since it has been found a moderate carbon formation. In order to improve the stability, even the activity, of the sample containing 20 wt. % of Ni and decrease the formation of coke a new catalytic formulation containing an additional additive has been prepared. The addition of an additive that can allow the formation of metallic nickel (more active than Ni-Zn alloy) as active site to improve the catalytic performance. Several additives have been studied as co-catalyst of LDH materials, Li, Co and Ce diminish the blocking of the Ni active sites by coke during reaction [21]. Others like Re could be a promising option as facilitator of C-O bond scission [81], catalysing water gas shift reaction, improving the reducibility noble metals [82, 83] and also improving its stability in terms of carbon deposition and sintering of metallic particles [84-87]. The studies of Re as additive of Ni also exist, but in lower extension [88-90], showing that small amounts of Re improves stability, reducibility and water gas shift reactions. Thus, it could be interesting the incorporation of

small quantities of Re to our catalyst containing 20 wt.% of Ni in order to see its effect on the catalytic activity and specially, on the coke deposition.

4.3.2 Second generation of catalysts. Re incorporation.

4.3.2.1 Characterization of Re-20Ni-LDH sample.

The sample with better physico-chemical properties (20Ni-LDH) was selected to a further Re incorporation (Re-20Ni-LDH). A new sample containing 20 wt. % of Ni and 1 wt.% of Re was prepared and characterized.

X-ray diffraction patterns of calcined 20Ni-LDH and Re-20Ni-LDH materials are shown in **Figure 4.3.2.1**. Diffraction peaks corresponding to phases of ReO_2 and ReO_3 [65-71, 91] are observed in the sample containing Re, while NiO and ZnO phases are present in both samples.

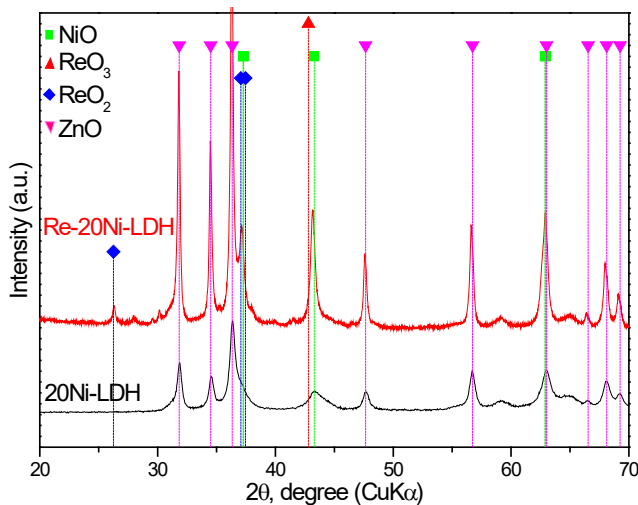


Figure 4.3.2.1: XRD patterns of the calcined 20Ni-LDH and Re-20Ni-LDH.

XRD of the reduced samples are shown in **Figure 4.3.2.2.**, ZnO are detected in both samples, while metallic Ni phase is only detected for the samples containing Re and the Ni-Zn alloy for the samples without Re. Metallic Re has diffraction peaks at $2\theta = 37.5^\circ, 40.4^\circ, 42.7^\circ, 56.4^\circ, 67.6^\circ, 75.0^\circ, 80.9^\circ$ and 83.4° [92]. The main diffraction peaks of metallic Re are at around $2\theta = 40^\circ$, as the main diffraction peaks of metallic Ni or Ni-Zn alloy. It is probable that the greater amount of Ni and Zn in the catalysts will cause an overlap in the main diffraction peaks of the metallic Re.

From the XRD results it can be seen that the presence of Re (red label) enhances the amount of metallic Ni, and seems to avoid the formation of the Ni-Zn and $\text{Ni}_{0.7}\text{Zn}_{0.3}$ phases.. The size of these Ni metal particles has been determined by the Scherrer equation and they have been found smaller (7 nm) than that found for the Ni-Zn alloy particles present in the sample without Re (17 nm), see **Table 4.3.1.2**.

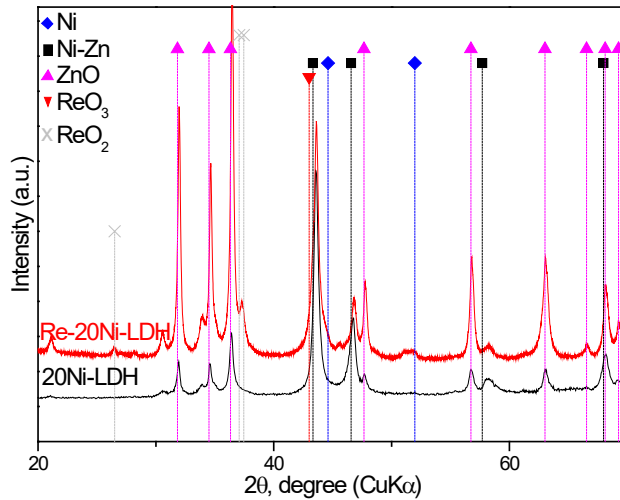


Figure 4.3.2.2: XRD patterns of the reduced 20Ni-LDH and Re-20Ni-LDH.

The textural properties of the sample Re-20Ni-LDH are shown in **Table 4.3.2.1**. As it can be seen, a slight decreasing of the BET area take place after the incorporation of the Re.

Table 4.3.2.1.: BET surface area and crystallite size of Ni catalysts.

Catalyst	BET Area ($\text{m}^2 \text{g}^{-1}$)	$\text{Ni}^0/\text{Ni-Zn}^0$ crystallite (nm) ^A
20Ni-LDH	47	17 (Ni-Zn ⁰)
Re-20Ni-LDH	38	7 (Ni ⁰)

^A: Crystallite size determined by Scherrer Equation.

Focusing on the reduction properties, **Figure 4.3.2.3** shows that the reduction peaks appear at lower temperatures, 595 and 800 K. [93] (compared with the sample without Re, 620K and 815K) .. Moreover, the presence of Re causes the appearance of a new peak at low temperature (690 K). This fact could be indicate an effect of the Re over the formation of metallic Ni and the N-Zn alloy. In order to study this effect the characterization of the samples by XPS was carried out.

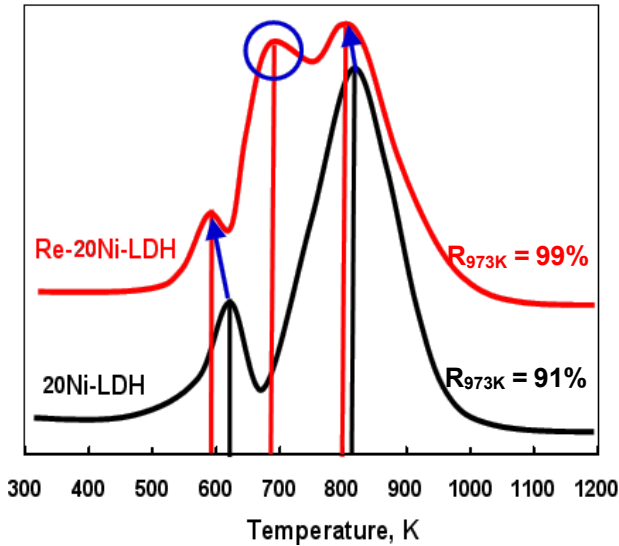


Figure 4.3.2.3: TPR of the 20Ni-LDH and Re-20Ni-LDH.

XPS studies confirm that the presence of Re promotes the existence of a third metal species, Ni^0 (Re) at 853 eV, unlike the catalyst without Re, which has only two species, Ni^0 (850 and 868 eV) and NiO (855 and 873 eV) (Figure 4.3.2.4). This difference explains that 40 wt. % Ni metal (Ni^0) is observed in the Re-20Ni-LDH sample versus a 7% observed on the un-doped 20Ni-LDH. These characterization studies provide evidence indicating that the Re presence improves reducibility of Ni by formation of a new species of active site based on Ni^0 (Re) (originated by the presence of Re), besides, old active site component Ni^0 is bigger, diminishing the amount on NiO in comparison by than the un-doped sample.

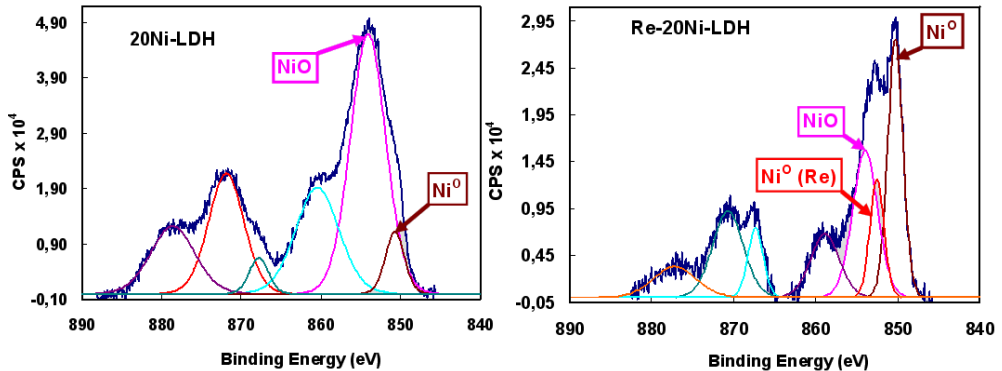


Figure 4.3.2.4: XPS of the 20Ni-LDH and Re-20Ni-LDH.

4.3.2.2 Ethanol steam reforming using LDH-based catalyst promoted with Re.

The new formulation containing Re has been studied in the steam reforming of ethanol. **Figure 4.3.2.5 a) and b)** shows the ethanol conversion and product selectivity (H₂, CO and CH₄).

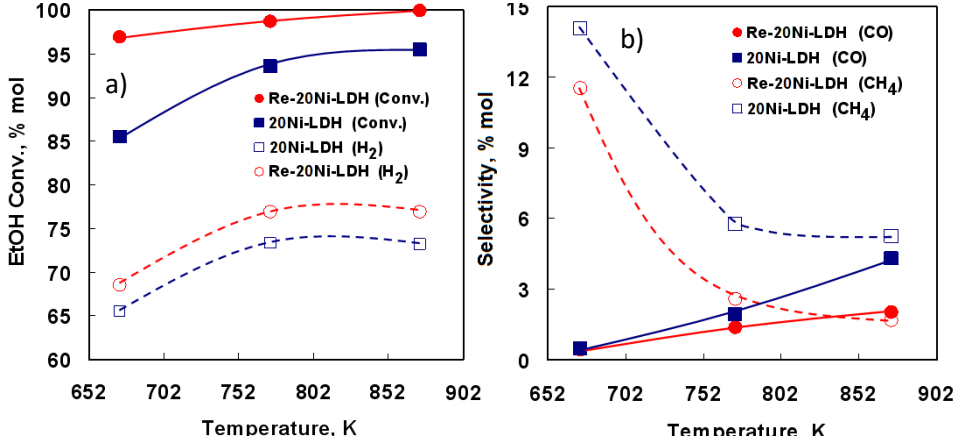


Figure 4.3.2.5. 1) EtOH conversion and H₂ selectivity versus reaction temperature of 1Re-20Ni-LDH. 2) CO and CH₄ selectivity versus reaction temperature. (Reaction conditions: P=1atm; H₂O/C=6; GHSV=161525 h⁻¹).

As it can be seen, sample containing Re (Re-20Ni-LDH) exhibited higher ethanol conversion and hydrogen selectivity at all the temperatures under study. Additionally, selectivity to other by-products like CO and CH₄ are less than the catalyst without Re. In the case of methane formation, the higher differences are shown at lower temperatures (it seems that the presence of Re inhibits methanation formation). On the other hand, bigger differences in selectivity to CO are shown at higher temperatures, when CO production is favoured. The proved water gas shift activity of Re support this fact [79, 80]. These enhanced catalytic properties could be related with the higher reducibility of the species containing Re and the higher amount of Ni⁰ as an active site, inhibiting the formation of Ni-Zn alloy, at least, partially. For that reason, there are more available active sites, above all Ni⁰, but also the existence of Ni-Re particles, to carry out the reaction.

Carbon formation over the surface of the catalysts with and without Re has been reported (**Table 4.3.2.2**). As it can be seen, the presence of Re inhibits the carbon formation, reducing its production substantially. Thus, this result is an upgrade catalysts from the stability point of view.

4. ARTÍCULO 2-(RENTA)

Table 4.3.2.2.: Carbon deposition after 24h of ESR

(Reaction conditions: P=1atm; T=773K; H₂O/C=6; GHSV=161525 h⁻¹)

Catalyst	Carbon deposition (wt. %)
20Ni-LDH	17,1
Re-20Ni-LDH	8,4

4.3.2.3 Naphtha steam reforming using LDH-based catalyst promoted with Re.

Once it has been noted that the presence of Re enhances the catalytic properties, Re-20Ni-LDH was tested in reaction with a non-renewable source as naphtha pure, E0 **Table 4.3.2.3.**

Table 4.3.2.3. Conversion and selectivity versus temperature of Naphtha Steam Reforming of 1Re-20Ni-LDH.
(Reaction conditions: P=1 atm; H₂O/C=6; GHSV=161525 h⁻¹)

T(K)	C. Conv.	Selectivity			
		H ₂	CO	CH ₄	CO ₂
673	8,3	79,5	0,4	1,7	18,4
773	29,3	77,0	4,3	1,6	17,0
873	35,5	74,0	8,8	1,9	15,6
973	93,6	72,0	12,0	2,1	13,4

Carbon conversion increased with temperature, as it can be expected and finally, the material achieved high conversion (more than 90%) at higher temperatures (973K), that's why, C₆ and C₇ typically require 973K or even higher [23-26]. At 973K, selectivity to hydrogen is relatively high with low selectivity to methane (methanation is inhibited at higher temperatures), and high selectivity to CO (WGS is inhibited at higher temperatures).

4.3.2.4 Hydrocarbons and alcohols mixtures steam reforming.

Once it was appreciated that 1Re-20Ni-LDH is able to reform naphtha or ethanol separately, it was performed catalytic test with their mixtures, E10, E50 and E90. The results of the activity of the catalyst, Re-20Ni-LDH are shown (including E0 AND E100) in **Figure 4.3.2.6.** At low temperatures (673 K), the catalyst could reform ethanol-rich mixtures (E100 and E90), because it was performed for this purpose. Besides, at moderates' temperatures (973 K) this material is able to reform any type of mixture, whether rich in hydrocarbons or ethanol (E100, E90, E50, E10 and E0). However, the presence of large amounts of naphtha requires to treat the feed at higher temperatures but not too high compared with another classic reforming processes with methane [94, 95] or naphtha reforming [96, 97], with temperatures until 1273 - 1373 K. Carbon conversion increased significantly with temperature, but it is very high at any temperatures that have been studied for ethanol-rich mixtures.

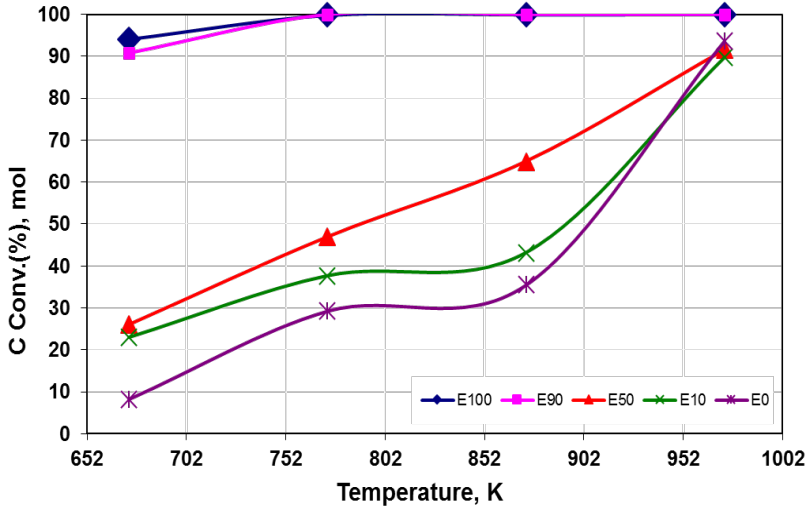


Figure 4.3.2.6. Activity of the Re-20Ni-LDH at different types of feed. (Reaction conditions: P=1 atm; H₂O/C=6; GHSV=161525 h⁻¹).

To compare the behaviour of the catalyst with the different types of feed we can focus on **Table 4.3.2.4**, where are shown the selectivity to hydrogen, carbon monoxide, methane and carbon dioxide and the temperature required to achieve a carbon conversion of 90% at the same contact time and maintaining the rest of operation parameters.

Table 4.3.2.4. Selectivity for each product and the temperature required to achieve 90% of carbon conversion. (Reaction conditions: P=1 atm; H₂O/C=6; GHSV=161525 h⁻¹)

Feed	T(K)	Selectivity			
		H ₂	CO	CH ₄	CO ₂
E100	673	72,5	2,8	5,9	18,8
E90	673	73,1	3,3	4,4	19,2
E50	973	66,9	14,2	5,3	13,6
E10	973	72,0	13,0	2,9	12,1
E0	973	72,0	11,9	2,1	14,0

As it can be seen, selectivity to hydrogen remains relatively high, constant, and almost independent of the mix fed in the reactor, except E50 where it seems that reforming of methane reaction is most prominent, that's why, the amount of CO₂ in naphtha-rich mixtures is higher in E50, E90 and E100 mixtures. The amount of CO produced is low in ethanol-rich mixtures (E100 and E90) and increases strongly in naphtha-rich mixtures, mainly due to increased temperature in the reactor, the main reason is that the WGS reaction is favoured at lower temperatures and consumes CO. This fact is very important if the final use of the hydrogen produced is PEMFC, because a little amount of CO could cause a poisoning of the anode of the FC, because of that, a small quantity of CO must be removed,

because the final purpose should be produce clean hydrogen with high quality. The methanation reaction plays a key role in ethanol-rich mixtures, because the temperature is relatively higher and this reactions takes importance at 973 K [98, 99] , however in naphtha-rich mixtures, the amount of methane is much lower at 973 K [60], probably because the methane produced could be reformed at this temperature, while at 673 K this reaction is less favoured.

Summarizing, the catalyst 1Re-20Ni-LDH allowed to prepare small particles, with great amounts of Ni as active site (without formation any allow Ni-Zn or Ni_{0,7}Zn_{0,3}, less actives) due to its higher reducibility induced by the presence of small amounts of Re. These features (small active site particles, more reducible, high area BET) bring more available active sites, able to threat any type of mixture (from E0 to E100), with good results at mild conditions.

4.4. CONCLUSIONS.

Different amounts of Ni supported over Ni-LDH have been tested in bio-ethanol steam reforming, 20Ni-LDH exhibited the best results because its compromise between high BET area, appreciable amount of Ni, low size of metal particles and moderate coke formation after reaction showing best results in terms of highest activity, however, selectivity to by-products (CO and CH₄) could be improved. The presence of Ni-Zn as active site in this material is favoured (not Ni_{0,7}Zn_{0,3}, less active). However, low quantities of Ni⁰ are observed, this fact could indicate that the use of a co-additive may be necessary. Thus, the incorporation of small quantities of Re could favour the formation of Ni⁰ and the inhibition, at least, partially, the formation of Ni-Zn (and Ni_{0,7}Zn_{0,3}). The presence of Re in 20Ni-LDH catalyst increases the reducibility of the material, increasing the amount of Ni⁰ (by the formation of more quantity of Ni, induced by Re (showed by XPS) The formation of higher amounts of Ni metal particles, involve lower metal particle size, the number of active sites, that seems to cause a great improvement on the activity, selectivity to hydrogen, diminishing the selectivity to CO and CH₄ and inhibiting the coke formation. The catalyst Re-20Ni-LDH was tested in naphtha, ethanol and naphtha/ethanol mixtures steam reforming with great results. Thus, Re-20Ni-LDH is robust enough to reform any mixture at moderate temperatures (973 K) and rich in bio-ethanol mixtures at low temperatures (673 K), being and active catalyst, selective and high stable material and becoming as an excellent catalyst to treat, together, fossil and renewable fuels.

ACKNOWLEDGEMENTS.

Financial support by the Polytechnic University of Valencia and Spanish Council for Scientific Research (CSIC) is gratefully acknowledged.

REFERENCES.

- [1] Karakosta C, Doukas H, Psarras J. Directing clean development mechanism towards developing countries' sustainable development priorities. *Energy for Sustainable Development*. 2009;13:77-84.
- [2] Specht M, Staiss F, Bandi A, Weimer T. Comparison of the renewable transportation fuels, liquid hydrogen and methanol, with gasoline—Energetic and economic aspects. *International Journal of Hydrogen Energy*. 1998;23:387-96.
- [3] Cruz FE, Junior SdO. Petroleum Refinery Hydrogen Production Unit: Exergy and Production Cost Evaluation. *International Journal of Thermodynamics*. 2008;11:187-93.
- [4] Guo Z, Wang S, Guo L, Xinbao L. Catalytic steam reforming of ethanol for hydrogen production over Ni/CeO₂-ZrO₂ catalysts. *BioResources*. 2011;6:4092-102.
- [5] Da Costa-Serra JF, Navarro MT, Rey F, Chica A. Bioethanol steam reforming on Ni-based modified mordenite. Effect of mesoporosity, acid sites and alkaline metals. *International Journal of Hydrogen Energy*. 2012;37:7101-8.
- [6] Llera I, Mas V, Bergamini ML, Laborde M, Amadeo N. Bio-ethanol steam reforming on Ni based catalyst. Kinetic study. *Chemical Engineering Science*. 2012;71:356-66.
- [7] Abatzoglou N, Fauteux-Lefebvre C. Review of catalytic syngas production through steam or dry reforming and partial oxidation of studied liquid compounds. *Wiley Interdiscip Rev Energy Environ*. 2016;5:169-87.
- [8] Mohanty P, Pant KK, Mittal R. Hydrogen generation from biomass materials: challenges and opportunities. *Wiley Interdiscip Rev Energy Environ*. 2015;4:139-55.
- [9] Silva JM, Soria MA, Madeira LM. Challenges and strategies for optimization of glycerol steam reforming process. *Renewable and Sustainable Energy Reviews*. 2015;42:1187-213.
- [10] Rossi CCRS, Alonso CG, Antunes OAC, Guirardello R, Cardozo-Filho L. Thermodynamic analysis of steam reforming of ethanol and glycerine for hydrogen production. *International Journal of Hydrogen Energy*. 2009;34:323-32.
- [11] Bizkarra K, Barrio VL, Arias PL, Cambra JF. Sustainable hydrogen production from bio-oil model compounds (meta-xylene) and mixtures (1-butanol, meta-xylene and furfural). *Bioresource Technology*. 2016;216:287-93.
- [12] Remón J, Broust F, Volle G, García L, Arauzo J. Hydrogen production from pine and poplar bio-oils by catalytic steam reforming. Influence of the bio-oil composition on the process. *International Journal of Hydrogen Energy*. 2015;40:5593-608.
- [13] Sayas S, Chica A. Furfural steam reforming over Ni-based catalysts. Influence of Ni incorporation method. *International Journal of Hydrogen Energy*. 2014;39:5234-41.
- [14] Carvalho FLS, Asencios YJO, Bellido JDA, Assaf EM. Bio-ethanol steam reforming for hydrogen production over Co₃O₄/CeO₂ catalysts synthesized by one-step polymerization method. *Fuel Processing Technology*. 2016;142:182-91.
- [15] Iulianelli A, Liguori S, Vita A, Italiano C, Fabiano C, Huang Y, et al. The oncoming energy vector: Hydrogen produced in Pd-composite membrane reactor via bioethanol reforming over Ni/CeO₂ catalyst. *Catalysis Today*. 2016;259, Part 2:368-75.
- [16] Lee J-Y, Yoo M, Cha K, Lim TW, Hur T. Life cycle cost analysis to examine the economical feasibility of hydrogen as an alternative fuel. *International Journal of Hydrogen Energy*. 2009;34:4243-55.
- [17] Andrew SPS. Catalysts and Catalytic Processes in The Steam Reforming of Naphtha. *Product R&D*. 1969;8:321-4.
- [18] Di L, Yao S, Li M, Wu G, Dai W, Wang G, et al. Selective Catalytic Hydrogenolysis of Carbon–Carbon σ Bonds in Primary Aliphatic Alcohols over Supported Metals. *ACS Catalysis*. 2015;5:7199-207.
- [19] Vizcaíno AJ, Carrero A, Calles JA. Hydrogen production by ethanol steam reforming over Cu–Ni supported catalysts. *International Journal of Hydrogen Energy*. 2007;32:1450-61.
- [20] Chica A, Sayas S. Effective and stable bioethanol steam reforming catalyst based on Ni and Co supported on all-silica delaminated ITQ-2 zeolite. *Catalysis Today*. 2009;146:37-43.

- [21] Morlanés N. Reaction mechanism of naphtha steam reforming on nickel-based catalysts, and FTIR spectroscopy with CO adsorption to elucidate real active sites. *International Journal of Hydrogen Energy*. 2013;38:3588-96.
- [22] Cui X, Kær SK. Thermodynamic analysis of steam reforming and oxidative steam reforming of propane and butane for hydrogen production. *International Journal of Hydrogen Energy*. 2018.
- [23] Angeli SD, Pilitsis FG, Lemonidou AA. Methane steam reforming at low temperature: Effect of light alkanes' presence on coke formation. *Catalysis Today*. 2015;242:119-28.
- [24] Tartakovsky L, Sheintuch M. Fuel reforming in internal combustion engines. *Progress in Energy and Combustion Science*. 2018;67:88-114.
- [25] Hou L-y, Zhang D-r, Zhang X-x. Interaction between thermal cracking and steam reforming reactions of aviation kerosene. *Fuel Processing Technology*. 2017;167:655-62.
- [26] Xiao Z, Ji S, Hou F, Li Y, Zhang H, Wang L, et al. n-Dodecane steam reforming catalyzed by Ni-Ce-Pr catalysts. Part 1: Catalyst preparation and Pr doping. *Catalysis Today*. 2018.
- [27] Li L, Tang D, Song Y, Jiang B, Zhang Q. Hydrogen production from ethanol steam reforming on Ni-Ce/MMT catalysts. *Energy*. 2018;149:937-43.
- [28] Lee JH, Do JY, Park N-K, Ryu H-J, Seo MW, Kang M. Hydrogen production on Pd_{0.01}Zn_{0.29}Mg_{0.7}Al₂O₄ spinel catalyst by low temperature ethanol steam reforming reaction. *Journal of the Energy Institute*. 2018.
- [29] Dobosz J, Małecka M, Zawadzki M. Hydrogen generation via ethanol steam reforming over Co/HAp catalysts. *Journal of the Energy Institute*. 2018;91:411-23.
- [30] Dai R, Zheng Z, Sun C, Li X, Wang S, Wu X, et al. Pt nanoparticles encapsulated in a hollow zeolite microreactor as a highly active and stable catalyst for low-temperature ethanol steam reforming. *Fuel*. 2018;214:88-97.
- [31] Mulewa W, Tahir M, Amin NAS. MMT-supported Ni/TiO₂ nanocomposite for low temperature ethanol steam reforming toward hydrogen production. *Chemical Engineering Journal*. 2017;326:956-69.
- [32] Compagnoni M, Tripodi A, Di Michele A, Sassi P, Signoretto M, Rossetti I. Low temperature ethanol steam reforming for process intensification: New Ni/MxO-ZrO₂ active and stable catalysts prepared by flame spray pyrolysis. *International Journal of Hydrogen Energy*. 2017;42:28193-213.
- [33] Rossetti I, Lasso J, Nichele V, Signoretto M, Finocchio E, Ramis G, et al. Silica and zirconia supported catalysts for the low-temperature ethanol steam reforming. *Applied Catalysis B: Environmental*. 2014;150-151:257-67.
- [34] Jeon J, Nam S, Ko CH. Rapid evaluation of coke resistance in catalysts for methane reforming using low steam-to-carbon ratio. *Catalysis Today*. 2018;309:140-6.
- [35] Chen M, Wang Y, Yang Z, Liang T, Liu S, Zhou Z, et al. Effect of Mg-modified mesoporous Ni/Attapulgit catalysts on catalytic performance and resistance to carbon deposition for ethanol steam reforming. *Fuel*. 2018;220:32-46.
- [36] Bosko ML, Ferreira N, Catena A, Sergio Moreno M, Múnera JF, Cornaglia L. Catalytic behavior of Ru nanoparticles supported on carbon fibers for the ethanol steam reforming reaction. *Catalysis Communications*. 2018;114:19-23.
- [37] Araiza DG, Gómez-Cortés A, Díaz G. Effect of ceria morphology on the carbon deposition during steam reforming of ethanol over Ni/CeO₂ catalysts. *Catalysis Today*. 2018.
- [38] Da Costa-Serra JF, Chica A. Catalysts based on Co-Birnessite and Co-Todorokite for the efficient production of hydrogen by ethanol steam reforming. *International Journal of Hydrogen Energy*. 2018.
- [39] Navarro RM, Guil-Lopez R, Ismail AA, Al-Sayari SA, Fierro JLG. Ni- and PtNi-catalysts supported on Al₂O₃ for acetone steam reforming: Effect of the modification of support with Ce, La and Mg. *Catalysis Today*. 2015;242:60-70.
- [40] Pérez-Moreno L, Soler J, Herguido J, Menéndez M. Stable hydrogen production by methane steam reforming in a two zone fluidized bed reactor: Experimental assessment. *Journal of Power Sources*. 2013;243:233-41.

- [41] Velu S, Suzuki K, Vijayaraj M, Barman S, Gopinath CS. In situ XPS investigations of Cu_{1-x}Ni_xZnAl-mixed metal oxide catalysts used in the oxidative steam reforming of bio-ethanol. *Applied Catalysis B: Environmental*. 2005;55:287-99.
- [42] Takehira K. "Intelligent" reforming catalysts: Trace noble metal-doped Ni/Mg(Al)O derived from hydrotalcites. *Journal of Natural Gas Chemistry*. 2009;18:237-59.
- [43] Lucrédio AF, Bellido JDA, Assaf EM. Effects of adding La and Ce to hydrotalcite-type Ni/Mg/Al catalyst precursors on ethanol steam reforming reactions. *Applied Catalysis A: General*. 2010;388:77-85.
- [44] Bepalko N, Roger A-C, Bussi J. Comparative study of NiLaZr and CoLaZr catalysts for hydrogen production by ethanol steam reforming: Effect of CO₂ injection to the gas reactants. Evidence of Rh role as a promoter. *Applied Catalysis A: General*. 2011;407:204-10.
- [45] Shi Q, Peng Z, Chen W, Zhang N. La₂O₂CO₃ supported Ni-Fe catalysts for hydrogen production from steam reforming of ethanol. *Journal of Rare Earths*. 2011;29:861-5.
- [46] Choong CKS, Huang L, Zhong Z, Lin J, Hong L, Chen L. Effect of calcium addition on catalytic ethanol steam reforming of Ni/Al₂O₃: II. Acidity/basicity, water adsorption and catalytic activity. *Applied Catalysis A: General*. 2011;407:155-62.
- [47] Kwak BS, Lee JS, Lee JS, Choi B-H, Ji MJ, Kang M. Hydrogen-rich gas production from ethanol steam reforming over Ni/Ga/Mg/Zeolite Y catalysts at mild temperature. *Applied Energy*. 2011;88:4366-75.
- [48] He L, Berntsen H, Chen D. Approaching Sustainable H₂ Production: Sorption Enhanced Steam Reforming of Ethanol. *The Journal of Physical Chemistry A*. 2010;114:3834-44.
- [49] He L, Berntsen H, Ochoa-Fernández E, Walmsley JC, Blekkan EA, Chen D. Co-Ni Catalysts Derived from Hydrotalcite-Like Materials for Hydrogen Production by Ethanol Steam Reforming. *Topics in Catalysis*. 2009;52:206-17.
- [50] Mariño F, Baronetti G, Jobbágy Ma, Laborde M. Cu-Ni-K/γ-Al₂O₃ supported catalysts for ethanol steam reforming: Formation of hydrotalcite-type compounds as a result of metal-support interaction. *Applied Catalysis A: General*. 2003;238:41-54.
- [51] Resini C, Montanari T, Barattini L, Ramis G, Busca G, Presto S, et al. Hydrogen production by ethanol steam reforming over Ni catalysts derived from hydrotalcite-like precursors: Catalyst characterization, catalytic activity and reaction path. *Applied Catalysis A: General*. 2009;355:83-93.
- [52] Vizcaino AJ, Lindo M, Carrero A, Calles JA. Hydrogen production by steam reforming of ethanol using Ni catalysts based on ternary mixed oxides prepared by coprecipitation. *International Journal of Hydrogen Energy*. 2012;37:1985-92.
- [53] Li M, Wang X, Li S, Wang S, Ma X. Hydrogen production from ethanol steam reforming over nickel based catalyst derived from Ni/Mg/Al hydrotalcite-like compounds. *International Journal of Hydrogen Energy*. 2010;35:6699-708.
- [54] Romero A, Jobbágy M, Laborde M, Baronetti G, Amadeo N. Ni(II)-Mg(II)-Al(III) catalysts for hydrogen production from ethanol steam reforming: Influence of the Mg content. *Applied Catalysis A: General*. 2014;470:398-404.
- [55] Wu YJ, Li P, Yu JG, Cunha AF, Rodrigues AE. Sorption-enhanced steam reforming of ethanol on NiMgAl multifunctional materials: Experimental and numerical investigation. *Chemical Engineering Journal*. 2013;231:36-48.
- [56] Zeng G, Gu R, Li Y. The preparation and catalytic behavior of a shell-core Ni/Mg-Al catalyst for ethanol steam reforming. *International Journal of Hydrogen Energy*. 2013;38:11256-67.
- [57] Contreras JL, Salmones J, Colín-Luna JA, Nuño L, Quintana B, Córdova I, et al. Catalysts for H₂ production using the ethanol steam reforming (a review). *International Journal of Hydrogen Energy*. 2014;39:18835-53.
- [58] Anjaneyulu C, Costa LOOd, Ribeiro MC, Rabelo-Neto RC, Mattos LV, Venugopal A, et al. Effect of Zn addition on the performance of Ni/Al₂O₃ catalyst for steam reforming of ethanol. *Applied Catalysis A: General*. 2016;519:85-98.

- [59] Melo F, Morlanés N. Synthesis, characterization and catalytic behaviour of NiMgAl mixed oxides as catalysts for hydrogen production by naphtha steam reforming. *Catalysis Today*. 2008;133–135:383-93.
- [60] Melo F, Morlanés N. Naphtha steam reforming for hydrogen production. *Catalysis Today*. 2005;107-108:458-66.
- [61] Zazoua H, Saadi A, Bachari K, Halliche D, Rabia C. Synthesis and characterization of Mg–M (M: Al, Fe, Cr) layered double hydroxides and their application in the hydrogenation of benzaldehyde. *Research on Chemical Intermediates*. 2014;40:931-46.
- [62] Zhang H, Wang J, Zhang B, Liu Q, Li S, Yan H, et al. Synthesis of a hydrotalcite-like compound from oil shale ash and its application in uranium removal. *Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects*. 2014;444:129-37.
- [63] Kühn S, Tarasov A, Zander S, Kasatkin I, Behrens M. Cu-Based Catalyst Resulting from a Cu,Zn,Al Hydrotalcite-Like Compound: A Microstructural, Thermoanalytical, and In Situ XAS Study. *Chemistry – A European Journal*. 2014;20:3782-92.
- [64] Wang L, Li D, Watanabe H, Tamura M, Nakagawa Y, Tomishige K. Catalytic performance and characterization of Co/Mg/Al catalysts prepared from hydrotalcite-like precursors for the steam gasification of biomass. *Applied Catalysis B: Environmental*. 2014;150–151:82-92.
- [65] Homs N, Llorca J, de la Piscina PR. Low-temperature steam-reforming of ethanol over ZnO-supported Ni and Cu catalysts: The effect of nickel and copper addition to ZnO-supported cobalt-based catalysts. *Catalysis Today*. 2006;116:361-6.
- [66] Barroso MN, Gomez MF, Arrúa LA, Abello MC. Hydrogen production by ethanol reforming over NiZnAl catalysts. *Applied Catalysis A: General*. 2006;304:116-23.
- [67] Wang T, Chen L-Q, Liu Z-K. Lattice Parameters and Local Lattice Distortions in fcc-Ni Solutions. *Metallurgical and Materials Transactions A*. 2007;38:562-9.
- [68] Malik Z, Grytsiv A, Rogl P, Giester G. Phase relations and crystal structures in the system Ce–Ni–Zn at 800 °C. *Journal of Solid State Chemistry*. 2012;194:80-90.
- [69] Malik Z, Grytsiv A, Rogl P, Giester G, Bursik J. Phase relations and structural features in the system Ni–Zn–B. *Journal of Solid State Chemistry*. 2013;198:150-61.
- [70] Goicoechea S, Kraleva E, Sokolov S, Schneider M, Pohl M-M, Kockmann N, et al. Support effect on structure and performance of Co and Ni catalysts for steam reforming of acetic acid. *Applied Catalysis A: General*. 2016;514:182-91.
- [71] Friedrich M, Teschner D, Knop-Gericke A, Armbrüster M. Surface and Subsurface Dynamics of the Intermetallic Compound ZnNi in Methanol Steam Reforming. *The Journal of Physical Chemistry C*. 2012;116:14930-5.
- [72] Cullity BD. *Elements of X-ray Diffraction* 1878.
- [73] Mile B, Stirling D, Zammit MA, Lovell A, Webb M. TPR studies of the effects of preparation conditions on supported nickel catalysts. *Journal of Molecular Catalysis*. 1990;62:179-98.
- [74] Velu S, Suzuki K, Kapoor MP, Tomura S, Ohashi F, Osaki T. Effect of Sn Incorporation on the Thermal Transformation and Reducibility of M(II)Al-Layered Double Hydroxides [M(II) = Ni or Co]. *Chemistry of Materials*. 2000;12:719-30.
- [75] Velu S, Suzuki K, Osaki T. A comparative study of reactions of methanol over catalysts derived from NiAl- and CoAl-layered double hydroxides and their Sn-containing analogues. *Catalysis Letters*. 2000;69:43-50.
- [76] Jing F, Zhang Y, Luo S, Chu W, Qian W. Nano-size MZnAl (M=Cu, Co, Ni) metal oxides obtained by combining hydrothermal synthesis with urea homogeneous precipitation procedures. *Applied Clay Science*. 2010;48:203-7.
- [77] Da Costa-Serra JF, Guil-López R, Chica A. Co/ZnO and Ni/ZnO catalysts for hydrogen production by bioethanol steam reforming. Influence of ZnO support morphology on the catalytic properties of Co and Ni active phases. *International Journal of Hydrogen Energy*. 2010;35:6709-16.

- [78] Buitrago-Sierra R, Ruiz-Martínez J, Serrano-Ruiz JC, Rodríguez-Reinoso F, Sepúlveda-Escribano A. Ethanol steam reforming on Ni/Al₂O₃ catalysts: Effect of the addition of Zn and Pt. *Journal of Colloid and Interface Science*. 2012;383:148-54.
- [79] Pan Z, Wang R, Chen J. Deoxygenation of methyl laurate as a model compound on Ni-Zn alloy and intermetallic compound catalysts: Geometric and electronic effects of oxophilic Zn. *Applied Catalysis B: Environmental*. 2018;224:88-100.
- [80] Vizcaíno AJ, Lindo M, Carrero A, Calles JA. Hydrogen production by steam reforming of ethanol using Ni catalysts based on ternary mixed oxides prepared by coprecipitation. *International Journal of Hydrogen Energy*. 2012;37:1985-92.
- [81] Yuan H, Zhu X, Han J, Wang H, Ge Q. Rhenium-promoted selective CO₂ methanation on Ni-based catalyst. *Journal of CO₂ Utilization*. 2018;26:8-18.
- [82] Kunkes EL, Simonetti DA, Dumesic JA, Pyrz WD, Murillo LE, Chen JG, et al. The role of rhenium in the conversion of glycerol to synthesis gas over carbon supported platinum–rhenium catalysts. *Journal of Catalysis*. 2008;260:164-77.
- [83] Simonetti DA, Kunkes EL, Dumesic JA. Gas-phase conversion of glycerol to synthesis gas over carbon-supported platinum and platinum–rhenium catalysts. *Journal of Catalysis*. 2007;247:298-306.
- [84] González-Castaño M, Ivanova S, Laguna OH, Martínez T LM, Centeno MA, Odriozola JA. Structuring Pt/CeO₂/Al₂O₃ WGS catalyst: Introduction of buffer layer. *Applied Catalysis B: Environmental*. 2017;200:420-7.
- [85] del Villar V, Barrio L, Helmi A, Annaland MVS, Gallucci F, Fierro JLG, et al. Effect of Re addition on the WGS activity and stability of Pt/CeO₂–TiO₂ catalyst for membrane reactor applications. *Catalysis Today*. 2016;268:95-102.
- [86] Azzam KG, Babich IV, Seshan K, Lefferts L. Role of Re in Pt–Re/TiO₂ catalyst for water gas shift reaction: A mechanistic and kinetic study. *Applied Catalysis B: Environmental*. 2008;80:129-40.
- [87] Radhakrishnan R, Willigan RR, Dardas Z, Vanderspurt TH. Water gas shift activity and kinetics of Pt/Re catalysts supported on ceria-zirconia oxides. *Applied Catalysis B: Environmental*. 2006;66:23-8.
- [88] Dong X, Jin B, Sun Y, Yu L. Urban gas production from low H₂/CO biogas using Re-promoted Ni catalysts supported on modified manganese sand. *Fuel*. 2018;220:60-71.
- [89] Dong X, Jin B, Sun Y, Shi K, Yu L. Re-promoted Ni-Mn bifunctional catalysts prepared by microwave heating for partial methanation coupling with water gas shift under low H₂/CO conditions. *Applied Catalysis A: General*. 2018;552:105-16.
- [90] Chayakul K, Srithanratana T, Hengrasme S. Catalytic activities of Re–Ni/CeO₂ bimetallic catalysts for water gas shift reaction. *Catalysis Today*. 2011;175:420-9.
- [91] Yuan Y, Iwasawa Y. Performance and Characterization of Supported Rhenium Oxide Catalysts for Selective Oxidation of Methanol to Methylal. *The Journal of Physical Chemistry B*. 2002;106:4441-9.
- [92] Martínez N, García R, Fierro JLG, Wheeler C, Austin RN, Gallagher JR, et al. Effect of Cu addition as a promoter on Re/SiO₂ catalysts in the hydrodeoxygenation of 2-methoxyphenol as a model bio oil compound. *Fuel*. 2016;186:112-21.
- [93] Zhang J, Lu F, Yu W, Chen J, Chen S, Gao J, et al. Selective hydrogenative cleavage of C–C bonds in sorbitol using Ni–Re/C catalyst under nitrogen atmosphere. *Catalysis Today*. 2014;234:107-12.
- [94] Xu Y, Harimoto T, Wang L, Hirano T, Kunieda H, Hara Y, et al. Effect of steam and hydrogen treatments on the catalytic activity of pure Ni honeycomb for methane steam reforming. *Chemical Engineering and Processing - Process Intensification*. 2018;129:63-70.
- [95] Hirano T, Xu Y. Catalytic properties of a pure Ni coil catalyst for methane steam reforming. *International Journal of Hydrogen Energy*. 2017;42:30621-9.
- [96] Sasaki K, Takahashi I, Kuramoto K, Tomomichi K, Terai T. Reactions on Ni-YSZ cermet anode of solid oxide fuel cells during internal steam reforming of n-octane. *Electrochimica Acta*. 2018;259:94-9.
- [97] Cui X, Kær SK. Thermodynamic analysis of steam reforming and oxidative steam reforming of propane and butane for hydrogen production. *International Journal of Hydrogen Energy*. 2018;43:13009-21.

4. ARTÍCULO 2-(RENV A)

[98] Tamasi G, Bonechi C, Magnani A, Leone G, Donati A, Pepi S, et al. 6 - Thermodynamic analysis of ethanol reforming for hydrogen production. In: Dalena F, Basile A, Rossi C, editors. *Bioenergy Systems for the Future*: Woodhead Publishing; 2017. p. 187-216.

[99] Tahir M, Mulewa W, Amin NAS, Zakaria ZY. Thermodynamic and experimental analysis on ethanol steam reforming for hydrogen production over Ni-modified TiO₂/MMT nanoclay catalyst. *Energy Conversion and Management*. 2017;154:25-37.

5. ARTÍCULO 3-RGVA

Natural sepiolite promoted with Ni as new and efficient catalyst for the sustainable production of hydrogen by steam reforming of the biodiesel by-products glycerol.

M. Menor, S. Sayas, A. Chica

Instituto de Tecnología Química (UPV-CSIC), Universitat Politècnica de València, Consejo Superior de Investigaciones Científicas, Avenida de los naranjos s/n, Valencia 46022, Spain.

Contenido

Datos de interés.....	157
Índices de calidad.....	157
ABSTRACT.....	159
5.1 INTRODUCTION.....	159
5.2. EXPERIMENTAL.....	160
5.2.1. Catalysts preparation.....	160
5.2.2. Characterization techniques.....	160
5.2.3. Catalytic study.....	161
5.3. RESULTS AND DISCUSSION.....	162
5.3.1. Catalysts Characterization.....	162
5.3.2. Glycerol steam reforming results.....	166
5.3.3. Deactivation studies.....	169
5.4. CONCLUSIONS.....	172
ACKNOWLEDGEMENTS.....	172
REFERENCES.....	173

Datos de interés.

- ✓ **Título:** Natural sepiolite promoted with Ni as new and efficient catalyst for the sustainable production of hydrogen by steam reforming of the biodiesel by-products glycerol.
- ✓ **Fecha de aceptación:** 20 Diciembre de 2016.
- ✓ **Autores:** M. Menor, S. Sayas, A. Chica
Instituto de Tecnología Química (UPV-CSIC), Universitat Politècnica de València, Consejo Superior de Investigaciones Científicas, Avenida de los naranjos s/n, Valencia 46022, Spain.
- ✓ **Revista:** Fuel
- ✓ **Páginas:** 351-358
- ✓ **Cuartil (año de publicación, 2016):** Q1
- ✓ **JIF (año de publicación, 2016):** 3,611
- ✓ **URL:** <http://dx.doi.org/10.1016/j.fuel.2016.12.068>

Índices de calidad.

El artículo se publicó en una revista científica de ámbito internacional en el área de la ingeniería química, “ingeniería energética” y “tecnología de potencia” y “tecnología de los combustibles”, ocupando la **posición 8 de 50 (13 de 50 en 2017)** en el campo de la tecnología de los combustibles, (**Q1**) con un **factor de impacto de 3,611** en el año en que fue publicado, **2016 (4,601 en 2017)**. El artículo ha sido **citado en 8 ocasiones** según *Scopus*.



Natural sepiolite promoted with Ni as new and efficient catalyst for the sustainable production of hydrogen by steam reforming of the biodiesel by-products glycerol



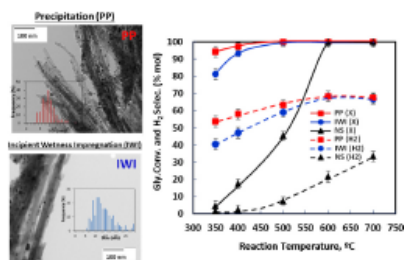
M. Menor, S. Sayas, A. Chica*

Instituto de Tecnología Química (UPV-CSIC), Universidad Politécnica de Valencia, Consejo Superior de Investigaciones Científicas, Avenida de los naranjos s/n, 46022 Valencia, Spain

HIGHLIGHTS

- Sepiolite promoted with Ni is used by the first time in the SR of Glycerol.
- Nickel has been successfully incorporated on sepiolite by PP and IW methods.
- PP method allowed preparing a catalyst with higher activity and H₂ selectivity.
- Catalyst prepared by PP exhibited lower by-products production.
- Higher stability against coke disposition was exhibited by catalyst prepared by PP.
- High exposed surface area of metallic Ni supports the better catalytic performance.

GRAPHICAL ABSTRACT



ARTICLE INFO

Article history:

Received 25 August 2016
Received in revised form 14 December 2016
Accepted 20 December 2016
Available online 30 December 2016

Keywords:

Steam reforming
Nickel catalyst
Natural sepiolite
Hydrogen production
Glycerol

ABSTRACT

Glycerol, a byproduct derived from the production of biodiesel, is currently in oversupply because of the increase of biodiesel production. One approach to alleviate this problem is to transform glycerol into valuable chemicals or energy. Catalytic steam reforming of glycerol to produce hydrogen (a promising energy vector) could be a valuable option; however efficient catalysts are still under study. In this work, natural sepiolite promoted with Ni incorporated by two different methods: precipitation and incipient wetness impregnation, has been prepared and studied by the first time in the steam reforming of glycerol (SRG). At low temperatures (350–400 °C) the catalyst prepared by the patented precipitation method showed the highest glycerol conversion and hydrogen selectivity. In addition, the production of undesired product (CO, C₂H₄O, C₂H₆O and C₂H₄) and deactivation were found significantly lower for this catalyst. Its higher metallic active surface area, lower size and well-dispersed Ni metallic particles determined by XRD, H₂-Chemisorption, TPR and TEM, seem to be the major responsible of this improved catalytic performance. Thus, natural sepiolite promoted with Ni incorporated by the patented precipitation method can be considered a promised catalytic material to produce renewable hydrogen by the steam reforming of glycerol at low-milder reaction conditions (350–500 °C).

© 2016 Elsevier Ltd. All rights reserved.

1. Introduction

Renewable energy sources are highly beneficial in this age of petroleum reserves depletion and increasing environmental

* Corresponding author.

E-mail address: achica@itq.upv.es (A. Chica).

ABSTRACT.

Glycerol, a byproduct derived from the production of biodiesel, is currently in oversupply because of the increase of biodiesel production. One approach to alleviate this problem is to transform glycerol into valuable chemicals or energy. Catalytic steam reforming of glycerol to produce hydrogen (a promising energy vector) could be a valuable option; however, efficient catalysts are still under study. In this work, natural sepiolite promoted with Ni incorporated by two different methods: precipitation and incipient wetness impregnation, has been prepared and studied by the first time in the glycerol steam reforming (GSR). At low temperatures (350-400 ° C), the catalyst prepared by the patented precipitation method showed the highest glycerol conversion and hydrogen selectivity. In addition, the production of undesired product (CO, C₂H₄O, C₃H₆O and C₂H₄) and deactivation were found significantly lower for this catalyst. Its higher metallic active surface area, lower size and well-dispersed Ni metallic particles determined by XRD, H₂-Chemisorption, TPR and TEM, seem to be the major responsible of this improved catalytic performance. Thus, natural sepiolite promoted with Ni incorporated by the patented precipitation method can be considered a promised catalytic material to produce renewable hydrogen by the steam reforming of glycerol at low-milder reaction conditions (350-500°C).

Keywords: Steam Reforming, Nickel Catalyst, Natural Sepiolite, Hydrogen Production, Glycerol.

5.1 INTRODUCTION.

Renewable energy sources are highly beneficial in this age of petroleum reserves depletion and increasing environmental concerns [1]. Numerous renewable energy sources are being currently explored in order to promote a sustainable energetic development [2]. Biodiesel as biodegradable, non-toxic, near CO₂-neutral and environmentally beneficial fuel has become more attractive recently as alternative fuel to reduce dependency on fossil fuel [3-6]. Biodiesel market has been expanding from 14.2 million tons in 2008 to 29,1 million tons in 2014 [7]. As a by-product of biodiesel production through the general reaction of transesterification of vegetable oils, 10 wt. % of glycerol is generated. Although glycerol is used as a raw material in food, pharmaceutical, cosmetic, and tobacco products [8], the amount of produced glycerol is higher than demanded due to the increasing of biodiesel production. Thus, it is important to explore other alternatives able to valorize these high amounts of glycerol. One of those alternatives could be its conversion into H₂ through steam reforming reaction since it is one of the most economic and effective process to produce high amounts of H₂ from hydrocarbons [9-13].

Literature analysis shows a considerable number of works about the Steam Reforming of Glycerol (SRG) and its reactions involved [14-18]. The major part of the published studies regarding to this reaction are based on noble metal catalysts supported on alumina, carbon or modified alumina with cerium, lanthanum, magnesium or zirconium [18-20]. Noble metals such as Ru [21], Pt [22-25], and Pd [26] are very active and selective in the reforming reaction [27]; however their employment at large scale is limited by their high costs. For that reason, nickel based catalysts are being widely employed due to its lower price, higher availability and relatively great reforming activity [24, 26, 28-31].

The use of catalytic systems based on Ni metal is due to their activity on C-C, O-H and C-H bonds cleavage in the hydrocarbons to be reformed and because Ni also promotes the Water Gas Shift

Reaction (WGR) in order to remove adsorbed CO from the catalytic surface [32-34]. However, Ni-based catalysts suffer deactivation due to coke formation and sinterization of Ni metallic particles. The coke formation is usually related to the dehydration, cracking and polymerization reactions taking place in the acid sites of supports as alumina [35], while the metal sintering seems to be due to the limited thermal resistance of the support [36]. Thus, to improve the catalytic properties of Ni supported catalysts and to avoid their deactivation, non-acidic materials should be used as supports. The use of non-acid support will decrease the coke production by avoiding the formation of ethylene, its main precursor [37-39]. Recently, Natural Sepiolite promoted with Ni has been used by the first time in the steam reforming of furfural and toluene [40, 41]. This catalytic material exhibited a better catalytic performance, in term of activity and product selectivity, than traditional Ni support such as SiO₂, MgO or Al₂O₃. Thus, we decided also to explore the performance of this highly catalytic material in the steam reforming of glycerol, a valuable waste from biodiesel industries. Natural Sepiolite is formed by a mixture of SiO₂ and MgO oxides [Chemical Formula: Mg₄Si₆O₁₅(OH)₂₆(H₂O)]. It has been reported that the basic nature of MgO allows diminishing the formation of carbon precursors, reducing the coke deposition during reaction steps [15, 42-45]. In addition, the presence of SiO₂ has been also confirmed as a good support for the steam reforming of glycerol[46]. Specifically, in this paper, it has been explored the effect of the incorporation of the Ni in the NS using two different methods (precipitation and incipient wetness impregnation) over the catalytic performance. The characterization of the catalysts by BET area, TGA, XRD, H₂-Chemisorption, TPR, EA and TEM, has allowed establishing interesting relationships between their more relevant physico-chemical properties and the catalytic performance of the sepiolite-based catalysts promoted with Ni.

5.2. EXPERIMENTAL.

5.2.1. Catalysts preparation

Natural sepiolite used in this work (PAMGEL S9) has been supplied by the company Tolsa. Ni incorporation was carried out using two different methods: incipient wetness impregnation and precipitation. To incorporate the Ni by the incipient wetness impregnation an aqueous solution containing the required amount of Ni(NO₃)₂·6H₂O (Aldrich, 98%) was used to achieve a nominal concentration of Ni in the final catalyst of 20 wt.%. Precipitation method was performed as follows: two solutions were prepared, one of them containing Ni(NO₃)₂·6H₂O (Aldrich, 98%) and the other formed by a suspension of natural sepiolite in MilliQ water. Both were acidified with several drops of HNO₃ to reach a final pH of 2. Nickel solution was added over the sepiolite one using a syringe pump (Kd Scientific) under vigorous agitation. After that, NaOH was added to achieve a final pH of 11. In these conditions Ni species precipitate on the surface of the sepiolite as nickel hydroxide [47]. After that, the solution was filtered and dried in oven at 100°C for two hours. Supports containing Ni were calcined in muffle oven at 700°C during 3 h before reaction. They were labelled as: IWI (catalyst prepared by incipient wetness impregnation) and PP (catalyst prepared by precipitation).

5.2.2. Characterization techniques

Chemical composition of the natural sepiolite before and after the incorporation of Ni and the amount of Ni incorporated were determined by inductively coupled plasma atomic emission spectroscopy (ICP-AES), using a Varian Spectra A-10 Plus apparatus.

Changes in mass of a sample and heat flow as a function of temperature were determined by thermogravimetric analyses (TGA). TGA were performed in Mettler Toledo TGA/SDTA 851 equipment on 10-15 mg of sample under a flow of air ($10 \text{ cm}^3/\text{min}$) and heating at $10^\circ\text{C}/\text{min}$ from room temperature to 900°C .

Textural properties were obtained from the nitrogen adsorption isotherms determined at 77 K in Micromeritics ASAP 2000 equipment. Prior to the adsorption measurements, the samples were outgassed at 200°C during 24 h.

The crystalline phases in the catalysts were determined by X-ray diffraction after their reduction at 700°C . XRD patterns were obtained at room temperature in a Philips X'pert diffractometer using monochromatized $\text{CuK}\alpha$ radiation. Metallic crystallites average diameters were estimated from XRD patterns applying the Scherrer equation [48].

Transmission electron microscopy (TEM) was used to determine the size of the Ni metallic particles using its average surface. Each sample was ultrasonically dispersed in isopropanol and transferred to carbon coated copper grids. Micrographs were recorded using a Philips CM-10 microscope operating at 100 kV.

Metallic particle size, dispersion and active metal surface area were also estimated from H_2 adsorption using the double isotherm method on Quantachrome Autosorb-1 equipment. Prior to adsorption, the samples were reduced in situ in flowing hydrogen at the same reduction temperature applied before catalysis. After reduction, the samples were degassed for 2 h at the reduction temperature, and after lowered at 313 K. Then, pure H_2 was admitted and the first adsorption isotherm was measured. After evacuation at 313 K, the second isotherm was registered. The amount of chemisorbed hydrogen was then obtained by subtracting the two isotherms. The average Ni particle sizes were estimated from the metallic surface area assuming a spherical geometry. A stoichiometric Ni/H ratio of 1 (mol/mol) was assumed.

The reduction behaviour of the oxidized nickel phases were studied by temperature-programmed reduction (TPR) in Micromeritics Autochem 2910 equipment. About 50 mg of the calcined catalyst was initially flushed with 30 mL min^{-1} of Ar at room temperature during 30 min. Then a mixture of 10 vol.% of H_2 in Ar was passed through the catalyst at a total flow rate of $50 \text{ cm}^3 \cdot \text{min}^{-1}$ while temperature was increasing up till 900°C at a heating rate of $10^\circ\text{C min}^{-1}$. The H_2 consumption rate was monitored in a thermal conductivity detector (TCD) previously calibrated using the reduction of NiO as reference. The reduction degree was determined by TPR experiments comparing the total amount of hydrogen consumed by each catalyst with the theoretical amount of hydrogen that would be necessary to complete the reduction of NiO in the catalyst.

The amount of carbon deposited on the catalysts after the steam reforming reaction was determined by elemental analysis using a Carlo Erba 1106 analyser.

5.2.3. Catalytic study

Glycerol Steam Reforming (GSR) was performed in a continuous fixed bed reactor at atmospheric pressure, $\text{H}_2\text{O}/\text{glycerol}$ of 3, WHSV of 2.34 h^{-1} and a range of temperatures between 400°C and 700°C . Before setting up the reaction, the catalysts were reduced "in situ" in H_2 flow (100 mL min^{-1}) at 700°C during 2 h.

In a typical catalytic test the reactor is loaded with 0.5 g of catalyst (grain-size: 0.25-0.42 mm), diluted with the required amount of carborundum (SiC) (grain-size: 0.60-0.80 mm) to achieve a catalyst bed

of 5 cm³. The water and glycerol were fed together with a perfuse pump (Kd scientific), and vaporized at 200°C into a stream of nitrogen. The final gas flow was 90 ml min⁻¹.

The gas products were analysed using an online gas chromatograph (Varian 3800) equipped with two columns (TRB-5, L = 30 m, DI = 0.25 mm; CarboSieve SII, L = 3 m, DI = 2.1 mm) and two detectors: thermal conductivity (TCD) and flame ionization (FID). Liquid products were collected and analysed by off-line gas chromatograph (Varian 3800).

Glycerol conversion and products selectivity were determined according to the equations (1) and (2), where (FGly)₀ is the flow of glycerol fed to the reactor (mol s⁻¹), and (FGly)_f and F_j depict the flow of glycerol and the flow of the component j coming out from the reactor, respectively. Selectivity values were calculated as the molar percentage of the products obtained, excluding water.

$$X(\%, \text{mol}) = \frac{(F_{GLY})_0 - (F_{GLY})_f}{(F_{GLY})_0} \cdot 100 \quad (1)$$

$$S(\%, \text{mol}) = \frac{F_j}{(\sum F_j)_{\text{products}}} \cdot 100 \quad (2)$$

5.3. RESULTS AND DISCUSSION.

5.3.1. Catalysts Characterization.

The TGA profiles of the Ni catalyst supported on Natural Sepiolite (NS) by incipient wetness impregnation (IWI) and precipitation (PP) methods are presented in **Figure 5.3.1.1**. TGA of NS is also illustrated for comparison purposes. NS shows four peaks corresponding to the weight lost associated with loss of adsorbed water (<100°C), hydration water (200-300°C), coordination water (300-700°C) and loss of water through dihydroxylation (>700°C) [38]. Similar peaks have been observed on NS after Ni incorporation. Additionally, a peak around 270°C is detected and it is related to the decomposition of nickel nitrate to nickel oxide [49].

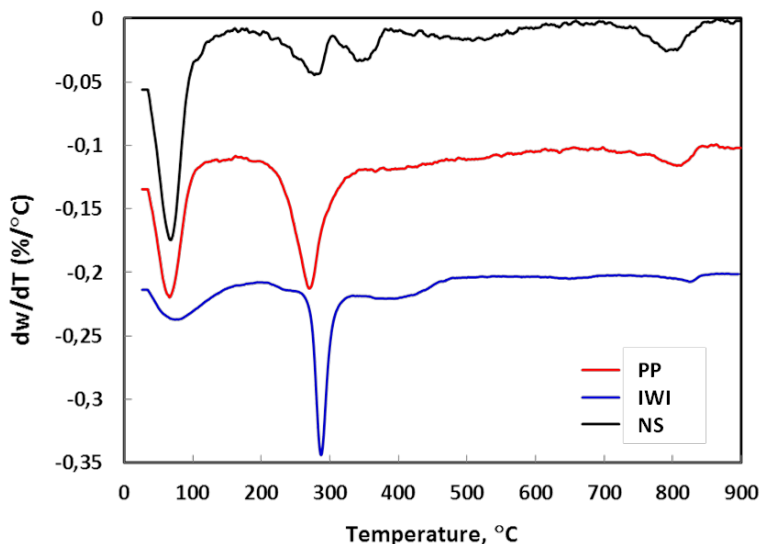


Figure 5.3.1.1. Weight loss profiles of NS support and PP and IWI catalysts during calcination under N_2 gas.

Chemical analysis of the NS and NS containing Ni was also carried out. **Table 5.3.1.1** show that sepiolite composition after Ni incorporation does not change significantly, indicating that precipitation and incipient wetness impregnation methods do not alter the composition of the sepiolite in the final catalyst.

Table 5.3.1.1. Chemical composition of the sepiolite-based catalysts. Support and Ni incorporated by wetness impregnation (IWI) and precipitation method (PP).

Sample	SiO ₂ (wt.%)	MgO (wt.%)	Al ₂ O ₃ (wt.%)	NaO (wt.%)	NiO (wt.%)	SiO ₂ /MgO
NS	67,03	30,24	2,50	0,23	-	2,21
IWI	44,80	19,88	1,68	0,01	20,9	2,25
PP	45,10	20,46	1,70	-	21,4	2,20

XRD profiles of NS as it was supplied and IWI and PP materials calcined at 700°C are presented in **Figure 5.3.1.2**. As it can be seen the most part of the sepiolite structure is lost after calcination at 700°C. Regarding calcined samples, the peaks at 37.3°, 43.2°, and 62.8° correspond to NiO (JCPDS 22-1189), while those at 74.9° and 78.8° correspond to MgNiO₂ (JCPDS 24-0712). Reduced samples at 700°C were also studied by XRD, **Figure 5.3.1.2**. For reduced samples the intensity peaks at 44°, 51.8°, and 76.5° correspond to metallic Ni (JCPDS 00-004-0850). As it can be seen the peaks corresponding to oxidized Ni disappear after the reduction step and new peaks corresponding to metallic Ni appear in the reduced samples.

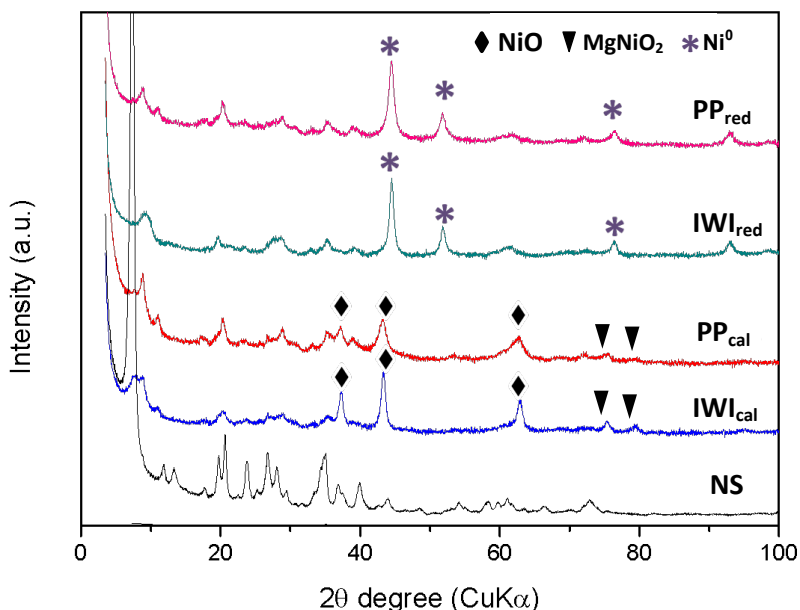


Figure 5.3.1.2. XRD profiles of NS support and calcined and reduced PP and IWI catalysts at 700°C.

Particle size of the metallic Ni was determined by XRD of the reduced samples using the Scherrer equation [50]. As it can be seen in Table 5.3.1.2, the lowest sizes of the Ni metallic particles correspond to the catalyst where Ni was introduced by precipitation (PP). The size of the Ni metallic particle was also determined by TEM (Figure 5.3.1.3) in order to corroborate the size calculated by XRD. As it can be seen, the average size of the Ni metallic particles matches quite well with the sizes determined by XRD, suggesting the presence of monocrystal of metallic nickel on the support.

Table 5.3.1.2: Ni content BET surface area, size of the Ni metallic particles (determined by XRD and TEM), active metal surface area and metallic Ni dispersion for the sepiolite-based catalysts studied in this work.

Catalyst	Ni (wt %)	BET Area ($\text{m}^2\cdot\text{g}^{-1}$)	Size Metallic Ni particle (nm)		Active metal surface area $\text{m}^2/\text{g}^{(a)}$	Ni ⁰ Dispersion (%) ^(a)
			XRD	TEM		
			NS	--		
IWI	20,9	102	12	11	0,52	0,39
PP	21,4	110	9	8	0,97	0,73

(a) Determined by Chemisorption.

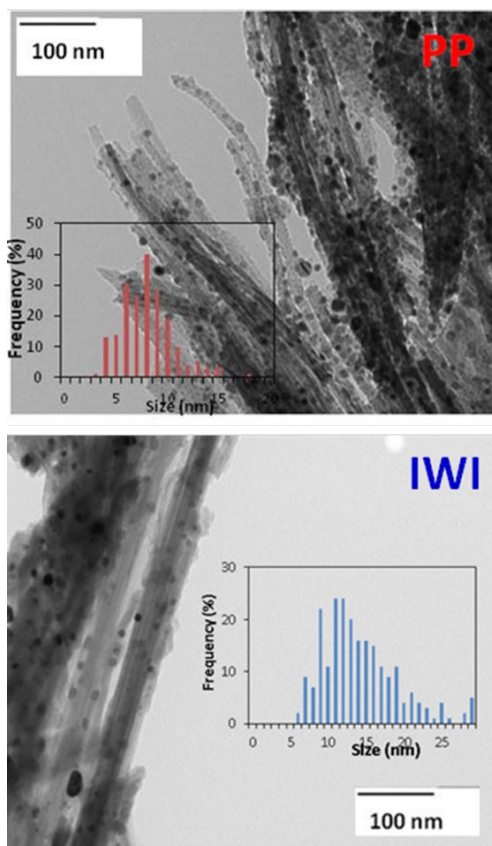


Figure 5.3.1.3. TEM micrographs of PP and IWI catalyst after calcination and reduction at 700°C.

Physisorption and chemisorption data for the different catalyst are also given in **Table 5.3.1.2**. The sample prepared by precipitation (PP) presented the highest BET surface area (110 m²/g). Also, the active metal surface area (0.968 m²/g) and metal dispersion (0.73%) were found to be the highest on this sample. The higher metal surface area and dispersion of metallic Ni supported on PP sample could be related to the better interaction of nickel precursor introduced by the precipitation method in the natural sepiolite-based support.

TPR measurements using H₂ are presented in **Figure 5.3.1.4**. As it can be observed, reduction profiles are different for both catalyst. IWI sample shows three main reduction peaks at 410°C, 530°C and 730°C, which according to the literature would reflect the reduction of nickel interacting with different components of the support. Specifically, these reduction peaks would correspond to the reduction of NiO [38, 40, 51-53], NiO-SiO₂[54-57] and NiO-MgO in the bulk [54], respectively. 20NiNS catalyst presents also three main reduction features, that would correspond to the reduction steps of NiO[38, 40, 51-53], NiO-MgO in the surface and NiO-MgO in the bulk [54]. The last peak at 830°C underscores the strong interaction between the metal and the support. From the TPR analysis, reduction degree at 700°C of the supported nickel species has been also determined. It has been found that both catalysts present almost the same degree of reducibility (57% IWI and 59% PP). As conclusion of the reduction studies it can be said that the differences found in the reduction profiles would be due to the difference in the catalyst preparation methods, which resulted in the different interaction of nickel with the components of the support.

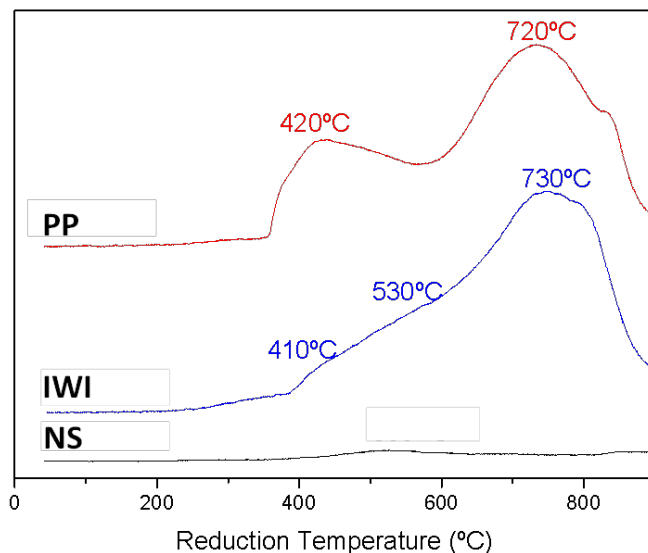


Figure 5.3.1.4. H₂ TPR measurements of NS support and PP and IWI catalysts.

5.3.2. Glycerol steam reforming results.

Catalytic activity and product selectivity with their corresponding error bar for NS support and for Ni-based catalysts are shown in Figure 5.3.2.1, Figure 5.3.2.2, and Figure 5.3.2.3. Glycerol conversion and product selectivity values represented in these Figures were determined in the steady state after 2, 5 hour of reaction time.

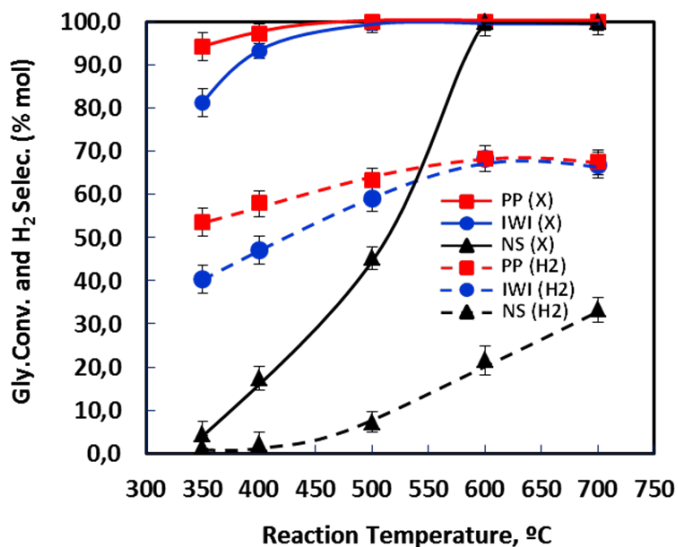


Figure 5.3.2.1. Conversion of glycerol and hydrogen selectivity versus reaction temperature. Reaction conditions: H₂O/Gly = 3, WHSV = 2.34 h⁻¹ and atmospheric pressure.

From the study of the reaction temperature showed in **Figure 5.3.2.1**, it can be seen that the glycerol conversion increased with temperature, reaching 100% at 500°C for the Ni-based catalysts and at 600°C for NS support (**Figure 5.3.2.1**). At low reaction temperature (350°C) the highest conversion values was found for the catalyst prepared by PP. This result seems to suggest that the incorporation of Ni by precipitation has a positive effect in the preparation of highly active sepiolite based catalyst promoted with Ni. Specifically, the smaller metallic Ni particles and higher active metallic surface area achieved by the precipitation method could explained the higher catalytic activity exhibited by this sample (PP), **Table 5.2.1.2**.

H₂ selectivity is also found that increased with the temperature, **Figure 5.2.2.1**. At low reaction temperatures (350°C) the sample prepared by precipitation exhibited the highest selectivity values (53% versus 40%). It can be noticed that the support (NS) itself, achieved high levels of activity, reaching 100% at higher temperatures. However, selectivity to hydrogen was significantly lower than in the Ni-based catalysts. With respect to CO, **Figure 5.2.2.2** shows that the sample PP presented a lower selectivity, especially at low reaction temperatures (350-500°C). Water gas shift reaction is favoured at low reaction temperatures [54]. This fact would explain the lower production of CO by the most active sample PP. For the NS support, the production of CO remains very high and constant, indicating that the WGSR is not occurring in a larger extension in the NS, where Ni is not present.

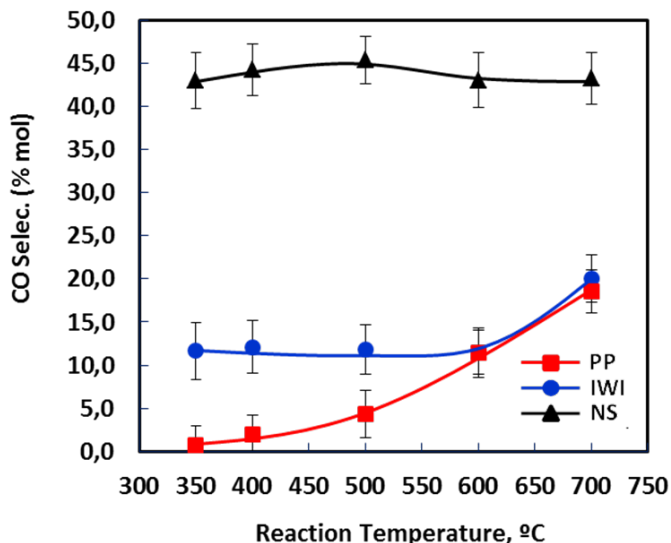


Figure 5.3.2.2. CO selectivity versus reaction temperature. Reaction conditions: H₂O/Gly = 3, WHSV = 2.34 h⁻¹ and atmospheric pressure.

The generation of others not desired products such as CH₄, C₃H₆O, C₂H₄, and C₂H₄O (**Figure 5.3.2.3A and 5.3.2.3B**) have been also studied. Glycerol decomposition to CH₄ is highly favorable at high reaction temperatures [58]. However, the presence of catalyst (**Figure 5.3.2.3A**) leads to a low production of CH₄ with the reaction temperature. These results would be indicating that the glycerol decomposition would be disfavoring in the samples containing Ni, explaining the lower production of CH₄ by these samples. It is possible that the lower concentration of CH₄ produced by the Ni-based catalyst, where the glycerol decomposition is disfavoring, is related to the methanation of CO and CO₂, which is well known that is promoted by Ni-based catalysts [59].

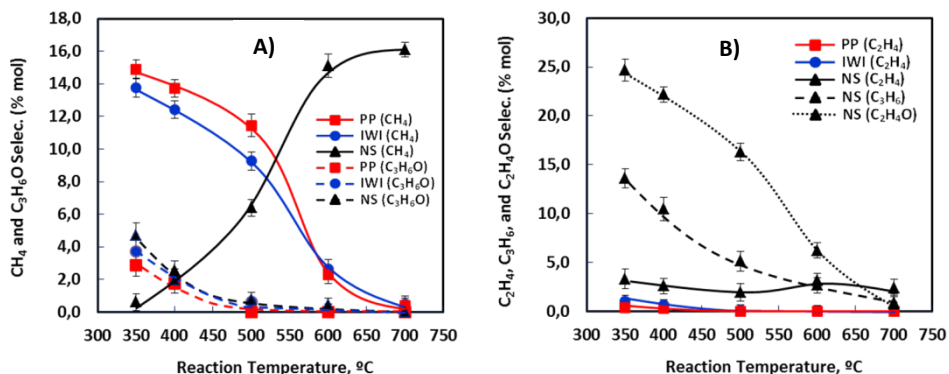


Figure 5.3.2.3. Reaction products selectivity versus reaction temperature. A) CH₄ and C₃H₆O. B) C₂H₂, C₃H₆ and C₂H₄O. Reaction conditions: H₂O/Gly = 3, WHSV = 2.34 h⁻¹ and atmospheric pressure.

The formation of C₃H₆O was detected in low quantities, even for the sepiolite support without Ni, **Figure 5.3.2.3 A**. This route would involve the presence of acid sites for dehydration reaction. The concentration of acid sites reported for the sepiolite materials are very low, supporting the low formation of acetone observed in all the samples, even for the sepiolite support without Ni [60, 61]. On the other hand, acetone selectivity is slightly lower in the samples containing Ni, **Figure 5.3.2.3 A**. Several studies report that acetone can be reformed at the reaction conditions used in the present work to obtain H₂ with high selectivity [62-64]. Thus, the low concentration of C₃H₆O detected in the Ni-based catalysts could be also explained by its reformed once it has been formed.

The production of ethylene, one of the most important coke precursors, is shown in **Figure 5.3.2.3 B**. The lowest ethylene selectivity is exhibited by the samples containing Ni suggesting that Ni presence decrease the production of ethylene. The formation of acetaldehyde and C₃H₆ only occurs in NS without Ni. Once again, the presence of Ni could be the major responsible of the non-formation of these not desired by-products.

Considering the catalytic results before exposed, a tentative reaction pathway for the Steam Reforming of Glycerol over NS and NS promoted with Ni is presented in **Figure 5.3.2.4**. The main reaction pathway occurred in our Ni-based catalysts is represented by the route (1). This route involves the typical Steam Reforming of glycerol, combined with Water Gas Shift Reaction and CO and CO₂ methanation [64]. When Ni is not present, the production of high amount of by-product such as C₃H₆O, C₂H₅O, C₃H₆, and C₂H₄ suggest that alternative pathways would be occurring according to the reaction routes represented by (2), (3) and (4). The route (2) suggests the transformation of glycerol to 1, 2-propanediol, and then a dehydration reaction to transform this intermediate to acetone (C₃H₆O) [65]. The route (3) transformed glycerol into ethylene glycol and its subsequent dehydration to form acetaldehyde (C₂H₄O) [19]. Finally, the route (4) involves the thermal decomposition of glycerol to C₂H₄, and its subsequent polymerization to form coke in the surface of the catalyst. The formation of the final products obtained through the reaction routes (2), (3), and (4) is significantly higher when natural sepiolite without nickel is used as catalyst in the SR of glycerol. On the contrary, the highest production of the valuable product H₂ is obtained when the natural sepiolite promoted with Ni is used as catalyst. Thus, the presence of Ni clearly decreases the presence of non-desired secondary products such as acetaldehyde and acetone. This decreasing could be explained considering the basic nature of sepiolite support, which could be suppressing the reaction routes (2) and (3), and the presence of Ni, which would be favoring the steam reforming of acetaldehyde and acetone to produce CO₂ and H₂ [59, 60, 66, 67].

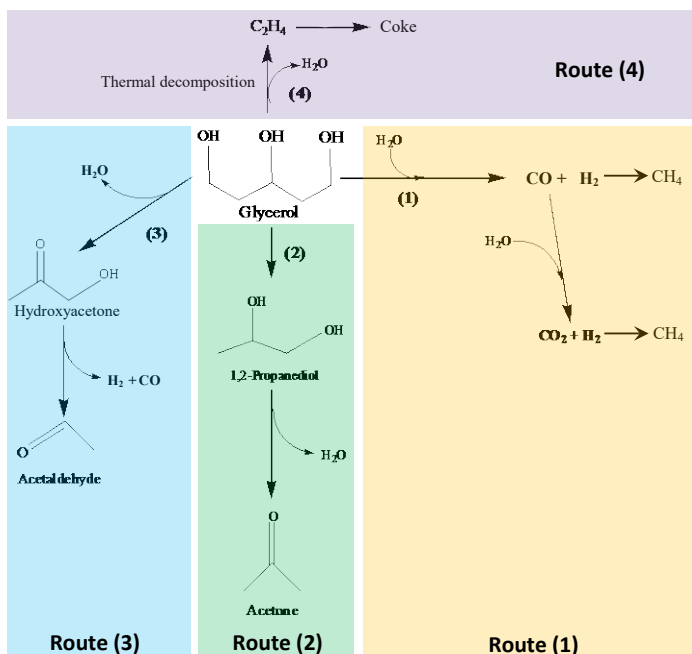


Figure 5.3.2.4. Reaction mechanism proposed for the steam reforming of glycerol over natural sepiolite promoted with Ni.

5.3.3. Deactivation studies.

Another important catalytic issue to be considered is the stability, which is related with the deactivation of the catalyst. Catalytic activity of the PP and IWI materials was studied with the reaction time. After 48 hours of stream at 500°C it can be seen that both catalysts presented low deactivation over time (**Table 5.3.3.1**). Nevertheless, the catalyst prepared by incipient wetness impregnation (IWI) seems to exhibit a higher deactivation (10% for IWI against 2% for PP). It is well known that the deactivation of a reforming catalyst is strongly influenced by the coke deposition and metal sinterization [18, 19, 39].

Table 5.3.3.1: Glycerol conversion, carbon deposition, particle size and level of sinterization of Ni metallic particles for the sepiolite-based catalysts. Support and IWI and PP catalysts prepared by incipient wetness impregnation and precipitation methods. Data obtained after 2.5 and 48 hour of reaction time. Reaction conditions: $H_2O/Gly=3$ (mol/mol), $WHSV = 2, 34 h^{-1}$, $400^{\circ}C$, and atmospheric pressure.

Catalyst	%Conv.		Carbon (mg after 48 h)	Size Metallic Ni particle (nm)		Sinterization (%) ^(a)
	2.5h	48h		XRD	TEM	
NS	17,3	--	288	--	--	--
IWI	93,2	83,3	368	12	12	9
PP	97,1	95,2	259	11	12	50

^(a) Degree of Ni sinterization calculated with the formula:

$\%Sinterization = 100 \cdot \left(\frac{size_{a,r} - size_{b,r}}{size_{b,r}} \right)$. Size of the metallic Ni particles before ($size_{b,r}$) and after reaction ($size_{a,r}$) determined by TEM.

Figure 5.3.3.1 shows the XRD of the catalysts after 48 hours of reaction time. The coexistence of NiO and metallic Ni has been detected in the used catalysts. The presence of NiO suggests that part of the supported metallic nickel is reoxidated during the SRG. It has been calculated the ratio between the intensity of the XRD peaks corresponding to NiO and Ni⁰ species (I_{Ni^0}/I_{NiO}). This ration was found significantly higher for 20NiNS catalyst (1.80 against 0.78 for sample IWI), suggesting that reoxidation of the metallic Ni in this sample seems to be occurring in a lower extension.

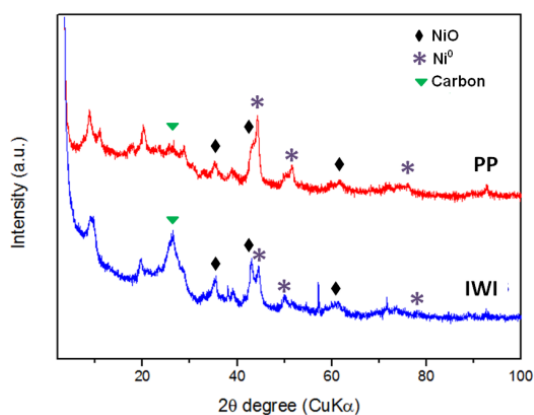


Figure 5.3.3.1. XRD profiles of PP and IWI catalysts after reaction.

Characteristic peaks of carbon deposits after reaction are also observed in the XRD of both samples. Nevertheless, the intensity of the XRD peak corresponding to carbon species (25-30°) was found clearly higher for the sample IWI, indicating a higher coke deposition in this sample. The amount of deposited coke after 48 hours of reaction time was determined by elemental analysis for each catalyst. As it is observed in **Table 5.3.3.1**, where the amount of coke generated per minute is presented, the IWI catalyst showed the largest coke production, as it was expected from the XRD data.

The size of the metallic Ni particles after reaction was also determined by XRD and TEM. As it can be seen in **Table 5.3.3.1**, and **Figures 5.3.3.2 and 5.3.3.3**, similar particle size was determined for both catalysts. This result seems to indicate that the Ni metallic particles supported on PP catalyst have suffered a higher sinterization level than the Ni metallic particles supported on IWI sample. However, this last sample showed a larger loss of activity. This result suggests that the coke deposition, together to the partial oxidation of the metallic Ni, could be the main contributors in the deactivation detected for the IWI sample.

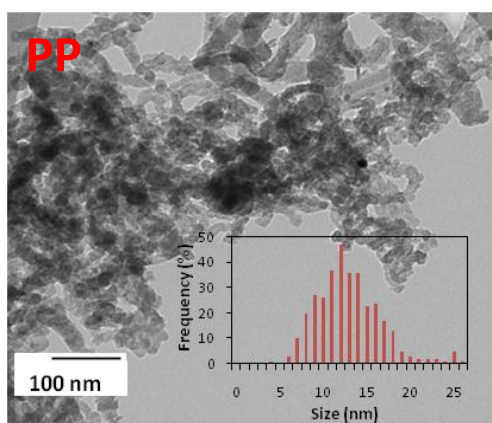


Figure 5.3.3.2. TEM micrographs of PP catalyst after reaction.

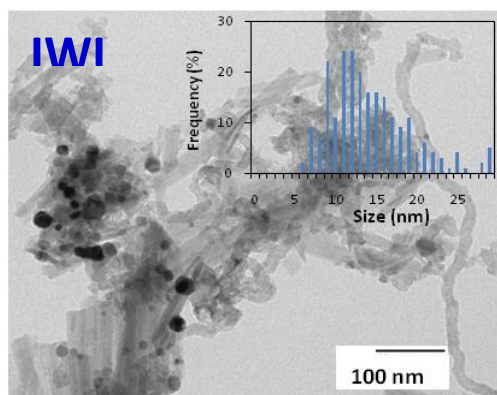


Figure 5.3.3.3. TEM micrographs of IWI catalyst after reaction.

The results presented here show that it is possible to prepare a glycerol steam reforming catalysts based on natural sepiolite promoted by Ni with high catalytic performance. It has been also shown that the method of incorporation of Ni affects significantly to the size of the metallic nickel particles and their interaction with the sepiolite support. Precipitation method has allowed preparing a sepiolite based material promoted with Ni with higher activity and selectivity in the SRG at low temperatures and higher resistance against metallic nickel oxidation and coke deposition.

5.4. CONCLUSIONS.

This is the first time that natural sepiolite has been studied as nickel support to prepare efficient catalyst to produce hydrogen by the steam reforming of the biodiesel by-product glycerol (GSR). Two different methods of nickel incorporation over natural sepiolite have been studied. Precipitation method leads to a catalytic material (PP) with enhanced catalytic properties at low-moderate reaction temperatures (350-500°C): higher catalytic activity and H₂ selectivity and lower production of undesired products (CO, CH₄, C₃H₆O, C₃H₆, and C₂H₄). Characterization data suggests that the enhanced catalytic performance of the PP sample could be related with its larger active metallic Ni surface area and its lower size and higher dispersed Ni metallic particles.

Stability studies show also that the deactivation occurs in less extension in the PP sample prepared by precipitation. This sample presented a lower oxidation of the metallic nickel and coke deposition but a large sinterization of the Ni metallic particles. These results seem to support that the method for the incorporation of Ni is of paramount importance to prepare a catalyst highly active, selective and stable in the SRG.

The sample prepared by precipitation (PP) could be considered a promised catalytic material for the sustainable production of hydrogen by the glycerol steam reforming (GSR) at milder reaction conditions (350-400°C).

ACKNOWLEDGEMENTS.

This work has been done into the project BIOTABACUM (Ref. IPT-2012-0060-120000). Authors thank to MINECO for funding this project under the INNPACTO 2012 call.

REFERENCES.

- [1] Huber GW, Iborra S, Corma A. Synthesis of Transportation Fuels from Biomass: Chemistry, Catalysts, and Engineering. *Chem Rev.* 2006;106:4044-98.
- [2] Parthasarathy P, Narayanan KS. Hydrogen production from steam gasification of biomass: Influence of process parameters on hydrogen yield - A review. *Renewable Energy.* 2014;66:570-9.
- [3] Demirbas A. Progress and recent trends in biofuels. *Progress in Energy and Combustion Science.* 2007;33:1-18.
- [4] Agarwal AK. Biofuels (alcohols and biodiesel) applications as fuels for internal combustion engines. *Progress in Energy and Combustion Science.* 2007;33:233-71.
- [5] Cortright RD, Davda RR, Dumesic JA. Hydrogen from catalytic reforming of biomass-derived hydrocarbons in liquid water. *Nature.* 2002;418:964-7.
- [6] Graboski MS, McCormick RL. Combustion of fat and vegetable oil derived fuels in diesel engines. *Progress in Energy and Combustion Science.* 1998;24:125-64.
- [7] *Infin. Renov. Inf. Biodiesel* 2015. 2015.
- [8] Pagliaro M, Ciriminna R, Kimura H, Rossi M, Della Pina C. Von Glycerin zu höherwertigen Produkten. *Angewandte Chemie.* 2007;119:4516-22.
- [9] Armor JN. The multiple roles for catalysis in the production of H₂. *Applied Catalysis a-General.* 1999;176:159-76.
- [10] Chun DH, Park JC, Hong SY, Lim JT, Kim CS, Lee H-T, et al. Highly selective iron-based Fischer-Tropsch catalysts activated by CO₂-containing syngas. *Journal of Catalysis.* 2014;317:135-43.
- [11] Thyssen VV, Maia TA, Assaf EM. Ni supported on La₂O₃-SiO₂ used to catalyze glycerol steam reforming. *Fuel.* 2013;105:358-63.
- [12] Lee S-C, Kim J-S, Shin WC, Choi M-J, Choung S-J. Catalyst deactivation during hydrogenation of carbon dioxide: Effect of catalyst position in the packed bed reactor. *Journal of Molecular Catalysis a-Chemical.* 2009;301:98-105.
- [13] Adhikari S, Fernando SD, Haryanto A. Hydrogen production from glycerin by steam reforming over nickel catalysts. *Renewable Energy.* 2008;33:1097-100.
- [14] Mitran G, Pavel OD, Florea M, Mieritz DG, Seo D-K. Hydrogen production from glycerol steam reforming over molybdena-alumina catalysts. *Catalysis Communications.* 2016;77:83-8.
- [15] Dieuzeide ML, Laborde M, Amadeo N, Cannilla C, Bonura G, Frusteri F. Hydrogen production by glycerol steam reforming: How Mg doping affects the catalytic behaviour of Ni/Al₂O₃ catalysts. *International Journal of Hydrogen Energy.* 2016;41:157-66.
- [16] Sad ME, Duarte HA, Vignatti C, Padró CL, Apesteguía CR. Steam reforming of glycerol: Hydrogen production optimization. *International Journal of Hydrogen Energy.* 2015;40:6097-106.
- [17] de Rezende SM, Franchini CA, Laura Dieuzeide M, Duarte de Farias AM, Amadeo N, Fraga MA. Glycerol steam reforming over layered double hydroxide-supported Pt catalysts. *Chemical Engineering Journal.* 2015;272:108-18.
- [18] Soares RR, Simonetti DA, Dumesic JA. Glycerol as a source for fuels and chemicals by low-temperature catalytic processing. *Angewandte Chemie-International Edition.* 2006;45:3982-5.
- [19] Pompeo F, Santori G, Nichio NN. Hydrogen and/or syngas from steam reforming of glycerol. Study of platinum catalysts. *International Journal of Hydrogen Energy.* 2010;35:8912-20.
- [20] Kunkes EL, Soares RR, Simonetti DA, Dumesic JA. An integrated catalytic approach for the production of hydrogen by glycerol reforming coupled with water-gas shift. *Applied Catalysis B-Environmental.* 2009;90:693-8.
- [21] Byrd AJ, Pant KK, Gupta RB. Hydrogen production from glycerol by reforming in supercritical water over Ru/Al₂O₃ catalyst. *Fuel.* 2008;87:2956-60.
- [22] Wen G, Xu Y, Ma H, Xu Z, Tian Z. Production of hydrogen by aqueous-phase reforming of glycerol. *International Journal of Hydrogen Energy.* 2008;33:6657-66.

- [23] Lehnert K, Claus P. Influence of Pt particle size and support type on the aqueous-phase reforming of glycerol. *Catalysis Communications*. 2008;9:2543-6.
- [24] Kunkes EL, Simonetti DA, Dumesic JA, Pyrz WD, Murillo LE, Chen JG, et al. The role of rhenium in the conversion of glycerol to synthesis gas over carbon supported platinum-rhenium catalysts. *Journal of Catalysis*. 2008;260:164-77.
- [25] Davda RR, Shabaker JW, Huber GW, Cortright RD, Dumesic JA. Aqueous-phase reforming of ethylene glycol on silica-supported metal catalysts. *Applied Catalysis B-Environmental*. 2003;43:13-26.
- [26] Karthikeyan D, Shin GS, Moon DJ, Kim JH, Park NC, Kim YC. Aqueous Phase Reforming of Glycerol Over the Pd Loaded Ni/Al₂O₃ Catalysts. *Journal of Nanoscience and Nanotechnology*. 2011;11:1443-6.
- [27] Simonetti DA, Rass-Hansen J, Kunkes EL, Soares RR, Dumesic JA. Coupling of glycerol processing with Fischer-Tropsch synthesis for production of liquid fuels. *Green Chemistry*. 2007;9:1073-83.
- [28] Profeti LPR, Ticianelli EA, Assaf EM. Production of hydrogen via steam reforming of biofuels on Ni/CeO(2)-Al(2)O(3) catalysts promoted by noble metals. *International Journal of Hydrogen Energy*. 2009;34:5049-60.
- [29] Valliyappan T, Ferdous D, Bakhshi NN, Dalai AK. Production of hydrogen and syngas via steam gasification of glycerol in a fixed-bed reactor. *Top Catal*. 2008;49:59-67.
- [30] Iriondo A, Barrio VL, Cambra JF, Arias PL, Güemez MB, Navarro RM, et al. Hydrogen Production from Glycerol Over Nickel Catalysts Supported on Al₂O₃ Modified by Mg, Zr, Ce or La. *Top Catal*. 2008;49:46.
- [31] Kugai J, Velu S, Song CS. Low-temperature reforming of ethanol over CeO₂-supported Ni-Rh bimetallic catalysts for hydrogen production. *Catalysis Letters*. 2005;101:255-64.
- [32] Haryanto A, Fernando SD, To SDF, Steele PH, Pordesimo L, Adhikari S. Hydrogen Production through the Water-Gas Shift Reaction: Thermodynamic Equilibrium versus Experimental Results over Supported Ni Catalysts. *Energy & Fuels*. 2009;23:3097-102.
- [33] Haryanto A, Fernando S, Murali N, Adhikari S. Current Status of Hydrogen Production Techniques by Steam Reforming of Ethanol: A Review. *Energy & Fuels*. 2005;19:2098-106.
- [34] Li Y, Fu Q, Flytzani-Stephanopoulos M. Low-temperature water-gas shift reaction over Cu- and Ni-loaded cerium oxide catalysts. *Applied Catalysis B-Environmental*. 2000;27:179-91.
- [35] Ni M, Leung DYC, Leung MKH. A review on reforming bio-ethanol for hydrogen production. *International Journal of Hydrogen Energy*. 2007;32:3238-47.
- [36] Seo JG, Youn MH, Park S, Chung JS, Song IK. Hydrogen production by steam reforming of liquefied natural gas (LNG) over Ni/Al(2)O(3)-ZrO(2) xerogel catalysts: Effect of calcination temperature of Al(2)O(3)-ZrO(2) xerogel supports. *International Journal of Hydrogen Energy*. 2009;34:3755-63.
- [37] Chica A, Sayas S. Effective and stable bioethanol steam reforming catalyst based on Ni and Co supported on all-silica delaminated ITQ-2 zeolite. *Catalysis Today*. 2009;146:37-43.
- [38] Wurzler GT, Rabelo-Neto RC, Mattos LV, Fraga MA, Noronha FB. Steam reforming of ethanol for hydrogen production over MgO-supported Ni-based catalysts. *Applied Catalysis a-General*. 2016;518:115-28.
- [39] Da Costa-Serra JF, Guil-Lopez R, Chica A. Co/ZnO and Ni/ZnO catalysts for hydrogen production by bioethanol steam reforming. Influence of ZnO support morphology on the catalytic properties of Co and Ni active phases. *International Journal of Hydrogen Energy*. 2010;35:6709-16.
- [40] Sayas S, Chica A. Furfural steam reforming over Ni-based catalysts. Influence of Ni incorporation method. *International Journal of Hydrogen Energy*. 2014;39:5234-41.
- [41] Sayas S. CA. 21st World Hydrogen Energy Conference 2016. In: WHEC Proceeding, Zaragoza, Spain. 13-16th June; p. 1089-90. 2016.
- [42] Liu S, Chen M, Chu L, Yang Z, Zhu C, Wang J, et al. Catalytic steam reforming of bio-oil aqueous fraction for hydrogen production over Ni-Mo supported on modified sepiolite catalysts. *International Journal of Hydrogen Energy*. 2013;38:3948-55.

- [43] Silva JM, Soria MA, Madeira LM. Challenges and strategies for optimization of glycerol steam reforming process. *Renewable & Sustainable Energy Reviews*. 2015;42:1187-213.
- [44] Go Y-J, Go G-S, Lee H-J, Moon D-J, Park N-C, Kim Y-C. The relation between carbon deposition and hydrogen production in glycerol steam reforming. *International Journal of Hydrogen Energy*. 2015;40:11840-7.
- [45] Bobadilla LF, Penkova A, Romero-Sarria F, Centeno MA, Odriozola JA. Influence of the acid-base properties over NiSn/MgO-Al₂O₃ catalysts in the hydrogen production from glycerol steam reforming. *International Journal of Hydrogen Energy*. 2014;39:5704-12.
- [46] Dieuzeide ML, Jobbagy M, Amadeo N. Glycerol steam reforming over Ni/ γ -Al₂O₃ catalysts, modified with Mg(II). Effect of Mg (II) content. *Catalysis Today*. 2013;213:50-7.
- [47] Pompeo F, Santori GF, Nichio NN. Hydrogen production by glycerol steam reforming with Pt/SiO₂ and Ni/SiO₂ catalysts. *Catalysis Today*. 2011;172:183-8.
- [48] Cullitty BD. *Elements of X-ray Diffraction*. Addison-Wesley. London 1878.
- [49] Vizcaino AJ, Carrero A, Calles JA. Hydrogen production by ethanol steam reforming over Cu-Ni supported catalysts. *International Journal of Hydrogen Energy*. 2007;32:1450-61.
- [50] Reuel RC, Bartholomew CH. The stoichiometries of H₂ and CO adsorptions on cobalt: Effects of support and preparation. *Journal of Catalysis*. 1984;85:63-77.
- [51] Nagata H. ST. Thermal analysis of sepiolite by means of DSC. *Thermal Analysis Process International Conference*. 1977;5:534-7.
- [52] Chen IW, Shiue DW. REDUCTION OF NICKEL - ALUMINA CATALYSTS. *Industrial & Engineering Chemistry Research*. 1988;27:429-34.
- [53] Barroso MN, Gomez MF, Arrua LA, Abello MC. Hydrogen production by ethanol reforming over NiZnAl catalysts. *Applied Catalysis a-General*. 2006;304:116-23.
- [54] Wang F, Xu L, Shi W. Syngas production from CO₂ reforming with methane over core-shell Ni@SiO₂ catalysts. *Journal of Co₂ Utilization*. 2016;16:318-27.
- [55] Saraswat SK, Pant KK. Synthesis of hydrogen and carbon nanotubes over copper promoted Ni/SiO₂ catalyst by thermocatalytic decomposition of methane. *Journal of Natural Gas Science and Engineering*. 2013;13:52-9.
- [56] Wang Y-H, Liu H-M, Xu B-Q. Durable Ni/MgO catalysts for CO₂ reforming of methane: Activity and metal-support interaction. *Journal of Molecular Catalysis a-Chemical*. 2009;299:44-52.
- [57] Peng K, Zhou L, Hu A, Tang Y, Li D. Synthesis and magnetic properties of Ni-SiO₂ nanocomposites. *Materials Chemistry and Physics*. 2008;111:34-7.
- [58] Mile B, Stirling D, Zammitt MA, Lovell A, Webb M. The location of nickel oxide and nickel in silica-supported catalysts: Two forms of "NiO" and the assignment of temperature-programmed reduction profiles. *Journal of Catalysis*. 1988;114:217-29.
- [59] Lazarevic S, Jankovic-Castvan I, Jovanovic D, Milonjic S, Janackovic D, Petrovic R. Adsorption of Pb²⁺, Cd²⁺ and Sr²⁺ ions onto natural and acid-activated sepiolites. *Applied Clay Science*. 2007;37:47-57.
- [60] Kitayama Y, Nomura M. ACIDIC PROPERTIES OF SEPIOLITE 1994.
- [61] Zhang L, Zhang Q, Liu Y, Zhang Y. Dry reforming of methane over Ni/MgO-Al₂O₃ catalysts prepared by two-step hydrothermal method. *Applied Surface Science*. 2016;389:25-33.
- [62] Guil-Lopez R, Navarro RM, Ismail AA, Al-Sayari SA, Fierro JLG. Influence of Ni environment on the reactivity of Ni-Mg-Al catalysts for the acetone steam reforming reaction. *International Journal of Hydrogen Energy*. 2015;40:5289-96.
- [63] Navarro RM, Guil-Lopez R, Gonzalez-Carballo JM, Cubero A, Ismail AA, Al-Sayari SA, et al. Bimetallic MNi/Al₂O₃-La catalysts (M = Pt, Cu) for acetone steam reforming: Role of M on catalyst structure and activity. *Applied Catalysis a-General*. 2014;474:168-77.
- [64] Hu X, Zhang L, Lu G. Pruning of the surface species on Ni/Al₂O₃ catalyst to selective production of hydrogen via acetone and acetic acid steam reforming. *Applied Catalysis A: General*. 2012;427-428:49-57.

- [65] Sutton D, Kelleher B, Ross JRH. Review of literature on catalysts for biomass gasification. *Fuel Processing Technology*. 2001;73:155-73.
- [66] Braga AH, Sodre ER, Santos JBO, de Paula Marques CM, Bueno JMC. Steam reforming of acetone over Ni- and Co-based catalysts: Effect of the composition of reactants and catalysts on reaction pathways. *Applied Catalysis B-Environmental*. 2016;195:16-28.
- [67] Seker E. The catalytic reforming of bio-ethanol over SiO₂ supported ZnO catalysts: The role of ZnO loading and the steam reforming of acetaldehyde. *International Journal of Hydrogen Energy*. 2008;33:2044-52.

6. ARTÍCULO 4-RFVA

**Furfural steam reforming over Ni-based catalysts. Influence of
Ni incorporation method.**

S. Sayas, A. Chica

*Instituto de Tecnología Química (UPV-CSIC), Universitat Politècnica de València,
Consejo Superior de Investigaciones Científicas, Avenida de los naranjos s/n,
Valencia 46022, Spain.*

Contenido

Datos de interés.....	181
Índices de calidad.....	181
ABSTRACT.....	183
6.1. INTRODUCTION.....	183
6.2. EXPERIMENTAL.....	184
6.2.1. Preparation of catalysts.....	184
6.2.2. Characterization techniques.....	184
6.2.3. Catalytic study.....	185
6.3. RESULTS AND DISCUSSION.....	186
6.3.1. Catalytic activity.....	186
6.3.2. Characterization.....	189
6.4. CONCLUSIONS.....	192
ACKNOWLEDGMENTS.....	193
REFERENCES.....	194

Datos de interés.

- ✓ **Título:** Furfural steam reforming over Ni-based catalysts. Influence of Ni incorporation method.
- ✓ **Fecha de aceptación:** 18 enero de 2014.
- ✓ **Autores:** S. Sayas, A. Chica
Instituto de Tecnología Química (UPV-CSIC), Universitat Politècnica de València, Consejo Superior de Investigaciones Científicas, Avenida de los naranjos s/n, Valencia 46022, Spain.
- ✓ **Revista:** International Journal of Hydrogen Energy.
- ✓ **Páginas:** 5234-5241.
- ✓ **Cuartil (año de publicación, 2014): Q1**
- ✓ **JIF (año de publicación, 2014): 3,313.**
- ✓ **URL:** <http://dx.doi.org/10.1016/j.ijhydene.2014.01.115>

Índices de calidad.

El artículo se publicó en una revista internacional contrastada del ámbito de la energía, “Energía renovable, sostenibilidad y medio ambiente”, “tecnología de potencia” y “tecnología de los combustibles”, ocupando la **posición 26 de 228** en el campo de la energía renovable (**40 de 395 en 2017**), sostenibilidad y medio ambiente, (**Q1**) con un **factor de impacto de 3,313** en el año en que fue publicado, **2014 (3,582 en 2017)**. El artículo ha sido **citado en 9 ocasiones** según *Scopus*.

Available online at www.sciencedirect.com

ScienceDirect

journal homepage: www.elsevier.com/locate/he

Furfural steam reforming over Ni-based catalysts. Influence of Ni incorporation method



S. Sayas, A. Chica*

Instituto de Tecnología Química (UPV-CSIC), Universidad Politécnica de Valencia, Consejo Superior de Investigaciones Científicas, Avenida de los naranjos s/n, 46022 Valencia, Spain

ARTICLE INFO

Article history:

Received 28 October 2013

Received in revised form

16 January 2014

Accepted 18 January 2014

Available online 18 February 2014

Keywords:

Steam reforming

Nickel

Sepiolite

Hydrogen

Furfural

ABSTRACT

Catalytic steam reforming of biomass-derived compounds as furfural could be a promising option to produce renewable hydrogen; however efficient catalysts are still under study. Different commercial supports (SiO_2 , Al_2O_3 , ASA, MgO, MgAl_2O_4 , ZnO, TiO_2 , Natural Sepiolite) incorporating Ni by incipient wetness impregnation have been initially tested in the Steam Reforming of Furfural (SRF). Among them, Ni supported in natural sepiolite exhibited the best catalytic activity. In order to improve the catalytic performance of this sepiolite-based catalyst an alternative method for the incorporation of Ni was explored (precipitation). Precipitation method led to a Ni-based catalyst highly active and selective in the production of hydrogen. In addition, the production of undesired products (CO and acetone) decreased significantly. Characterization by BET area, XRD, TEM and TPR shows that precipitation method allows to synthesize a Ni-based catalyst with higher BET surface area and smaller metallic nickel particles. These particular physico-chemical properties seem to be the major responsible of the better catalytic performance exhibited by the material prepared by precipitation.

Copyright © 2014, Hydrogen Energy Publications, LLC. Published by Elsevier Ltd. All rights reserved.

1. Introduction

Hydrogen has attracted much attention as an alternative fuels mainly due to environmental aspects [1]. Unfortunately, hydrogen is not freely available in nature and it must be produced by some means. Currently, about 75% of hydrogen we use today comes from natural gas reforming. Thus, the real environmental benefits in the use of hydrogen as fuel could be only achieved if its production was carried out from renewable sources [2]. A new eco-friendly reservoir of hydrogen is needed for a clean and sustainable production of energy. Biomass-derived compounds as furfural could be one of this source since it can be extracted directly from a variety of

agricultural byproducts, including corncobs, oat and wheat bran, sawdust, and rice husk [3,4], and bio-oil derived from fast pyrolysis of biomass [5]. The option to obtain hydrogen from furfural is quite new. Thus, new process and catalytic materials need to be developed. The few works about the steam reforming of furfural are focusing in the use of catalytic materials based on transition metals, i.e. Ni or Cu, supported on oxides [6–8]. Economically, it is accepted that Ni, operating at moderate temperatures, behaves as an excellent and cheaper material, compared with precious metals. Particularly, in the steam reforming of biomass-derived compounds Ni has exhibited good performance favoring C–C bond and O–H bond rupture [9–25,40]. In general, the catalytic performance of each catalyst (activity, selectivity, and stability)

* Corresponding author. Tel.: +34 96 387 70 00x78508; fax: +34 96 387 78 13.

E-mail address: achica@itq.upv.es (A. Chica).

0360-3199/\$ – see front matter Copyright © 2014, Hydrogen Energy Publications, LLC. Published by Elsevier Ltd. All rights reserved.
<http://dx.doi.org/10.1016/j.ijhydene.2014.01.115>

ABSTRACT.

Catalytic steam reforming of biomass-derived compounds as furfural could be a promising option to produce renewable hydrogen; however, efficient catalysts are still under study. Different commercial supports (SiO_2 , Al_2O_3 , ASA, MgO, MgAl_2O_3 , ZnO, TiO_2 , and Natural Sepiolite) incorporating Ni by incipient wetness impregnation have been initially tested in the Furfural Steam Reforming (FSR). Among them, Ni supported in natural sepiolite exhibited the best catalytic activity. In order to improve the catalytic performance of this sepiolite-based catalyst an alternative method for the incorporation of Ni was explored (precipitation). Precipitation method led to a Ni-based catalyst highly active and selective in the production of hydrogen. In addition, the production of undesired products (CO and acetone) decreased significantly. Characterization by BET area, XRD, TEM and TPR shows that precipitation method allows to synthesize a Ni-based catalyst with higher BET surface area and smaller metallic nickel particles. These particular physico-chemical properties seem to be the major responsible of the better catalytic performance exhibited by the material prepared by precipitation.

Keywords: : Steam Reforming, Nickel, Sepiolite, Hydrogen, Furfural

6.1. INTRODUCTION.

Hydrogen has attracted much attention as an alternative fuels mainly due to environmental aspects [1]. Unfortunately, hydrogen is not freely available in nature and it must be produced by some means. Currently, about 75% of hydrogen we use today comes from natural gas reforming. Thus, the real environmental benefits in the use of hydrogen as fuel could be only achieved if its production was carried out from renewable sources [2]. A new eco-friendly reservoir of hydrogen is needed for a clean and sustainable production of energy. Biomass-derived compounds as furfural could be one of this source since it can be extracted directly from a variety of agricultural byproducts, including corncobs, oat and wheat bran, sawdust, and rice husk [3, 4], and bio-oil derived from fast pyrolysis of biomass [5]. The option to obtain hydrogen from furfural is quite new. Thus, new process and catalytic materials need to be developed. The few works about the steam reforming of furfural are focusing in the use of catalytic materials based on transition metals, i.e. Ni or Cu, supported on oxides [6-8]. Economically, it is accepted that Ni, operating at moderate temperatures, behaves as an excellent and cheaper material, compared with precious metals. Particularly, in the steam reforming of biomass-derived compounds Ni has exhibited good performance favoring C-C bond and O-H bond rupture [8-25]. In general, the catalytic performance of each catalyst (activity, selectivity, and stability) depends on the nature of metal, type of precursor, preparation method, type of support, presence of additives and operating conditions. Among them, it is found that support plays an important role in the preparation of highly active and selective steam reforming catalysts since it helps in the dispersion of metal catalysts and enhances its activity via metal- support interactions [26, 27]. In addition, synthesis methods and pretreatment conditions of supported nickel catalysts are also important issues to prepare highly active steam reforming catalysts. This way, the activity of the steam reforming catalyst can be improved achieving a good dispersion of metallic sites on the support, while coke formation could decrease using non-acidic supports that would avoid the ethylene formation [26-28]. In the present work we have explored the performance of Ni incorporated in several supports (SiO_2 , Al_2O_3 , ASA (Amorphous Silica Alumina), ZnO, MgO, MgAl_2O_3 , TiO_2 and Sepiolite) in the FSR. The best results were obtained with sepiolite as support. Two different methods for the Ni incorporation in the sepiolite have been also explored, finding that the method of the incorporation of Ni has an important influence in its catalytic performance. The characterization of the sepiolite-based catalysts containing

Ni by BET area, XRD, TPR, and TEM has allowed to establish interesting relationships between their catalytic activity and physico-chemical properties.

6.2. EXPERIMENTAL.

6.2.1. Preparation of catalysts

Eight different commercial materials, SiO₂ (BASF), Al₂O₃ (Merck), ASA (Crossfield catalysts), MgO (Fluka), MgAl₂O₃ (Alfa Aesar), ZnO (Fluka), TiO₂ (Aldrich) and Natural Sepiolite (Tolsa S.A.), have been used as support of Ni. The incorporation of Ni was accomplished by incipient wetness impregnation with an aqueous solution containing the required amount of Ni(NO₃)₂·6H₂O (Aldrich, 98%) to achieve a nominal concentration of 15 wt% of Ni in the final catalysts. In addition, a second Ni incorporation method over the sepiolite support was performed according to the reference [29] with the proper modifications for the Ni incorporation (precipitation method). Specifically, to introduce the Ni two solutions were prepared, one with Ni(NO₃)₂·6H₂O (Aldrich, 98%) as nickel precursor which was acidified with several drops of HNO₃ to achieve pH = 2 and other containing the natural sepiolite. Nickel solution was added to the sepiolite solution using a syringe pump (Kd Scientific) under vigorous agitation. After, NaOH was added to achieve a final pH of 11, in these conditions Ni species precipitate on the surface of the sepiolite as nickel hydroxide [29]. Supports containing Ni were calcined in muffle oven at 600°C for 3 h before reaction.

6.2.2. Characterization techniques

The nickel content of all the samples and the chemical composition of the sepiolite sample before and after Ni incorporation methods were determined by atomic absorption spectrophotometry (AAS) in a Varian Spectra A-10 Plus apparatus.

Textural properties were obtained from the nitrogen adsorption isotherms determined at 77 K in Micromeritics ASAP 2000 equipment. Prior to the adsorption measurements the samples were outgassed at 200°C for 24 h.

X-ray diffraction was used to identify the nature of the crystalline phases present in the catalysts. XRD patterns were obtained at room temperature in a Philips X'pert diffractometer using monochromatized CuK α radiation. The crystalline particle size was calculated by Scherrer equation from characteristic peaks of each phase [30].

Transmission electron microscopy (TEM) was used to determine the size of supported Ni metallic particles. The samples were ultrasonically dispersed in carbon tetrachloride and transferred to carbon coated copper grids. Micrographs were recorded using a Philips CM-10 microscope operating at 100 kV.

The reduction behaviors of the supported oxidized nickel phases were studied by temperature programmed reduction (TPR) in Micromeritics Autochem 2910 equipment. About 50 mg of the calcined catalyst was initially flushed with 30 mL min⁻¹ of Ar at room temperature for 30 min. Then a mixture of 10 vol% of H₂ in Ar was passed through the catalyst at a total flow rate of 50 cm³ min⁻¹

while the temperature is increased up to 900°C at a heating rate of 10 °C min⁻¹. The H₂ consumption rate was monitored in a thermal conductivity detector (TCD) previously calibrated using the reduction of CuO as reference.

The degree of reduction was determined from TPR experiments comparing the total amount of hydrogen consumed by each catalyst with the theoretical amount of hydrogen, which is necessary to complete the reduction of NiO present in the catalyst.

Ni⁰ metal dispersions were estimated using two different procedures, first using the correlation between metallic particle size and dispersion reported in Table 1 of US patent [31] and second using the equation $D = 101/d$ (nm) [32], where D is the percentage dispersion and d is the average particle size of Ni⁰ in nanometers determined by TEM.

The amount of carbon deposited in the catalysts after steam reforming reaction was determined by elemental analysis using a Carlo Erba 1106 analyzer.

6.2.3. Catalytic study

Furfural Steam Reforming (FSR) was carried out in a continuous fixed bed reactor at atmospheric pressure, H₂O/FUR of 18, GHSV of 2300 h⁻¹ and a range of temperatures between 400°C and 600°C. Fresh catalyst was used for each temperature study. Before reaction the catalysts were reduced "in situ" in flow of H₂ (100 ml min⁻¹) at 600°C for 2 h.

In a typical catalytic test the reactor was loaded with 0.5 g of catalyst (grain-size: 0.25-0.42 mm), diluted with the required amount of carborundum (SiC) (grain-size: 0.60-0.80 mm) to achieve a catalyst bed of 5 cm. The water and furfural were fed separately from pressurized container using a liquid flow controller (Bronkhorst), and vaporized at 160°C into a stream of nitrogen. The total gas flow was 90 ml min⁻¹.

The analysis of the compounds of reaction was carried out online using a gas chromatograph (Varian 3800) equipped with two columns (TRB-5, L = 30 m, DI = 0.25 mm; CarboSieve SII, L = 3 m, DI = 2.1 mm) and two detectors: thermal conductivity (TCD) and flame ionization (FID).

The furfural conversion and selectivity to the different reaction products were determined in the state (5 h of reaction time). According to the equations (1) and (2), where (F_{FUR})₀ is the flow of furfural fed to the reactor (mol s⁻¹), (F_{FUR})_f the flow of furfural that comes from the reactor and F_j the flow of product j that comes from the reactor. Selectivity values were calculated as the molar percentage of the products obtained, excluding water.

$$X(\%, \text{mol}) = \frac{(F_{FUR})_0 - (F_{FUR})_f}{(F_{FUR})_0} \cdot 100 \quad (1)$$

$$S(\%, \text{mol}) = \frac{F_j}{(\sum F_j)_{\text{products}}} \cdot 100 \quad (2)$$

6.3. RESULTS AND DISCUSSION.

6.3.1. Catalytic activity

No specific studied about the steam reforming of furfural has been published. Thus, there is not available information about the most appropriated supports to be used successfully in the steam reforming of furfural. For that reason initially we carried out a fast screening of different supports containing 15 wt.% of Ni in the steam reforming of furfural.

Catalytic activity and products selectivity of different supports containing Ni (15 wt.%) at 400°C is shown in **Table 6.3.1.1**. As it can be seen Ni incorporated by incipient wetness impregnation on natural sepiolite exhibits the best catalytic performance in terms of furfural conversion and hydrogen selectivity. Focusing on other by-products, it can be seen that Ni/Sep exhibits a low selectivity to methane and acetone. However, CO selectivity presented by this sample can be considered too high if the final use of the produced hydrogen was a PEM fuel cell.

Table 6.3.1.1: Furfural Steam reforming. Conversion and products selectivity. (Reaction conditions: H₂O/FUR =18; GHSV=2300 h⁻¹; T=400°C; atmospheric pressure; Reaction time: 5 h).

Catalyst	Ni content (wt %)	Fur. Conv., mol %	Products Selectivity, %mol				
			H ₂	CO	CH ₄	CO ₂	C ₃ H ₆ O
Ni/SiO ₂	15,1	61,9	54,8	16,9	0,8	23,6	3,9
Ni/Al ₂ O ₃	14,3	33,1	58,5	6,7	1,9	28,7	4,2
Ni/ASA	14,9	19,8	56,0	8,7	0,2	27,5	7,6
Ni/MgO	14,7	0,5	56,9	3,6	0,7	37,9	0,9
Ni/MgAl ₂ O ₃	14,7	53,2	52,9	17,8	0,7	22,7	5,9
Ni/ZnO	15,1	25,3	57,8	17,6	0,5	19,9	4,2
Ni/TiO ₂	15,5	21,8	52,7	16,8	0,5	21,6	8,4
Ni/Sep	14,8	70,0	59,1	15,4	0,8	20,9	3,8

According to these results, sepiolitic material could be considered a promising support to prepared Ni-based catalysts with high activity and selectivity in the steam reforming of furfural. Nevertheless, it would be desirable to increase the hydrogen production and decrease the formation of acetone and specially, CO. Thus, a second method for the incorporation of Ni in the sepiolite support was explored following the reference [29] (precipitation method). Chemical composition of the sample prepared by precipitation was determined in order to corroborate that the chemical composition of the natural sepiolite after precipitation treatment remains unchanging (**Table 6.3.1.2**). As it can be seen the ratio between the main components of the treated sepiolite remains similar to the natural sepiolite, confirming that chemical composition of treated sepiolite is not altered.

6. ARTÍCULO 4-(RFVA)

Table 6.3.1.2: Chemical composition of the sepiolite-based catalysts with Ni incorporated by wetness impregnation method and precipitation method.

Sample	SiO ₂ (wt.%)	MgO (wt.%)	Al ₂ O ₃ (wt.%)	Na ₂ O (wt.%)	NiO (wt.%)	SiO ₂ /MgO (wt.)
Sep	67,03	30,24	2,50	0,23	-	2,22
Ni/Sep	54,26	24,85	2,05	0,01	18,83(14.8) ⁽¹⁾	2,18
NiSep	55,71	23,85	2,11	n.d.	18,33(14.4) ⁽¹⁾	2,33

(1) wt.% of Ni expressed as Ni⁰.

As **Figure 6.3.1.1** shows Ni incorporated by precipitation (NiSep) seems to improve significantly the catalytic performance of sepiolite based material. Specifically, it can be seen a full conversion of furfural at 600°C in both catalysts, while a significant improvement in the furfural conversion and hydrogen selectivity is found at lower reaction temperatures (400°C). Interesting results can be observed also in **Figure 6.3.1.2** where the products distribution versus reaction temperature is presented. As it can be seen lower concentrations of CO and acetone are obtained with the catalytic material prepared by precipitation. This fact is very interesting from the point of view of the final use of the produced hydrogen. Low concentrations of impurities, especially CO, are mandatory if low temperature fuel cells (i.e. Polymeric Fuel Cell, PEMFC) were the final use of produced hydrogen.

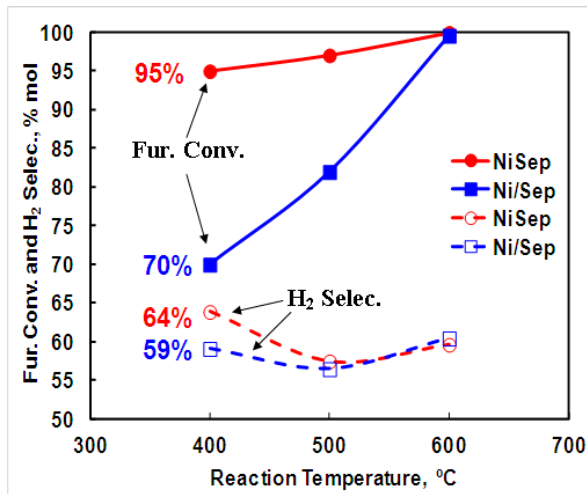


Figure 6.3.1.1. Conversion of furfural and hydrogen selectivity versus reaction temperature. (Reaction conditions: H₂O/FUR=18, GHSV=2300 h⁻¹, and atmospheric pressure).

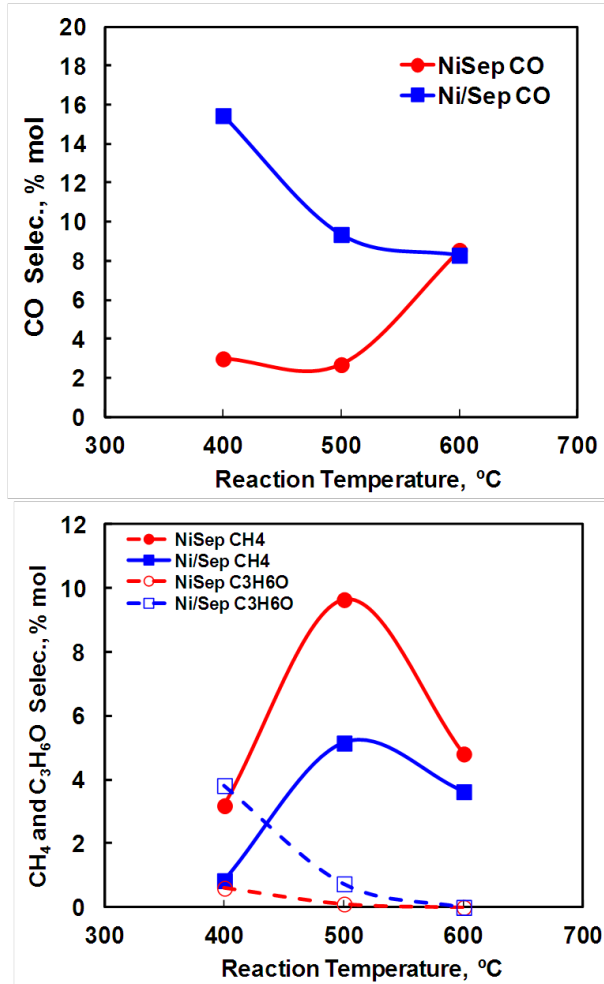


Figure 6.3.1.2. Selectivity to products of reaction versus reaction temperature. (Reaction conditions: $\text{H}_2\text{O}/\text{FUR}=18$, $\text{GHSV}=2300 \text{ h}^{-1}$, and atmospheric pressure).

In order to investigate the reasons of the best catalytic performance of the sepiolite based-catalysts different characterization techniques were employed to know their most relevant physico-chemical characteristics.

6.3.2. Characterization

BET surface area of NiSep and Ni/Sep catalysts, size of the supported Ni metallic particles and metallic Ni dispersion (calculated according to references [31, 32]) are shown in **Table 6.3.2.1**. Particle size of the metallic Ni was initially determined by XRD of the reduced samples using the Scherrer equation [30] (data not shown). The size of the Ni metallic particle was also determined by TEM (**Figure 6.3.2.1**) in order to corroborate the size calculated by XRD. As it can be seen precipitation method led to a Ni-based catalyst with larger BET surface area and significantly smaller nickel metallic particles. This feature is very important from the catalytic performance point of view since a support with high surface area together with the preparation of small Ni metallic particles will lead to a better Ni dispersion and consequently, will increase the number of active metallic sites available to carry out the FSR [26, 28]. Indeed, the dispersion of the Ni metallic particles present in the sample prepared by precipitation is higher (**Table 6.3.2.1**), supporting the higher catalytic activity exhibited by this sample.

Table 6.3.2.1: Ni content, BET surface area and particle size of metallic Ni particles (determined by XRD and TEM) for the sepiolite-based catalysts prepared by impregnation and precipitation method.

Catalyst	Ni (wt %)	BET Area (m ² /g ⁻¹)	Size Metallic Ni particle		Ni ⁰	Ni ⁰
			(nm)		Dispersion	Dispersion
			XRD	TEM	(%) ^(a)	(%) ^(b)
NiSep	14,8	158	5	4	27	25
Ni/Sep	14,4	134	15	17	10	6

^(a) Dispersion data obtained from Table 1 reported in reference [31].

^(b) Calculated from $dNi(nm) = 101/D(\%)$, D: dispersion and dNi(nm): size of the Ni metallic particle determined by TEM.

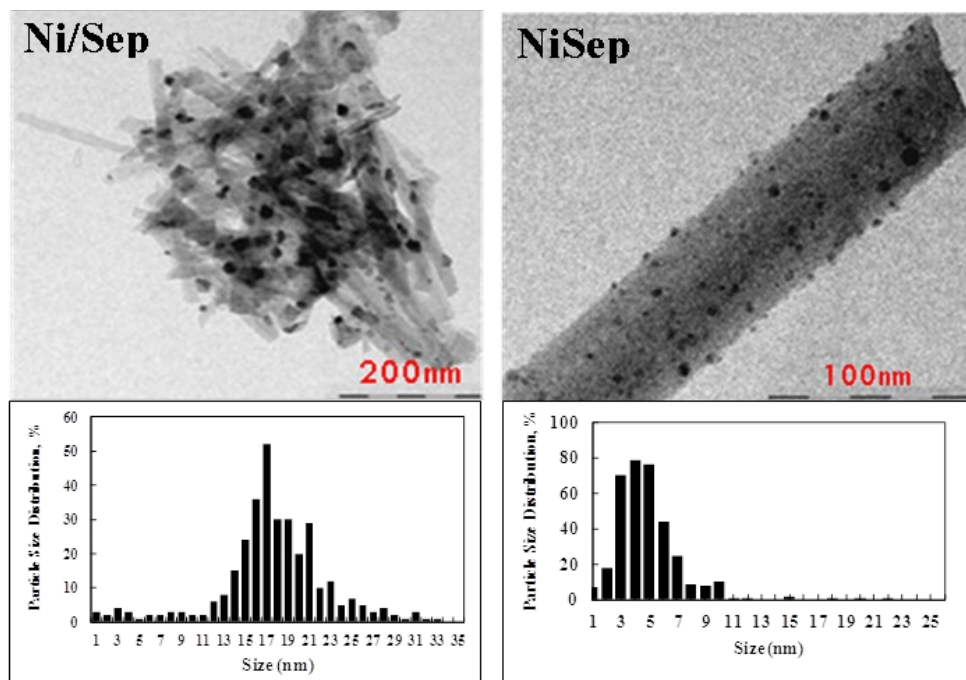


Figure 6.3.2.1. TEM micrographs of Ni/Sep and Ni/Sep catalyst after calcination and reduction at 600°C.

The lower size of the Ni metallic particle present in the catalyst prepared by precipitation could be related to a high interaction with the support. It is possible that the precipitation method helps to nickel species to find better positions in the sepiolite support for their accommodation and stabilization during the calcination and reduction steps. On the contrary, the positions occupied by the nickel species in the sample prepared by incipient wetness impregnation seem to provoke their sinterization in a larger extension during the calcination and reduction steps, leading to the higher size of the metallic nickel particles detected for this sample. In order to corroborate this hypothesis reduction behaviors of the nickel oxide species present in these materials have been studied by temperature programmed reduction (TPR). The corresponding reduction curves are shown in **Figure 6.3.2.2**. As it can be observed, reduction profiles are quite different for both materials. Ni/Sep presents a broad reduction profile which match quite well with the broad distribution of the Ni metallic particles found by TEM analysis (see **Figure 6.3.2.3**). It can be seen four main reduction peaks at 370°C, 510°C, 620°C, and 770°C, which according to the literature would correspond with the reduction of nickel species interacting with different components of the support. Specifically, these reduction peaks would correspond to the reduction of NiO [27, 28, 33, 34], NiO-SiO₂ [35-37], NiO-MgO superficial[38], and NiO-MgO in the bulk[38], respectively. On the other hand, NiSep catalyst presents three main reduction features which would correspond to the reduction steps of NiO[27, 28, 33, 34], NiO-MgO in the sepiolite surface and NiO-MgO in the bulk [38]. The reduction profile of this sample is better defined and match pretty well with the narrower distribution of sizes of Ni metallic particles present in this sample. From the TPR analysis the reduction degree of the supported nickel species have been also determined. It has been found that NiSep presents a lower reduction degree than Ni/Sep (55% and 61%, respectively). All the above results seem to indicate that the differences found in the reduction profiles and reduction degree could be related with the differences found in the size of the Ni metallic particles determined by XRD and TEM (**Table 6.3.2.1**).

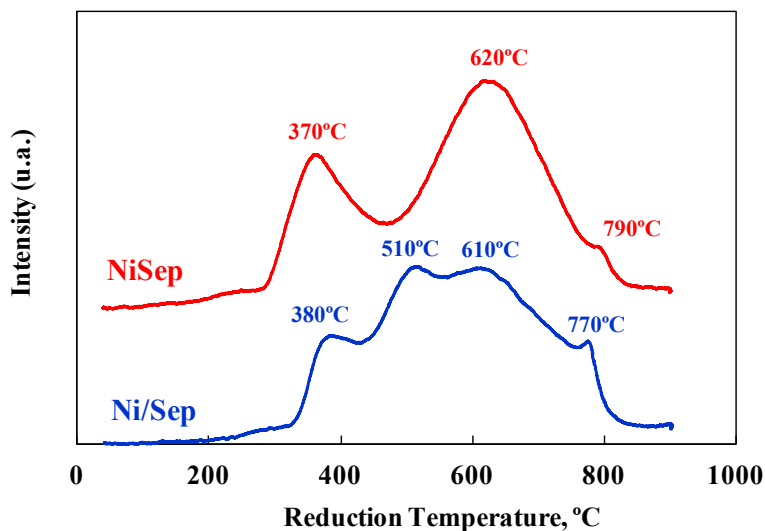


Figure 6.3.2.2: TPR profiles of NiSep and Ni/Sep catalysts.

Another important feature of a good catalyst is the stability, which is related with the deactivation with reaction time. Catalytic activity of the NiSep and Ni/Sep materials was studied with the reaction time. After 10 hours of stream (Table 6.3.2.2) it can be seen that both catalysts present low deactivation over time. It is well known that the stability of a reforming catalyst is strongly influenced by the coke deposition and metal sinterization [28, 39, 40]. After reaction, the samples showed black color, an indicator of coke deposition. The elemental analysis after the reaction shows that the deposited coke was slightly higher in Ni/Sep (Table 6.3.2.2). However, the level of deactivation was similar for both samples. This result suggests that the loss of activity in the NiSep could be more related with the sintering of the metallic nickel particles than with the coke deposition. Focusing on this hypothesis, the used catalysts were studied by TEM (Figure 6.3.2.3). Size of the metallic nickel particles was determined and it was found that the level of the sinterization was significantly lower for the catalytic material prepared by precipitation (Table 6.3.2.2). The results seem to confirm the before hypothesis in which the sinterization of the metallic nickel particles was suggested as major contributor in the deactivation detected in the Ni/Sep sample.

Table 6.3.2.2: Furfural conversion, carbon deposition and particle size and level of sinterization of Ni metallic particles. Data obtained after 5 and 10 hour of time of stream. Reaction conditions: $H_2O/Fur = 18$ (mol/mol), $GHSV = 2300 h^{-1}$, $400^\circ C$, and atmospheric pressure.

Catalyst	%Conv.		Carbon (wt.%)	Size Metallic	% Sinterization ^(a)
	5h	%Conv. 10h		Ni particle (nm) by TEM	
NiSep	95,0	92,3	18,0	5	20
Ni/Sep	70,0	68,0	20,5	28	39

^(a) Degree of Ni sinterization calculated with the formula:

$$\%Sinterization = 100 \cdot \left(\frac{size_{a,r} - size_{b,r}}{size_{a,r}} \right)$$

Size of the metallic Ni particles before ($size_{b,r}$) and after reaction ($size_{a,r}$) determined by TEM.

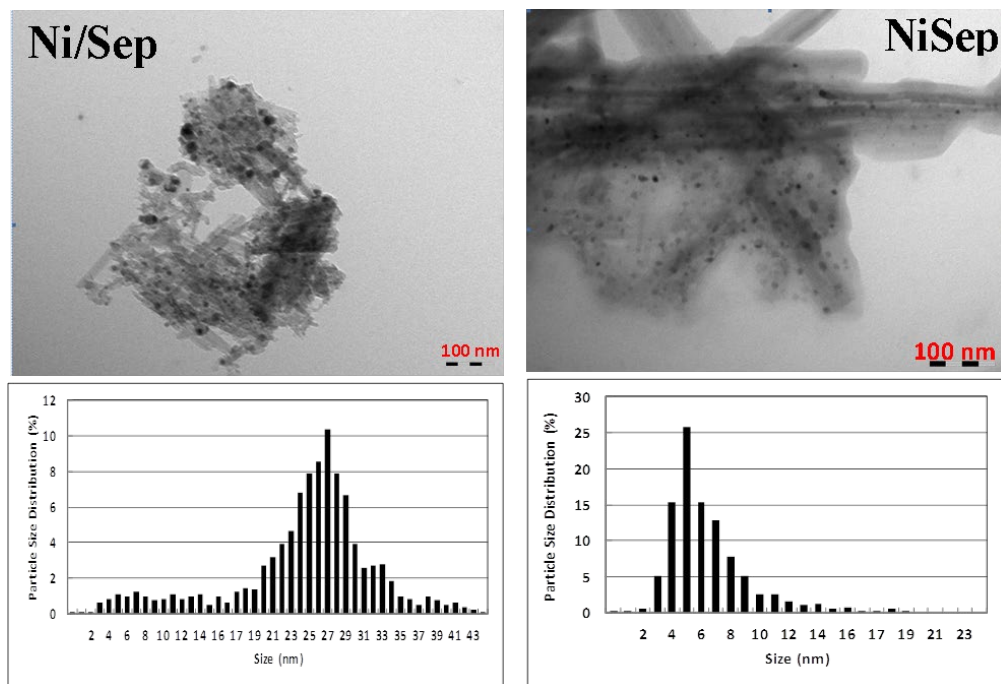


Figure 6.3.2.3. TEM micrographs of NiSep and Ni/Sep catalysts after reaction.

The results presented here show that it is possible to prepare a new furfural steam reforming catalysts based on natural sepiolite promoted by Ni with high catalytic performance. It has been also shown that the method of incorporation of Ni affects significantly to the size of the metallic nickel particles and their interaction with the sepiolite support. Precipitation method has allowed to prepare a natural sepiolite promoted with Ni with higher activity and selectivity to hydrogen in the FSR with strong resistance against coke deposition and specially, against sinterization of Ni metallic particles.

6.4. CONCLUSIONS.

Different supports promoted with Ni incorporated by incipient wetness impregnation have been studied in the FSR. Among them, the use of natural sepiolite seems to lead to a SRF catalyst with the highest catalytic activity and hydrogen selectivity. In order to improve the catalytic activity of this material and decrease the amount of not desirable products (i.e. CO and acetone) an alternative method for the incorporation of Ni was investigated (precipitation). The results obtained show that the incorporation of Ni using the precipitation method allows to prepare a sepiolite-based catalyst with higher catalytic activity and hydrogen selectivity and lower production of not desirable products. Characterization data suggest that the better catalytic performance of the material prepared by precipitation is related with the low size of its nickel metallic particles and high dispersion. The precipitation method seems to lead to nickel species with a differential interaction with the components of the natural sepiolite support favoring their stabilization during the calcination, reduction, and reaction steps.

ACKNOWLEDGMENTS.

Financial support by the Polytechnic University of Valencia and Spanish Council for Scientific Research (CSIC) is gratefully acknowledged.

REFERENCES.

- [1] Ramirez-Salgado J, Estrada-Martinez A. Roadmap towards a sustainable hydrogen economy in Mexico. *Journal of Power Sources*. 2004;129:255-63.
- [2] Marquovich M, Sonnemann GW, Castells F, Montane D. Life cycle inventory analysis of hydrogen production by the steam-reforming process: comparison between vegetable oils and fossil fuels as feedstock. *Green Chemistry*. 2002;4:414-23.
- [3] Sagehashi M, Nomura T, Shishido H, Sakoda A. Separation of phenols and furfural by pervaporation and reverse osmosis membranes from biomass–superheated steam pyrolysis-derived aqueous solution. *Bioresource technology*. 2007;98:2018-26.
- [4] Vázquez M, Oliva M, Téllez-Luis SJ, Ramírez JA. Hydrolysis of sorghum straw using phosphoric acid: Evaluation of furfural production. *Bioresource Technology*. 2007;98:3053-60.
- [5] Peng J, Chen P, Lou H, Zheng X. Catalytic upgrading of bio-oil by HZSM-5 in sub- and super-critical ethanol. *Bioresource Technology*. 2009;100:3415-8.
- [6] Ortiz-Toral PJ. Steam reforming of water-soluble fast pyrolysis bio-oil: Studies on bio-oil composition effect, carbon deposition, and catalyst modifications. 2011.
- [7] Vispute TP, Huber GW. Production of hydrogen, alkanes and polyols by aqueous phase processing of wood-derived pyrolysis oils. *Green Chemistry*. 2009;11:1433-45.
- [8] Yuan L-x, Ding F, Yao J-m, Chen X-s, Liu W-w, Wu J-y, et al. Design of Multiple Metal Doped Ni Based Catalyst for Hydrogen Generation from Bio-oil Reforming at Mild-temperature. *Chinese Journal of Chemical Physics*. 2013;26:109-20.
- [9] Li S, Li M, Zhang C, Wang S, Ma X, Gong J. Steam reforming of ethanol over Ni/ZrO₂ catalysts: Effect of support on product distribution. *International Journal of Hydrogen Energy*. 2012;37:2940-9.
- [10] Gunduz S, Dogu T. Sorption-Enhanced Reforming of Ethanol over Ni- and Co-Incorporated MCM-41 Type Catalysts. *Industrial & Engineering Chemistry Research*. 2012;51:8796-805.
- [11] Zeng G, Liu Q, Gu R, Zhang L, Li Y. Synergy effect of MgO and ZnO in a Ni/Mg-Zn-Al catalyst during ethanol steam reforming for H₂-rich gas production. *Catalysis Today*. 2011;178:206-13.
- [12] Ozkan G, Gok S, Ozkan G. Active carbon-supported Ni, Ni/Cu and Ni/Cu/Pd catalysed steam reforming of ethanol for the production of hydrogen. *Chemical Engineering Journal*. 2011;171:1270-5.
- [13] Galetti AE, Gomez MF, Arrua LA, Cristina Abello M. Ethanol steam reforming over Ni/ZnAl₂O₄-CeO₂. Influence of calcination atmosphere and nature of catalytic precursor. *Applied Catalysis a-General*. 2011;408:78-86.
- [14] Chen L-C, Lin SD. The ethanol steam reforming over Cu-Ni/SiO₂ catalysts: Effect of Cu/Ni ratio. *Applied Catalysis B-Environmental*. 2011;106:639-49.
- [15] Liu Q, Liu Z, Zhou X, Li C, Ding J. Hydrogen production by steam reforming of ethanol over copper doped Ni/CeO₂ catalysts. *Journal of Rare Earths*. 2011;29:872-7.
- [16] Romero A, Jobbagy M, Laborde M, Baronetti G, Amadeo N. Ni(II)-Mg(II)-Al(III) catalysts for hydrogen production from ethanol steam reforming: Influence of the Mg content. *Applied Catalysis a-General*. 2014;470:398-404.
- [17] Vizcaino AJ, Lindo M, Carrero A, Calles JA. Hydrogen production by steam reforming of ethanol using Ni catalysts based on ternary mixed oxides prepared by coprecipitation. *International Journal of Hydrogen Energy*. 2012;37:1985-92.
- [18] He L, Berntsen H, Chen D. Approaching Sustainable H₂ Production: Sorption Enhanced Steam Reforming of Ethanol. *Journal of Physical Chemistry A*. 2010;114:3834-44.
- [19] Busca G, Costantino U, Montanari T, Ramis G, Resini C, Sisani M. Nickel versus cobalt catalysts for hydrogen production by ethanol steam reforming: Ni-Co-Zn-Al catalysts from hydrotalcite-like precursors. *International Journal of Hydrogen Energy*. 2010;35:5356-66.

- [20] Resini C, Montanari T, Barattini L, Ramis G, Busca G, Presto S, et al. Hydrogen production by ethanol steam reforming over Ni catalysts derived from hydrotalcite-like precursors: Catalyst characterization, catalytic activity and reaction path. *Applied Catalysis a-General*. 2009;355:83-93.
- [21] He L, Berntsen H, Ochoa-Fernandez E, Walmsley JC, Blekkan EA, Chen D. Co-Ni Catalysts Derived from Hydrotalcite-Like Materials for Hydrogen Production by Ethanol Steam Reforming. *Top Catal*. 2009;52:206-17.
- [22] Bellido JDA, Assaf EM. Effect of the Y2O3-ZrO2 support composition on nickel catalyst evaluated in dry reforming of methane. *Applied Catalysis a-General*. 2009;352:179-87.
- [23] Palmeri N, Chiodo V, Freni S, Frusteri F, Bart JCI, Cavallaro S. Hydrogen from oxygenated solvents by steam reforming on Ni/Al(2)O(3) catalyst. *International Journal of Hydrogen Energy*. 2008;33:6627-34.
- [24] Velu S, Suzuki K, Vijayaraj M, Barman S, Gopinath CS. In situ XPS investigations of Cu_{1-x}Ni_xZnAl-mixed metal oxide catalysts used in the oxidative steam reforming of bio-ethanol. *Applied Catalysis B-Environmental*. 2005;55:287-99.
- [25] Takehira K. "Intelligent" reforming catalysts: Trace noble metal-doped Ni/Mg(Al)O derived from hydrotalcites. *Journal of Natural Gas Chemistry*. 2009;18:237-59.
- [26] Da Costa-Serra JF, Chica A. Bioethanol steam reforming on Co/ITQ-18 catalyst: Effect of the crystalline structure of the delaminated zeolite ITQ-18. *International Journal of Hydrogen Energy*. 2011;36:3862-9.
- [27] Chica A, Sayas S. Effective and stable bioethanol steam reforming catalyst based on Ni and Co supported on all-silica delaminated ITQ-2 zeolite. *Catalysis Today*. 2009;146:37-43.
- [28] Da Costa-Serra JF, Guil-Lopez R, Chica A. Co/ZnO and Ni/ZnO catalysts for hydrogen production by bioethanol steam reforming. Influence of ZnO support morphology on the catalytic properties of Co and Ni active phases. *International Journal of Hydrogen Energy*. 2010;35:6709-16.
- [29] Santaren J. LFJ, Aguilar E., Álvarez A., Moya J., Pecharrómán C. Method of preparing nanoparticles and materials thus obtained. . In: S.A. T, editor.2005.
- [30] Cullitty BD. *Elements of X-ray Diffraction*. Addison-Wesley. London1878.
- [31] M. L. Dispersion and metal particle size characterization of nanocatalysts. In: INC. N, editor.2006.
- [32] Dehghan-Niri R, Walmsley JC, Holmen A, Midgley PA, Rytter E, Dam AH, et al. Nanoconfinement of Ni clusters towards a high sintering resistance of steam methane reforming catalysts. *Catalysis Science & Technology*. 2012;2:2476-84.
- [33] Vizcaino AJ, Carrero A, Calles JA. Hydrogen production by ethanol steam reforming over Cu-Ni supported catalysts. *International Journal of Hydrogen Energy*. 2007;32:1450-61.
- [34] Barroso MN, Gomez MF, Arrua LA, Abello MC. Hydrogen production by ethanol reforming over NiZnAl catalysts. *Applied Catalysis a-General*. 2006;304:116-23.
- [35] Saraswat SK, Pant KK. Synthesis of hydrogen and carbon nanotubes over copper promoted Ni/SiO₂ catalyst by thermocatalytic decomposition of methane. *Journal of Natural Gas Science and Engineering*. 2013;13:52-9.
- [36] Wang Y-H, Liu H-M, Xu B-Q. Durable Ni/MgO catalysts for CO₂ reforming of methane: Activity and metal-support interaction. *Journal of Molecular Catalysis a-Chemical*. 2009;299:44-52.
- [37] Peng K, Zhou L, Hu A, Tang Y, Li D. Synthesis and magnetic properties of Ni-SiO₂ nanocomposites. *Materials Chemistry and Physics*. 2008;111:34-7.
- [38] Mile B, Stirling D, Zammitt MA, Lovell A, Webb M. The location of nickel oxide and nickel in silica-supported catalysts: Two forms of "NiO" and the assignment of temperature-programmed reduction profiles. *Journal of Catalysis*. 1988;114:217-29.
- [39] Chica A, Sayas S. Effective and stable bioethanol steam reforming catalyst based on Ni and Co supported on all-silica delaminated ITQ-2 zeolite. *Catalysis Today*. 2009;146:37-43.
- [40] Haryanto A, Fernando S, Murali N, Adhikari S. Current status of hydrogen production techniques by steam reforming of ethanol: A review. *Energy & Fuels*. 2005;19:2098-106.

7. ARTÍCULO 5-RFVA

Sustainable production of hydrogen by furfural steam reforming using cobalt catalyst supported on natural sepiolite.

S. Sayas, A. Chica

Instituto de Tecnología Química (UPV-CSIC), Universitat Politècnica de València, Consejo Superior de Investigaciones Científicas, Avenida de los naranjos s/n, Valencia 46022, Spain.

Contenido

Datos de interés.....	201
ABSTRACT.....	201
7.1. INTRODUCTION.....	201
7.2. EXPERIMENTAL.....	202
7.2.1. Preparation of catalysts.....	202
7.2.2. Characterization techniques.....	203
7.2.3. Catalytic study.....	203
7.3. RESULTS AND DISCUSSION.....	204
7.3.1. Catalytic activity.....	204
7.3.2. Characterization.....	206
7.3.3. Catalyst stability.....	210
7.4. CONCLUSIONS.....	212
ACKNOWLEDGMENTS.....	212
REFERENCES.....	213

Datos de interés.

- ✓ **Título:** Sustainable production of hydrogen by steam reforming of furfural (SRF) using cobalt catalyst supported on natural sepiolite.
- ✓ **Fecha de aceptación:** Enviado para evaluación y publicación.
- ✓ **Autores:** S. Sayas, A. Chica
Instituto de Tecnología Química (UPV-CSIC), Universitat Politècnica de València, Consejo Superior de Investigaciones Científicas, Avenida de los naranjos s/n, Valencia 46022, Spain.
- ✓ **Revista:** Applied Catalysis A: General
- ✓ **Cuartil (año de publicación, 2018):** Q1
- ✓ **IF (año de publicación, 2017):** 4.521

ABSTRACT.

Catalytic steam reforming of biomass-derived compounds as furfural could be a promising option to produce renewable hydrogen; however, efficient catalysts are still under study. In this paper is presented the preparation of cobalt catalyst supported on natural sepiolite and their study in the furfural steam reforming (FSR). Two different methods for cobalt incorporation in natural sepiolite have been studied: precipitation method (PP) and incipient wetness impregnation (IWI). Among them, precipitation method allowed to prepare a cobalt-based catalyst highly active and selective for hydrogen production. In addition, the production of undesired products (CO, CH₄, and acetone) decreased significantly. Characterization by BET area, XRD, TPR and TEM showed that precipitation method allowed synthesizing a cobalt catalyst with smaller cobalt metallic particles and highly dispersed. These differential physico-chemical properties seem to be the major responsible of the better catalytic performance exhibited by the catalyst prepared by precipitation. In addition, this sample exhibited a higher resistance to deactivation after 24 hours of reaction time. This fact was related to the lower coke deposition on the catalyst prepared by precipitation and particularly, with the lower sinterization of its Co metallic particles during the steam reforming of furfural.

Keywords: Steam Reforming, Cobalt, Catalyst, Natural Sepiolite, Hydrogen Production, Furfural.

7.1. INTRODUCTION.

Hydrogen is emerging as one of the most promised alternative fuel on the future to replace fossil fuels because it can be produced from a variety of renewable feedstocks and utilized in different applications [1]. Unfortunately, hydrogen is not an energy source and it must be produced by some means. Currently, the production of hydrogen is significant, between 38 and 53 million of metric tons were produced on 2010 [2, 3]. Around 96% of this H₂ is produced

from fossil fuels such as natural gas, petroleum derivatives or coal [4-6]. Although fossil fuels remain a relatively inexpensive source of hydrogen at present, they cause global warming and air pollution due to the emission of greenhouse gas and toxic gases and particles. The real environmental benefits in the use of hydrogen as fuel would be only achieved if its production was carried out from renewable sources [7]. Thus, a new eco-friendly reservoir of hydrogen is needed for a clean and sustainable production of hydrogen. Biomass-derived compounds as furfural could be one of this reservoir since it can be used to produce hydrogen by a catalytic steam reforming procedure, similar to natural gas or naphtha reforming process. In addition, furfural is an abundant renewable raw material since it can be extracted directly from a variety of agricultural byproducts, including corncobs, oat and wheat bran, sawdust, rice husk and many others [5, 6], and from the aqueous phase obtained during the fast pyrolysis of biomass [8, 9].

The option to obtain hydrogen from the catalytic steam reforming of furfural is quite new and only a few works have been reported [8, 10-14]. A former paper reported the use of natural sepiolite promoted with Ni for the steam reforming of furfural [10]. Economically, it is accepted that Co, as well as Ni, operating at moderate temperatures, behaves as an excellent and cheaper material. Particularly, Co exhibits good catalytic performance in the steam reforming of biomass-derived compounds, favouring the rupture of C-C and O-H bonds [15-31]. Besides, it has been proved that Co enhances water gas shift reaction better than Ni, but usually exhibits slightly lower activity in reforming reactions [15]. In general, the catalytic performance of one catalyst (activity, selectivity, and stability) depends on the nature of metal, type of precursor, preparation method, type of support, presence of additives and operating conditions. Among them, support plays an important role in the preparation of highly active and selective steam reforming catalysts since it helps in the dispersion of metal catalysts and enhances its activity via metal-support interactions [32, 33]. In addition, synthesis methods and pre-treatment conditions of supported cobalt catalysts are also important issues to prepare highly active, selective and stable steam reforming catalysts. This way, the activity can be improved achieving a good dispersion of metallic sites on the support, while carbon disposition (stability) could decrease using non-acidic support, as natural sepiolite, in order to avoid the formation of coke precursors [15, 16, 32]. In the present work, we have explored the performance of Co catalyst incorporated in natural sepiolite in the SRF. Two different methods for the Co incorporation in the sepiolite support have been explored, finding that the cobalt incorporation method has an important influence in its catalytic performance. The physico-chemical characterization of the sepiolite-based catalysts by BET area, XRD, TPR, EA and TEM has allowed establishing interesting relationships with the catalytic performance.

7.2. EXPERIMENTAL.

7.2.1. Preparation of catalysts.

Natural sepiolite (PANGEL S9) was supplied by the company Tolsa. The incorporation of Co was performed following two different methods. First one, incipient wetness impregnation (IWI), was carried out using an aqueous solution containing the required amount of $\text{Co}(\text{CO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ (Aldrich, 98%) to achieve a nominal concentration of 15 wt.% of Co in the final catalyst. In the second method, precipitation method (PP), Co was introduced following the methodology described in [34] with some modifications. Specifically, two solutions were prepared, one containing $\text{Co}(\text{CO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ 0.4 M (Aldrich, 98%) as Co precursor, which was acidified with several drops of HNO_3 to achieve a pH of 2. The second solution contained the natural sepiolite

(0.11g/L of natural sepiolite) in suspension. Cobalt solution was added to the sepiolite suspension using a syringe pump (at 1mL/min) (Kd Scientific) under vigorous agitation. After, NaOH (1M, dropwise) was added to achieve a final pH of 9. In these conditions Co species precipitate on the surface of the sepiolite as cobalt hydroxide [34]. After the solution is filtered, and the recovered sepiolite containing the Co is dried at 100°C for 3 hours and after calcined in muffle oven at 600°C for 3 h.

7.2.2. Characterization techniques.

Chemical composition of sepiolite samples before and after Co incorporation were determined by atomic absorption spectrophotometry (AAS) in a Varian Spectra A-10 Plus apparatus. Textural properties were obtained from the nitrogen adsorption isotherms determined at 77 K in Micrometrics ASAP 2000 equipment. Prior to the adsorption measurements, the samples were outgassed at 200°C for 24 h.

X-ray diffraction was used to identify the nature of the crystalline phases present in the catalysts. XRD patterns were obtained at room temperature in a Philips X'pert diffractometer using monochromatized CuK α radiation. The crystalline particle size of the metallic Co was calculated by Scherrer equation from characteristic peaks of Co metallic phase [35].

Transmission electron microscopy (TEM) was used to know the topology of the catalysts and to determine the size of supported Co metallic particles. The samples were ultrasonically dispersed in isopropanol and transferred to carbon coated copper grids. Micrographs were recorded using a Philips CM-10 microscope operating at 100 kV.

The reduction behaviours of the supported oxidized cobalt phases were studied by temperature-programmed reduction (TPR) in Micrometrics Autochem 2910 equipment. About 50 mg of the calcined catalyst was initially flushed with 30 mL min⁻¹ of Ar at room temperature for 30 min. Then a mixture of 10 vol.% of H₂ in Ar was passed through the catalyst at a total flow rate of 50 cm³min⁻¹ while the temperature is increased up to 900°C at a heating rate of 10°C min⁻¹. The H₂ consumption rate was monitored in a thermal conductivity detector (TCD) previously calibrated using the reduction of CuO as reference.

The degree of reduction was determined from TPR experiments comparing the total amount of hydrogen consumed by each catalyst with the theoretical amount of hydrogen, which is necessary to complete the reduction of CoO and Co₃O₄ present in the catalyst.

Co⁰ metal dispersions were estimated using two different procedures, first using the correlation between metallic particle size and dispersion reported in Table 1 of US patent US7813523 [36] and second using the equation $D = 101/d$ (nm) [37], where D is the percentage dispersion and d is the average particle size of Co⁰ in nanometres determined by TEM.

The amount of carbon deposited in the catalysts after steam reforming reaction was determined by elemental analysis using a Carlo Erba 1106 analyser.

7.2.3. Catalytic study.

Furfural steam reforming (FSR) was carried out in a continuous fixed bed reactor at atmospheric pressure, H₂O/FUR= 7-87 (mol/mol), GHSV 11000-9000 mL g_{cat}⁻¹ h⁻¹ and a range of temperatures between 350°C and 600°C. Before reaction the catalysts were reduced "in situ" in flow of H₂ (100 ml·min⁻¹) at 600°C for 2 h.

In a typical catalytic test the reactor was loaded with 0,5 g of catalyst (grain-size: 0,25-0,42 mm), diluted with the required amount of carborundum (SiC, grain-size: 0,60-0,80 mm) to

achieve a catalyst bed of 5 cm. The water and furfural were fed separately from pressurized container using a liquid flow controller (Bronkhorst), and vaporized at 160°C into a stream of nitrogen. The total gas flow was 90 ml·min⁻¹.

The analysis of the compounds of reaction was carried out online using a gas chromatograph (Varian 3800) equipped with two columns (TRB-5, L=30 m, DI=0,25 mm; CarboSieve SII, L=3 m, DI=2,1 mm) and two detectors: thermal conductivity (TCD) and flame ionization (FID).

The furfural conversion and selectivity to the different reaction products were determined according to the equations (1) and (2), where $F_{FUR,0}$ is the flow of furfural fed into the reactor (mol s⁻¹), $F_{FUR,f}$ the flow of furfural that comes from the reactor and F_j the flow of product j that comes from the reactor. Selectivity values were calculated as the molar percentage of the obtained products.

$$X(\%, \text{mol}) = \frac{F_{FUR,0} - F_{FUR,f}}{F_{FUR,0}} \cdot 100 \quad (\text{Eq. 1})$$

$$S_j(\%, \text{mol}) = \frac{F_j}{\sum F_j} \cdot 100 \quad (\text{Eq. 2})$$

7.3. RESULTS AND DISCUSSION.

7.3.1. Catalytic activity.

Conversion and selectivity values presented in this paper correspond to the stationary steady state, achieving after 4 hours of reaction time. Deactivation was not detected along the catalytic experiments. It was verified returning at the end of each experiment to the reaction conditions used at the beginning of each experiment.

Furfural conversion and hydrogen selectivity of natural sepiolite containing Co (15 wt. %) at 400°C versus contact time is shown in **Figure 7.3.1.1**. As it can be seen the incorporation of Co by CP method (CoSep) led to a material with higher catalytic activity than the sample prepared by IWI method (Co/Sep). On the other hand, hydrogen selectivity was found similar for both catalysts.

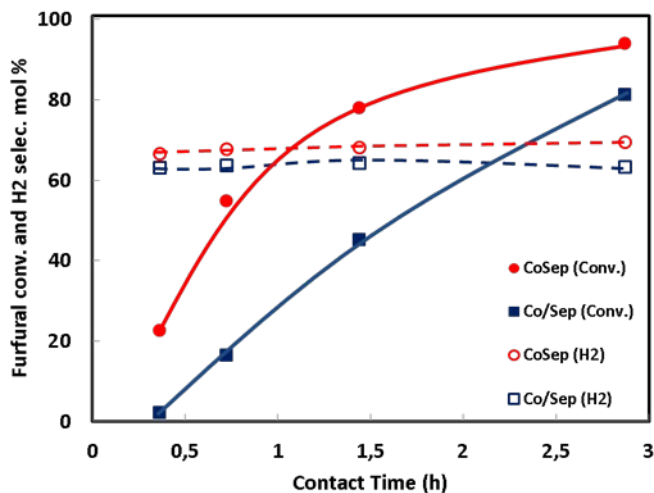
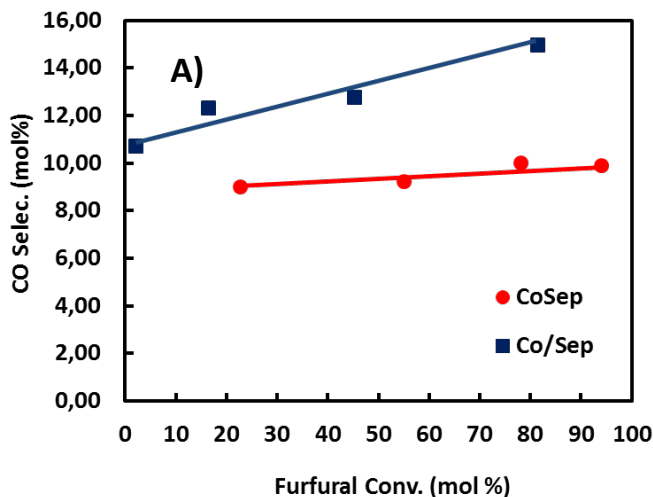


Figure 7.3.1.1. Furfural conversion and hydrogen selectivity versus contact time obtained with natural sepiolite promoted with Co. (Reaction conditions: 400 °C, atmospheric pressure, H₂O/FUR =7-84).

Other reaction products such as CH₄, CO and C₃H₆O were also detected, Figure 7.3.1.2. As it can be seen CoSep shows a lower CO selectivity (Figure 7.3.1.2A). Methane production (Figure 7.3.1.2B) is very low and similar for both catalysts. That is an interesting point since the formation of methane consumes hydrogen, diminishing its final yield. Finally, C₃H₆O selectivity was found lower for CoSep, Figure 7.3.1.2C. The production of acetone is related to the appearance of secondary reactions [9, 38-41]. Thus, the catalyst prepared by precipitation (CoSep) seem to be avoiding the occurrence these secondary reactions, minimizing the formation of acetone, especially at lower conversion levels.

According to these results, sepiolitic material prepared by precipitation could be considered a promising catalyst to prepared Co-based catalysts with high activity and hydrogen selectivity in the steam reforming of furfural, and low production of not desired by-products (CH₄, CO and C₃H₆O).



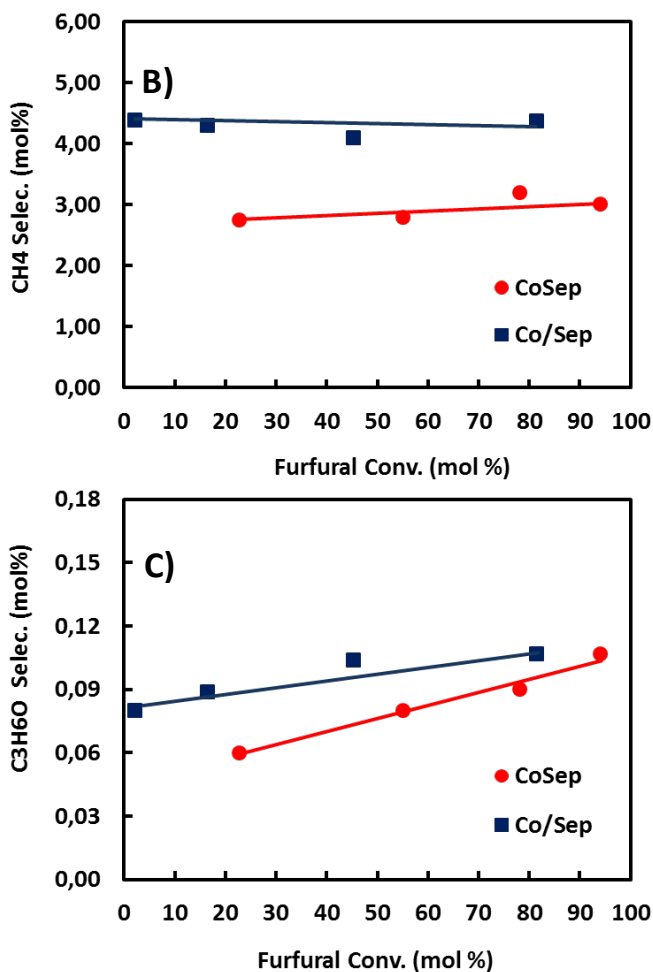


Figure 7.3.1.2. Selectivity to by-products versus furfural conversion obtained with the cobalt-based catalyst prepared by precipitation (CoSep) and incipient wetness impregnation (Co/Sep). A) Selectivity to CO; B) Selectivity to CH₄; C) Selectivity to acetone (C₃H₆O). (Reaction conditions: 400°C, atmospheric pressure, H₂O/FUR =7-84).

In order to investigate the reasons of the best catalytic performance of the natural sepiolite containing Co prepared by PP, different characterization techniques have employed to know their most relevant physico-chemical properties.

7.3.2. Characterization.

Chemical composition of the catalytic materials was determined in order to corroborate that the chemical composition of the natural sepiolite after cobalt incorporation remains unchanging (Table 7.3.2.1). As it can be seen, the ratio between the main components (Si/Mg)

of the treated sepiolites remains similar to the commercial natural sepiolite, confirming that chemical composition of treated sepiolites by PP and IWI methods was not altered.

Table 7.3.2.1: Chemical composition of the sepiolite-based catalysts with and without Co. Incorporation of Co by precipitation (CoSep) and incipient wetness impregnation (Co/Sep) methods.

Sample	Si (wt.%)	Mg (wt.%)	Al (wt.%)	Na (wt.%)	Co (wt.%)	Si/Mg (wt.%)
Sep	67.03	30.24	1.25	0.12	-	2.22
CoSep	54.26	24.85	1.03	0.01	14.80	2.18
Co/Sep	55.71	23.85	1.06	-	14.90	2.34

Crystalline structure of sepiolite and crystalline phases of cobalt compounds formed on both catalysts after calcination step have been studied by XRD, **Figure 7.3.2.1**.

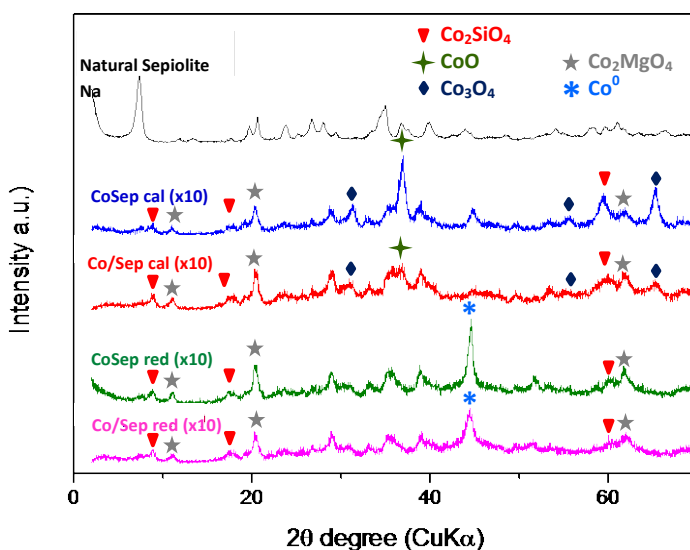


Figure 7.3.2.1: XRD patterns of CoSep and Co/Sep samples after calcination (cal) and reduction steps (red).

As it can be seen natural sepiolite (JCPDS 13-595) lost its crystalline structure after calcination (CoSep cal and Co/Sep cal). In addition, several Co compounds appear after calcination. Among them it can be found: CoO (JCPDS 78-0431), Co₃O₄ (JCPDS 89-4037), Co₂SiO₄ (JCPDS 00-029-0506) and Co₂MgO₄ (JCPDS 98-003-0580). CoO and Co₃O₄ correspond to the oxidation of cobalt precursor during calcination step. Other compounds containing Co such as Co₂SiO₄ and CoMgO₄ are also formed during calcination probably due to the interaction of cobalt precursor with the components of the sepiolitic support (SiO₂ and MgO).

XRD of reduced samples at 600°C are also presented in **Figure 7.3.2.1** (CoSep red and Co/Sep red). As it can be seen in both samples, the peaks due to the cobalt oxides (CoO and Co₃O₄) nearly disappear and a peak at 44 degrees, corresponding to metallic Co, appears as consequence of the reduction process. On the other hand, Co₂SiO₄ and Co₂MgO₄ compounds remain in the catalyst after reduction step, suggesting that higher reduction temperatures are necessary to reduce the Co containing in these compounds.

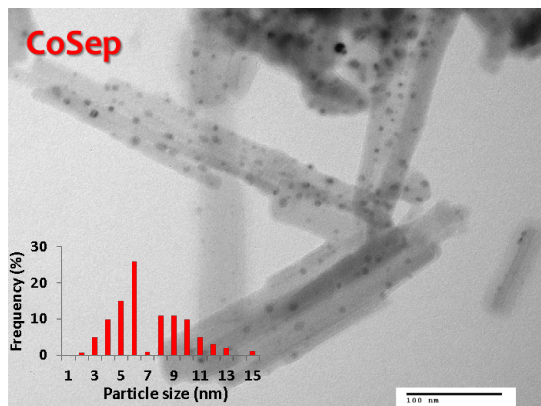
Chemical composition, BET surface area, size of the supported Co metallic particles and metallic Co dispersion (calculated according to references [36, 37]), are shown in **Table 7.3.2.2**. Particle size of the metallic Co particles was determined from the XRD of the reduced samples using the Scherrer equation [35]. In addition, the size of the Co metallic particle was also determined by TEM (Figure 4) in order to corroborate the particle size calculated by XRD.

Table 7.3.2.2: Co content, BET surface area and particle size of metallic Co particles (determined by XRD and TEM) for the sepiolite-based catalysts prepared by impregnation (Co/Sep) and precipitation (CoSep) methods.

Catalyst	Co (wt %)	BET Area (m ² /g ⁻¹)	Size Metallic Co particle (nm)		Co ⁰ Dispersion (%) ^(a)
			XRD	TEM	
Sep		157			
CoSep	14.8	115	8	6	17
Co/Sep	14.4	112	12	11	9

^(a) Dispersion data obtained from Table 1 reported in reference [37]. ^(b) Calculated from $dCo(nm) = 101/D(\%)$,

D: dispersion and dCo(nm): size of the Co metallic particle determined by TEM.



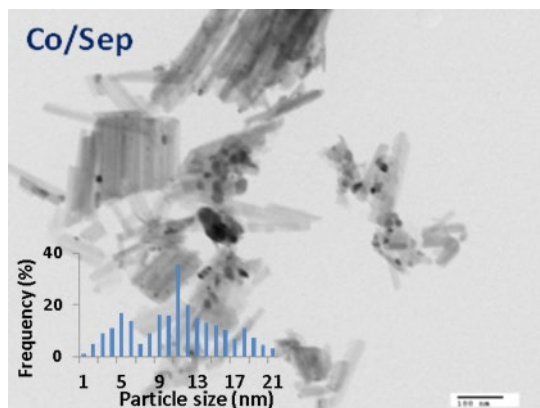


Figure 7.3.2.2: TEM micrographs of Co/Sep and Co/Sep catalysts after calcination and reduction at 600°C.

BET area of the sepiolite-based catalysts decrease after Co incorporation. This fact could be related with the dilution effect experimented by the sample with the presence of the cobalt oxides. Besides, it can be seen that the precipitation method led to a Co-based catalyst with similar BET surface area and significantly smaller cobalt metallic particles. This aspect is very important from the catalytic performance point of view since high surface areas and low Co metallic particles will increase the number of active metallic sites available to carry out the steam reforming reaction [42, 43]. Indeed, the dispersion of the Co metallic particles supported on the sample prepared by precipitation is higher (**Table 7.3.2.2**), explaining the higher catalytic activity exhibited by this sample. The lower size of the Co metallic particle present in the catalyst prepared by PP could be also related to a high interaction with the support. It is possible that the precipitation method helps to cobalt species to find high-quality positions in the sepiolite support for their accommodation and stabilization during the calcination and reduction steps.

Reduction behaviors of the cobalt oxide species present in these materials were also studied by temperature programmed of reduction (TPR). The corresponding reduction curves are shown in **Figure 7.3.2.3**. As it can be observed, reduction profiles are quite different for both catalytic materials. Co/Sep presents a broad reduction profile, which match quite well with the broad distribution of the Co metallic particles found by TEM analysis (see **Figure 7.3.2.2**). As it can be seen, Co/Sep presents four reduction peaks at 298, 398, 693 and 763°C. The first two peaks correspond to the reduction of the cobalt oxides (CoO and Co₃O₄), the third is associated to the reduction of Co₂MgO₄ [44], and the last one corresponds to Co₂SiO₄ [45]. The intensity of the reduction peaks exhibited by the Co/Sep samples was completely different. Co/Sep exhibited two reduction peaks with high intensity at high reduction temperatures (670°C and 766°C). This can be explained by a large formation of Co₂MgO₄ and Co₂SiO₄ [44, 46] compounds more difficult to reduce. From TPR analysis the reduction degree of the supported cobalt species have been also determined at 600°C (reduction temperature used in the reaction experiments). It has been found that Co/Sep presents a lower reduction degree than Co/Sep (49% and 77%, respectively). All the above results seem to indicate that the differences found in the reduction profiles and reduction degree could be related with the differences found in the size of the Co metallic particles determined by XRD and TEM (Table 3 and Figure

3, respectively). It can also be related by the formation of mixed oxides (Co_2MgO_4 and Co_2SiO_4) due to a different interaction of Co with the components of the sepiolitic support.

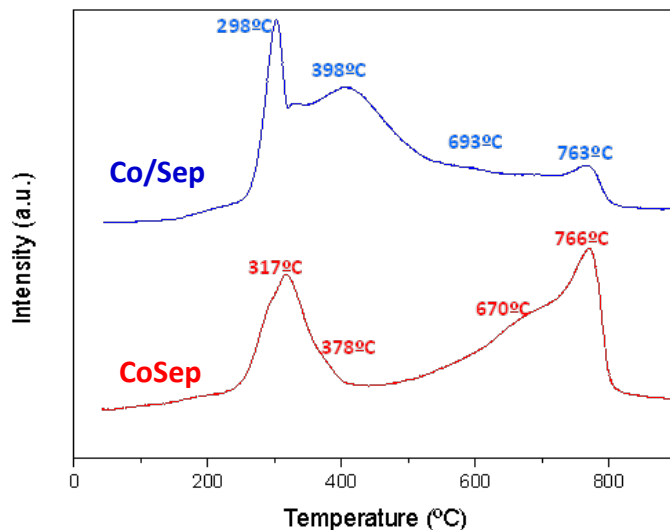


Figure 7.3.2.3: TPR profiles of CoSep and Co/Sep catalysts

7.3.3. Catalyst stability.

Another important characteristic of a good catalyst is the stability, which is related with its deactivation with the reaction time. Catalytic activity of the CoSep and Co/Sep materials were studied with the reaction time. After 24 hours of stream in **Table 7.3.3.1** is shown that sample prepared by PP exhibits a lower level of deactivation over reaction time. It is well known that the stability of a reforming catalyst is strongly influenced by the coke deposition and metal sinterization [20, 33, 42-44, 46-49]. The elemental analysis after the reaction shows that the deposited coke was slightly higher in Co/Sep (**Table 7.3.3.1**). This result suggests that the loss of activity in the Co/Sep (about 50%, in terms of activity) could be more related with the sintering of the metallic cobalt particles than with the coke deposition. Focusing on this hypothesis, the used catalysts were studied by TEM (**Figure 7.3.3.1**) and the size of the metallic cobalt particles was determined. The level of sinterization of the Co metallic particles was significantly higher in the sample prepared by IW1 (154.5% versus 83.3% for sample prepared by PP), **Table 7.3.2.3**. This results seem to confirm the before hypothesis in which the sinterization of the metallic cobalt particles was suggested as the major contributor in the deactivation of the catalyst prepared by IW1. It is possible that the positions occupied by the metallic cobalt in the sample prepared by IW1 makes easier their sinterization during the calcination, reduction and reaction steps, leading to the higher size of the metallic cobalt particles detected for this sample.

7. ARTÍCULO 5-(RFVA)

Table 7.3.3.1: Furfural conversion, carbon deposition, particle size and level of sinterization of Co metallic particles. Data obtained after 5 and 10 hour of time of stream. Reaction conditions: H₂O/Fur =18 (mol/mol), contact time: 0.72 h, 400°C, and atmospheric pressure detected in the Co/Sep sample.

Catalyst	%Conv. 5h	%Conv. 10h	Carbon (wt.%)	TEM nm	Sinterization ^(a) %
CoSep	54.99	52.35	17.0	11	83.3
Co/Sep	16.54	8.26	19.0	28	154.5

- (a) Degree of Co sinterization calculated with the formula: $\%Sinterization = 100 \cdot \left(\frac{size_{a,r} - size_{b,r}}{size_{b,r}} \right)$ Size of the metallic Co particles before ($size_{b,r}$) and after reaction ($size_{a,r}$) determined by XRD.

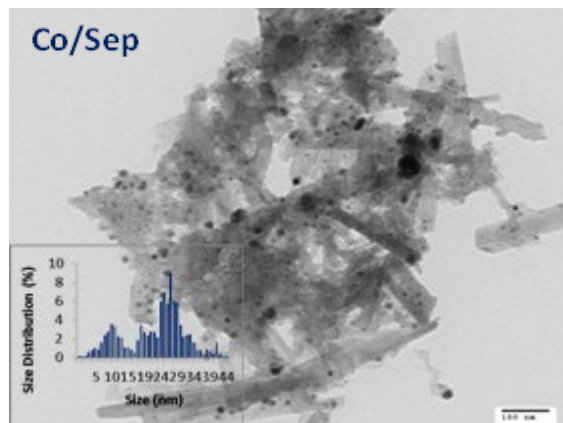
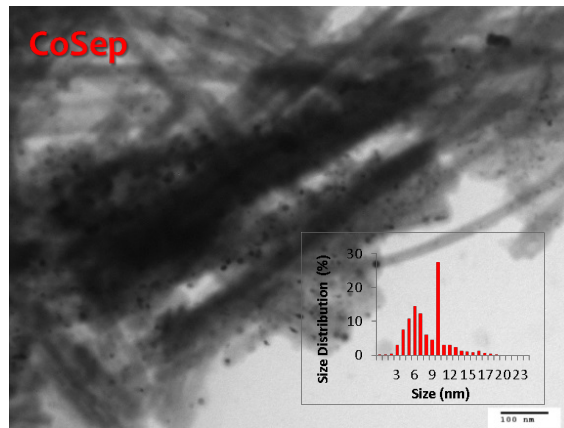


Figure 7.3.3.1: TEM micrographs of CoSep and Co/Sep catalysts after reaction.

The results presented here show that it is possible to prepare a new furfural steam reforming catalysts based on cobalt supported on natural sepiolite with high catalytic performance. It has been also shown that the method of incorporation of cobalt affects significantly to the size of the metallic cobalt particles and their interaction with the sepiolitic support. Precipitation method has allowed preparing a sepiolite based material containing Co with higher activity and selectivity to hydrogen and with higher resistant against coke deposition and specially, against sinterization of cobalt metallic particles.

7.4. CONCLUSIONS.

Different methods of incorporation of cobalt over natural sepiolite have been studied and the catalysts obtained have been tested in the FSR. Precipitation method leads to a catalytic material with high catalytic activity and hydrogen selectivity. In addition, selectivity to by-products (CO, CH₄ and acetone) was also minimized using this catalytic material, CoSep. Characterization data suggests that precipitation method allows to prepare a catalytic material with lower size of its cobalt metallic particles and dispersed better dispersion over the surface of the natural sepiolite. All of these properties seem to be the main responsible of the enhanced catalytic performance exhibited by the catalyst prepared by precipitation (CoSep). Moreover, CoSep exhibited slightly lower carbon deposition and, specially, lower levels of sinterization of the metallic cobalt particles, the main responsible of the catalytic deactivation in the catalyst prepared by IW1.

ACKNOWLEDGMENTS.

Financial support by the Spanish Council for Scientific Research (CSIC) is gratefully acknowledged.

REFERENCES.

- [1] Parthasarathy P, Narayanan KS. Hydrogen production from steam gasification of biomass: Influence of process parameters on hydrogen yield - A review. *Renewable Energy*. 2014;66:570-9.
- [2] Levin DB, Chahine R. Challenges for renewable hydrogen production from biomass. *International Journal of Hydrogen Energy*. 2010;35:4962-9.
- [3] EP. Markets and Markets. <https://www.marketsandmarkets.com/Market-Reports/hydrogen-generation-market-494html2011>.
- [4] Balat H, Kırtay E. Hydrogen from biomass – Present scenario and future prospects. *International Journal of Hydrogen Energy*. 2010;35:7416-26.
- [5] Sagehashi M, Nomura T, Shishido H, Sakoda A. Separation of phenols and furfural by pervaporation and reverse osmosis membranes from biomass – superheated steam pyrolysis-derived aqueous solution. *Bioresource Technology*. 2007;98:2018-26.
- [6] Vázquez M, Oliva M, Téllez-Luis SJ, Ramírez JA. Hydrolysis of sorghum straw using phosphoric acid: Evaluation of furfural production. *Bioresource Technology*. 2007;98:3053-60.
- [7] Markevich M, Sonnemann GW, Castells F, Montane D. Life cycle inventory analysis of hydrogen production by the steam-reforming process: comparison between vegetable oils and fossil fuels as feedstock. *Green Chemistry*. 2002;4:414-23.
- [8] Peng J, Chen P, Lou H, Zheng X. Catalytic upgrading of bio-oil by HZSM-5 in sub- and super-critical ethanol. *Bioresource Technology*. 2009;100:3415-8.
- [9] Trane-Restrup R, Jensen AD. Steam reforming of cyclic model compounds of bio-oil over Ni-based catalysts: Product distribution and carbon formation. *Applied Catalysis B: Environmental*. 2015;165:117-27.
- [10] Sayas S, Chica A. Furfural steam reforming over Ni-based catalysts. Influence of Ni incorporation method. *International Journal of Hydrogen Energy*. 2014;39:5234-41.
- [11] Yuan L-x, Ding F, Yao J-m, Chen X-s, Liu W-w, Wu J-y, et al. Design of Multiple Metal Doped Ni Based Catalyst for Hydrogen Generation from Bio-oil Reforming at Mild-temperature. *Chinese Journal of Chemical Physics*. 2013;26:109-20.
- [12] Zhang S-p, Li X-j, Li Q-y, Xu Q-l, Yan Y-j. Hydrogen production from the aqueous phase derived from fast pyrolysis of biomass. *Journal of Analytical and Applied Pyrolysis*. 2011;92:158-63.
- [13] Li H, Xu Q, Xue H, Yan Y. Catalytic reforming of the aqueous phase derived from fast-pyrolysis of biomass. *Renewable Energy*. 2009;34:2872-7.
- [14] M. Escobedo MD, J. Salinas, M. Meléndez. <THERMODYNAMIC ANALYSIS OF THE ABSORPTION ENHANCED STEAM REFORMING OF BIOFUEL MODEL COMPOUNDS>. Congress Of Hydrogen Society.
- [15] Busca G, Costantino U, Montanari T, Ramis G, Resini C, Sisani M. Nickel versus cobalt catalysts for hydrogen production by ethanol steam reforming: Ni-Co-Zn-Al catalysts from hydrotalcite-like precursors. *International Journal of Hydrogen Energy*. 2010;35:5356-66.
- [16] Chica A, Sayas S. Effective and stable bioethanol steam reforming catalyst based on Ni and Co supported on all-silica delaminated ITQ-2 zeolite. *Catalysis Today*. 2009;146:37-43.
- [17] Wang Z, Pan Y, Dong T, Zhu X, Kan T, Yuan L, et al. Production of hydrogen from catalytic steam reforming of bio-oil using C12A7-O²⁻-based catalysts. *Applied Catalysis A: General*. 2007;320:24-34.
- [18] Song H, Zhang L, Watson RB, Braden D, Ozkan US. Investigation of bio-ethanol steam reforming over cobalt-based catalysts. *Catalysis Today*. 2007;129:346-54.
- [19] Llorca J, Homs Ns, Sales J, Fierro J-LG, Ramírez de la Piscina P. Effect of sodium addition on the performance of Co-ZnO-based catalysts for hydrogen production from bioethanol. *Journal of Catalysis*. 2004;222:470-80.
- [20] Llorca J, de la Piscina PRr, Dalmon J-A, Sales J, Homs Ns. CO-free hydrogen from steam-reforming of bioethanol over ZnO-supported cobalt catalysts: Effect of the metallic precursor. *Applied Catalysis B: Environmental*. 2003;43:355-69.

- [21] Batista MS, Santos RKS, Assaf EM, Assaf JM, Ticianelli EA. Characterization of the activity and stability of supported cobalt catalysts for the steam reforming of ethanol. *Journal of Power Sources*. 2003;124:99-103.
- [22] Llorca J, Homs Ns, Sales J, de la Piscina PR. Efficient Production of Hydrogen over Supported Cobalt Catalysts from Ethanol Steam Reforming. *Journal of Catalysis*. 2002;209:306-17.
- [23] Haga F, Nakajima T, Miya H, Mishima S. Catalytic properties of supported cobalt catalysts for steam reforming of ethanol. *Catalysis Letters*. 1997;48:223-7.
- [24] Lin SSY, Kim DH, Ha SY. Hydrogen Production from Ethanol Steam Reforming Over Supported Cobalt Catalysts. *Catalysis Letters*. 2008;122:295-301.
- [25] Lin SSY, Kim DH, Ha SY. Metallic phases of cobalt-based catalysts in ethanol steam reforming: The effect of cerium oxide. *Applied Catalysis A: General*. 2009;355:69-77.
- [26] Lin SSY, Kim DH, Engelhard MH, Ha SY. Water-induced formation of cobalt oxides over supported cobalt/ceria-zirconia catalysts under ethanol-steam conditions. *Journal of Catalysis*. 2010;273:229-35.
- [27] Batista MS, Santos RKS, Assaf EM, Assaf JM, Ticianelli EA. High efficiency steam reforming of ethanol by cobalt-based catalysts. *Journal of Power Sources*. 2004;134:27-32.
- [28] Torres JA, Llorca J, Casanovas A, Domínguez M, Salvadó J, Montané D. Steam reforming of ethanol at moderate temperature: Multifactorial design analysis of Ni/La₂O₃-Al₂O₃, and Fe- and Mn-promoted Co/ZnO catalysts. *Journal of Power Sources*. 2007;169:158-66.
- [29] Song H, Zhang L, Watson RB, Braden D, Ozkan US. Investigation of bio-ethanol steam reforming over cobalt-based catalysts. *Catalysis Today*. 2007;129:346-54.
- [30] Llorca J, Homs N, Ramirez de la Piscina P. In situ DRIFT-mass spectrometry study of the ethanol steam-reforming reaction over carbonyl-derived Co/ZnO catalysts. *Journal of Catalysis*. 2004;227:556-60.
- [31] Llorca J, Dalmon J-A, Ramírez de la Piscina P, Homs Ns. In situ magnetic characterisation of supported cobalt catalysts under steam-reforming of ethanol. *Applied Catalysis A: General*. 2003;243:261-9.
- [32] Da Costa-Serra JF, Chica A. Bioethanol steam reforming on Co/ITQ-18 catalyst: Effect of the crystalline structure of the delaminated zeolite ITQ-18. *International Journal of Hydrogen Energy*. 2011;36:3862-9.
- [33] Da Costa-Serra JF, Guil-Lopez R, Chica A. Co/ZnO and Ni/ZnO catalysts for hydrogen production by bioethanol steam reforming. Influence of ZnO support morphology on the catalytic properties of Co and Ni active phases. *International Journal of Hydrogen Energy*. 2010;35:6709-16.
- [34] Santaren J. LFJ, Aguilar E., Álvarez A., Moya J., Pecharrómán C. Method of preparing nanoparticles and materials thus obtained. . In: S.A. T, editor.2005.
- [35] Cullitty BD. *Elements of X-ray Diffraction*. Addison-Wesley. London1878.
- [36] M. L. Dispersion and metal particle size characterization of nanocatalysts. In: INC. N, editor.2006.
- [37] Dehghan-Niri R, Walmsley JC, Holmen A, Midgley PA, Rytter E, Dam AH, et al. Nanoconfinement of Ni clusters towards a high sintering resistance of steam methane reforming catalysts. *Catalysis Science & Technology*. 2012;2:2476-84.
- [38] Braga AH, Sodré ER, Santos JBO, de Paula Marques CM, Bueno JMC. Steam reforming of acetone over Ni- and Co-based catalysts: Effect of the composition of reactants and catalysts on reaction pathways. *Applied Catalysis B: Environmental*. 2016;195:16-28.
- [39] Navarro RM, Guil-Lopez R, Ismail AA, Al-Sayari SA, Fierro JLG. Ni- and PtNi-catalysts supported on Al₂O₃ for acetone steam reforming: Effect of the modification of support with Ce, La and Mg. *Catalysis Today*. 2015;242:60-70.
- [40] Guil-Lopez R, Navarro RM, Ismail AA, Al-Sayari SA, Fierro JLG. Influence of Ni environment on the reactivity of Ni-Mg-Al catalysts for the acetone steam reforming reaction. *International Journal of Hydrogen Energy*. 2015;40:5289-96.

- [41] Navarro RM, Guil-Lopez R, Gonzalez-Carballo JM, Cubero A, Ismail AA, Al-Sayari SA, et al. Bimetallic MNi/Al₂O₃-La catalysts (M=Pt, Cu) for acetone steam reforming: Role of M on catalyst structure and activity. *Applied Catalysis A: General*. 2014;474:168-77.
- [42] Vizcaino AJ, Carrero A, Calles JA. Hydrogen production by ethanol steam reforming over Cu-Ni supported catalysts. *International Journal of Hydrogen Energy*. 2007;32:1450-61.
- [43] Barroso MN, Gomez MF, Arrua LA, Abello MC. Hydrogen production by ethanol reforming over NiZnAl catalysts. *Applied Catalysis a-General*. 2006;304:116-23.
- [44] Haryanto A, Fernando S, Murali N, Adhikari S. Current status of hydrogen production techniques by steam reforming of ethanol: A review. *Energy & Fuels*. 2005;19:2098-106.
- [45] Wang HY, Ruckenstein E. Formation of filamentous carbon during methane decomposition over Co-MgO catalysts. *Carbon*. 2002;40:1911-7.
- [46] Saraswat SK, Pant KK. Synthesis of hydrogen and carbon nanotubes over copper promoted Ni/SiO₂ catalyst by thermocatalytic decomposition of methane. *Journal of Natural Gas Science and Engineering*. 2013;13:52-9.
- [47] Wang Y-H, Liu H-M, Xu B-Q. Durable Ni/MgO catalysts for CO₂ reforming of methane: Activity and metal-support interaction. *Journal of Molecular Catalysis a-Chemical*. 2009;299:44-52.
- [48] Peng K, Zhou L, Hu A, Tang Y, Li D. Synthesis and magnetic properties of Ni-SiO₂ nanocomposites. *Materials Chemistry and Physics*. 2008;111:34-7.
- [49] Mile B, Stirling D, Zammitt MA, Lovell A, Webb M. THE LOCATION OF NICKEL-OXIDE AND NICKEL IN SILICA-SUPPORTED CATALYSTS - 2 FORMS OF NIO AND THE ASSIGNMENT OF TEMPERATURE-PROGRAMMED REDUCTION PROFILES. *Journal of Catalysis*. 1988;114:217-29.



CONCLUSIONES

8. CONCLUSIONES.

8. CONCLUSIONES

En la presente Tesis se han propuesto diferentes residuos y subproductos derivados de la biomasa para obtener hidrógeno de tipo renovable, mediante reformado con vapor. Éstas materias primas renovables han sido etanol (tanto puro como mezclado en diferentes proporciones con nafta), glicerina y furfural (REVA, RENVA, RGVA y RFVA, respectivamente). Para todos ellos se han desarrollado catalizadores eficientes, basados en níquel y/o cobalto, o en ocasiones, dopados con pequeñas cantidades de aditivos, como renio. En todos y cada uno de ellos se ha llegado a excelentes resultados catalíticos en términos de actividad, selectividad y estabilidad. Para cada uno de las materias primas y los catalizadores desarrollados, se ha llegado a diferentes conclusiones que se desarrollarán a continuación, a modo de dar una visión general al trabajo Tesis que se ha realizado.

Las principales conclusiones alcanzadas en la presente tesis son:

1. **Artículo 1: Etanol a hidrógeno:** la zeolita desaminada (ITQ-2) se ha comportado como un excelente soporte para Ni y Co en el REVA. El catalizador Ni/ITQ-2 mostró una actividad mayor (debido a la mayor actividad intrínseca del Ni) mientras que el catalizador Co/ITQ-2 ha obtenido una mayor selectividad a hidrógeno y menor selectividad a monóxido de carbono. La deposición de coque ocurre en ambos materiales; sin embargo, no se detectó desactivación durante el transcurso del experimento (72h). La estructura particular y las características físico-químicas de la zeolita ITQ-2 como soporte (ausencia de centros ácidos, elevada superficie específica externa) parecen ser las principales responsables de la elevada actividad, selectividad y estabilidad observadas.
2. **Artículo 2: Mezclas etanol- nafta a hidrógeno:** se han probado cantidades variables de Ni soportado sobre hidróxidos dobles laminares de Zn y Al (LDH). El material 20Ni-LDH obtuvo los mejores resultados debido a su compromiso entre alta superficie específica, apreciable cantidad de Ni, pequeño tamaño de partícula y formación moderada de coque después de reacción de reformado de etanol con vapor, que condujo a una mayor actividad, sin embargo, la deposición de carbón y la selectividad a subproductos todavía podría ser mejorada. La presencia de Ni-Zn como centro activo en este material se ve favorecida (al contrario que $\text{Ni}_{0,7}\text{Zn}_{0,3}$, menos activa). Sin embargo, se observaron pequeñas cantidades de Ni metálico (Ni^0) después de reducción, este hecho parece indicar que puede ser necesaria la presencia de un co-aditivo. No obstante, la adición de pequeñas cantidades de Re podría favorecer la formación de Ni^0 y la inhibición, al menos parcial de la formación de la aleación Ni-Zn (y $\text{Ni}_{0,7}\text{Zn}_{0,3}$). La presencia de Re en la muestra 20Ni-LDH aumenta la reducibilidad del material, aumentando la cantidad de Ni^0 (por la acción del Re, mostrado por XPS). Esta formación de partículas metálicas de Ni implica un tamaño de partícula menor, un aumento de la cantidad de centros activos, que parecen ser los responsables de este gran aumento en la selectividad, selectividad a hidrógeno, disminuyendo la selectividad a CO y CH_4 , inhibiendo la formación de carbón. El catalizador, 1Re-20Ni-LDH fue testado también con nafta, etanol y mezclas de ambos con excelentes resultados. Por ello, el catalizador 1Re-20Ni-LDH fue lo suficientemente robusto para reformar cualquier tipo de mezcla a temperaturas moderadas (973K) y ricas en etanol a bajas temperaturas (673K), mostrando un comportamiento catalítico muy activo, selectivo y estable para tratar, conjuntamente, combustibles fósiles y renovables.
3. **Artículo 3: Glicerina a hidrógeno:** La novedad de este trabajo es uso de la sepiolita como un soporte eficiente para el reformado del subproducto mayoritario del biodiésel, la glicerina (RGVA). Se llevaron a cabo dos métodos diferentes, impregnación húmeda a volumen de poro (IWV) y precipitación (PP), que han sido desarrollados y estudiados, por primera vez en el reformado de glicerina con vapor (RGVA). A bajas temperaturas (350-400°C), el catalizador, preparado mediante el método de precipitación, protegido mediante patente,

mostró la mayor conversión y selectividad a hidrógeno. Además, la formación de productos indeseados (CO , $\text{C}_2\text{H}_4\text{O}$, $\text{C}_3\text{H}_6\text{O}$ y C_2H_4) y desactivación del catalizador fueron significativamente menores. Debido a su mayor área superficial activa, su menor tamaño de partícula y una mejor dispersión de las partículas metálicas de Ni determinadas mediante DRX, quimisorción de H_2 , TPR y TEM, parecen indicar que son las mayores responsables de estas propiedades catalíticas mejoradas. PP podría ser considerado como un material catalítico prometedor para la producción de hidrógeno de origen renovable, mediante RGVA en condiciones de reacción suaves (350°C - 500°C).

- Artículo 4: Furfural a hidrógeno:** Se testaron diferentes soportes promovidos por Ni mediante impregnación húmeda a volumen de poro para llevar a cabo RFVA. Entre todos ellos, el soportado por sepiolita natural obtuvo los mejores resultados en términos de actividad y selectividad a hidrógeno. Para mejorar estas prestaciones, se desarrolló un método alternativo de incorporación de Ni (precipitación). Los resultados obtenidos mostraron que este método obtenía mejores resultados en términos de actividad, selectividad a hidrógeno y menor producción de subproductos no deseados. Los datos de caracterización sugieren que un menor tamaño de las partículas metálicas de Ni y una mayor dispersión están relacionados con esta mejora de las propiedades catalíticas. Además, el método de precipitación parece provocar que especies de Ni con una adecuada interacción con el soporte sepiolítico, que permite su estabilización durante las etapas de calcinación, reducción y reacción.
- Artículo 5: Furfural a hidrógeno:** se estudiaron diferentes métodos de incorporación del centro activo, cobalto, sobre sepiolita natural y se testaron en RFVA. El método de precipitación condujo a un material catalítico con elevada actividad y selectividad a hidrógeno. Además, la selectividad a subproductos, CO y acetona, fueron minimizados mediante este método de incorporación. Los datos de caracterización sugirieron que el método de precipitación permitió preparar un material catalítico con partículas de cobalto más pequeñas y mejor dispersas, además de con una adecuada interacción con el soporte sepiolítico. Todas estas propiedades físico-químicas parecen ser las principales responsables de estas propiedades catalíticas mejoradas. Además, CoSep exhibió una deposición de carbón ligeramente menor y, especialmente, menores niveles de sinterización de las partículas de Co.

9. PRODUCCIÓN CIENTÍFICA.

Artículos.

1. **M. Menor, S. Sayas, A. Chica.** *"Natural sepiolite promoted with Ni as new and efficient catalyst for the sustainable production of hydrogen by steam reforming of the biodiesel by-products glycerol"*. Fuel, 193, 351-358, (2017).
2. **S. Sayas, A. Chica.** *"Furfural steam reforming over Ni-based catalysts. Influence of Ni incorporation method"*. Int. J. Hydrogen Energy, 39, 5234-5241 (2014).
3. **S. Sayas, A. Chica.** *"Effective and stable bioethanol steam reforming catalyst based on Ni and Co supported on all-silica delaminated ITQ-2 zeolite"*. Cat. Today, 146, 37-43 (2009).
4. **S. Sayas, J.F. Da Costa-Serra, A. Chica.** *"New catalytic formulations to produce hydrogen by fossil and renewable fuels steam reforming"*. (pendiente de aceptación).
5. **S. Sayas, A. Chica.** *"Sustainable production of hydrogen via steam reforming of furfural (SRF) with Co-catalyst supported on natural sepiolite"*. (pendiente de aceptación).

Congresos.

1. **S. Sayas, J.F. Da Costa-Serra, A. Chica.** *"Delaminated zeolites as effective supports for the preparation of bioethanol steam reforming catalysts with high activity, selectivity and stability"*. International Zeolite Conference (IZC), (ISBN/ISSN: 978-5-903391-97-4), 278-278, (2013).
2. **S. Sayas, A. Chica.** *"Hydrogen production by steam reforming of furfural using catalysts based on Ni-Zn hydrotalcite. Influence on Ni incorporation method"*. EUROPACAT XI. 193-193 (2013).
3. **S. Sayas, A. Chica.** *"Furfural Steam Reforming over Ni-based Catalysts. Influence of Ni Incorporation Method"* Simposium ibérico de hidrógeno, pilas de combustibles y Baterías avanzadas (HYCELTEC 2009), 1-1 (2013).
4. **S. Sayas, A. Chica:** *"Catalytic Steam Reforming Process for Hydrogen Production from Furfural over Nickel-Based Catalysts"*. Euro-mediterranean Hydrogen Technologies Conference (EmHyTeC 2012), 1-1 (2012).
5. **S. Sayas, J.F. Da Costa-Serra, A. Chica.** *"ITQ-2 zeolite as effective support for the preparation of bioethanol steam reforming catalysts"*. 1st International Congress on Catalysis for Biorefineries (CATBIOR 2011), (ISBN/ISSN: 978-8493912031), 578-581 (2011).
6. **S. Sayas, J.F. Da Costa-Serra, A. Chica** *"Desarrollo de nuevos materiales catalíticos para el reformado con vapor de agua de compuestos fósiles y de origen renovable. Reformado de bioetanol y alconaftas"*. Simposio Iberoamericano de Catálisis, 1-2 (2010).

7. **S. Sayas, J.F. Da Costa-Serra, A. Chica.** *"Bioethanol steam reforming over Co supported on magnesia. Influence of MgO textural properties over the catalytic performance"*. Simposium ibérico de hidrógeno, pilas de combustibles y Baterías avanzadas (HYCELTEC 2009), 1-1 (2009).
8. **S. Sayas, J.F. Da Costa-Serra, A. Chica.** *"Hydrogen production from bioethanol over Ni-Re catalyst prepared from Zn-layered double hydroxide (Zn-LDH) precursor. Influence of Re addition"*. European Congress on Catalysis (EuropaCAT 2009), 493-493 (2009).
9. **S. Sayas, J.F. Da Costa-Serra, A. Chica.** *"Reformado con vapor de agua de bioetanol sobre catalizadores de Ni y Co. Influencia del soporte y del método de incorporación del Ni y Co"*. Reunión Sociedad Española de Catalisis (SECAT 2009) (ISBN/ISSN: 978-84-692-3159-3), 61-62 (2009).
10. **S. Sayas, J.F. Da Costa-Serra, A. Chica** High yield of hydrogen production by steam reforming of bioethanol over nickel-supported catalysts. CLEAR Summer School 2009: Catalysis Lectures for Environmental Applications and Renewables. 42-43 (2009).
11. **F.V. Melo; A. Chica; S. Sayas; N. Morlanés.** *"Effective and stable bioethanol steam reforming catalyst based on Ni and Co supported on all-silica delaminated ITQ-2 zeolite"*. 14th International Catalysis Congress (ICC 2008). Post symposia: Catalysis for hydrogen Energy Production and Utilization. 1-1 (2008).
12. **S. Sayas, A. Chica.** *"Desarrollo de nuevos catalizadores para el proceso de reformado con vapor de agua de hidrocarburos y alcoholes"*. Simposium ibérico de hidrógeno, pilas de combustibles y Baterías avanzadas (HYCELTEC 2008). (ISBN/ISSN: 978-84-9669-101-5) 3-4 (2008).
13. **S. Sayas, A. Chica.** *"Producción eficiente de hidrógeno utilizando catalizadores de Ni soportado: Reformado con vapor de agua de bioetanol"*. XXI Simposio Iberoamericano de Catálisis (SICAT 2008). (ISBN/ISSN: 89-955266-5-1), 71-72 (2008).

Resumen.

A lo largo de esta tesis se ha propuesto un proceso tanto sostenible como eficiente para transformar subproductos y residuos de biomasa (etanol, glicerina y furfural) como el reformado con vapor. Para ello, se han estudiado catalizadores de Ni y Co, tanto sus propiedades físico-químicas como su comportamiento catalítico con la finalidad de encontrar los catalizadores más activos, selectivos y estables. El estudio de las propiedades físico-químicas se ha llevado a cabo mediante el empleo conjunto de diferentes técnicas como adsorción de N_2 (área BET), DRX, análisis químico (AES-ICP), análisis elemental, TEM, TPR, XPS y quimisorción de hidrógeno.

En el capítulo 3 se presenta un artículo que trata sobre la utilización de zeolitas deslaminadas (ITQ-2) como soporte de Ni y Co en el reformado de etanol con vapor de agua. Los catalizadores promovidos por Ni son más activos, mientras que los de Co son más selectivos a hidrógeno y en menor medida a CO. Ambos catalizadores no presentaron desactivación alguna y parece que las propiedades topológicas de la zeolita (ausencia de centros ácidos y elevada superficie específica) son los mayores responsables de estas excelentes propiedades catalíticas.

En el capítulo 4 se presenta un artículo que trata sobre el empleo de HDL de Zn como soporte, promovido por Ni. Para la cantidad óptima de Ni, adicionado pequeñas cantidades de un dopante, Re eliminaba la formación de la aleación Ni-Zn, menos activa que Ni y presente en todos los catalizadores sin Re. Este hecho favorecía la formación de otra especie, Ni-Re, que favorecía la reducibilidad del centro activo. Esta mejora que supuso la adición de pequeñas cantidades de Re supuso que el catalizador fuera lo suficientemente robusto para llevar a cabo el reformado de mezclas etanol-nafta con vapor de agua en cualquier proporción, desde nafta puro a etanol puro.

En el capítulo 5 se presenta un artículo que versa sobre el empleo de la sepiolita como soporte de Ni para el reformado de glicerina con vapor de agua. La incorporación de Ni se llevó a cabo por el método de impregnación y de precipitación, respectivamente, siendo este último el que mejores resultados obtuvo en términos de actividad. Además, presentó una mayor selectividad a hidrógeno, menor a subproductos indeseados y mostró menores signos de desactivación. Parece que estos excelentes resultados pudieran estar relacionados con una mayor superficie específica, menor tamaño de partícula y mayor dispersión de las partículas metálicas de Ni.

En el capítulo 6 se muestra un artículo que trata sobre el empleo de diferentes soportes para llevar a cabo el reformado de furfural con vapor de agua empleando Ni como centro activo. Después de efectuar un barrido de catalizadores incorporando el Ni mediante impregnación húmeda a volumen de poro, se encontró que la sepiolita natural presentaba los mejores resultados. Por ello, se diseñó un método alternativo para incorporar Ni sobre el soporte sepiolítico (precipitación) que mejoró al anterior en términos de mayor actividad y selectividad a hidrógeno y menor producción de subproductos no deseados. Los datos de caracterización sugieren que el menor tamaño de las partículas metálicas de Ni y su mayor dispersión están relacionados con estas mejoras, además de con una mejor resistencia a la deposición de coque y a la sinterización de las partículas de Ni.

En el capítulo 7 se expuso un artículo que trataba sobre catalizadores basados en cobalto soportados sobre sepiolita natural para llevar a cabo el reformado de furfural con vapor de agua. Los métodos de incorporación de cobalto fueron el de impregnación húmeda a volumen de poro y el de precipitación. Este último método permitió preparar partículas de cobalto más pequeñas, mejor dispersas y con una interacción con el soporte adecuada. Estas propiedades físico-químicas parecen ser las mayores

responsables de la mayor actividad, mayor selectividad a hidrógeno y menor selectividad a subproductos no deseados obtenida por el material sepiolítico con cobalto preparado por precipitación.

Los resultados que se presentan en esta Tesis muestran que es posible llevar a cabo el reformado con vapor de agua de subproductos y residuos de naturaleza renovable diferentes procedencias, obteniendo un hidrógeno limpio y sostenible. No obstante, se han tratado materias primas de origen no renovable y mezclas de las dos anteriores con éxito, realizando pequeñas modificaciones en el catalizador y obteniendo excelentes resultados. Por su parte, el soporte que ha mostrado un mejor comportamiento catalítico es la sepiolita natural, capaz de tratar cualquier tipo de subproducto, ya sea promovido con Ni o Co con excelente actividad, selectividad y estabilidad. Este tipo de catalizadores y los procesos de reformado propuestos serían susceptibles de ser llevados a cabo industrialmente en base a sus suaves condiciones de operación, su nulo pretratamiento y sus excelentes resultados.

Abstract.

Throughout this thesis, a sustainable and efficient process has been proposed to transform byproducts and waste from biomass (ethanol, glycerin and furfural) as steam reforming. Thus, Ni and Co catalysts have been studied, both their physical-chemical properties and their catalytic behavior in order to find the most active, selective and stable catalysts. The study of physico-chemical properties has been carried out through the joint use of different techniques such as adsorption of N₂ (BET area), XRD, chemical analysis (AES-ICP), elemental analysis, TEM, TPR, XPS and chemisorption of hydrogen.

In Chapter 3, an article dealing with the use of delaminated zeolites (ITQ-2) as a support for Ni and Co in the reforming of ethanol with water vapor is presented. The catalysts promoted by Ni are more active, while Co-based materials are more selective to hydrogen with lower selectivity to CO. Both catalysts showed no deactivation and it seems that the topological properties of the zeolite (absence of acid centers and high surface area) are the main responsible for these excellent catalytic properties.

In chapter 4 an article is presented that deals with the use of LDH of Zn as support, promoted by Ni. For the optimal amount of Ni, adding small quantities of a dopant, Re it was eliminated the formation of Ni-Zn alloy, less active than Ni and present in all catalysts without Re. This fact favored the formation of another species, Ni-Re, which favored the reducibility of the active center. This improvement, which involved the addition of small amounts of Re, (improving, activity, selectivity and stability). 1Re-20Ni-LDH was sufficiently robust to carry out the steam reforming of ethanol, naphtha and their mixtures in any proportion, at mild conditions.

In Chapter 5 an article is presented that deals with the use of sepiolite as Ni support for the glycerol steam reforming. The incorporation of Ni was carried out by the impregnation and precipitation method, respectively. Precipitation method obtained the best results in terms of activity. In addition, it showed a higher selectivity to hydrogen, lower to unwanted byproducts and showed deactivation. It seems that these excellent results could be related to a greater specific surface area, smaller particle size and greater dispersion of metallic Ni particles.

Chapter 6 shows an article that is focused on the use of different supports to carry out the furfural steam reforming using Ni as an active site. After conducting a catalyst sweep incorporating the Ni by wet impregnation at pore volume, it was found that the natural sepiolite showed the best results. For this reason, an alternative method was designed to incorporate Ni on the sepiolitic support (precipitation) that improved the previous one in terms of greater activity and selectivity to hydrogen and lower production of unwanted byproducts. Characterization data suggest that the smaller size of Ni metal particles and their greater dispersion are related to these improvements, as well as better resistance to coke deposition and sintering of Ni particles.

In Chapter 7 an article dealing with cobalt-based catalysts supported on natural sepiolite was presented to carry out the furfural steam reforming. The methods of cobalt incorporation were wet impregnation at pore volume and precipitation. This last method allowed to prepare smaller cobalt particles, better dispersed and with an interaction with the adequate support. These physico-chemical properties seem to be the most responsible for the greater activity, greater selectivity to hydrogen and lower selectivity to unwanted byproducts obtained by the sepiolitic material with cobalt prepared by precipitation.

The results presented in this Thesis show that it is possible to carry out the steam reforming of from different by-products and residues of renewable nature, obtaining a clean and sustainable hydrogen. However, raw materials of non-renewable origin and renewable have been successfully treated, making small modifications in the catalyst and obtaining excellent results. That is why, the support that has shown a better catalytic behavior is the natural sepiolite. Capable of treating any type of byproduct, whether promoted with Ni or Co with excellent activity, selectivity and stability. This type of catalysts and the reforming processes could be carried out industrially based on their mild operating conditions, their null pretreatment and their excellent results.

Resum.

Al llarg d'aquesta tesi s'ha proposat un procés tant sostenible com a eficient per a transformar subproductes i residus de biomassa (etanol, glicerina i furfural) com el reformat amb vapor. Per a açò, s'han estudiat catalitzadors de Ni i Co, tant les seues propietats físico-químiques com el seu comportament catalític amb la finalitat de trobar els catalitzadors més actius, selectius i estables. L'estudi de les propietats físico-químiques s'ha dut a terme mitjançant l'ocupació conjunta de diferents tècniques com a adsorció de N₂ (àrea BET), DRX, anàlisi química (AES-ICP), anàlisi elemental, TEM, TPR, XPS i quimisorció d'hidrogen.

En el capítol 3 es presenta un article que tracta sobre la utilització de zeolites deslaminades (ITQ-2) com a suport de Ni i Co en el reformat d'etanol amb vapor d'aigua. Els catalitzadors promoguts per Ni són més actius, mentre que els de Co són més selectius a hidrogen amb menor selectivitat a CO. Tots dos catalitzadors no van presentar desactivació alguna i sembla que les propietats topològiques de la zeolita (absència de centres àcids i elevada superfície específica) són els majors responsables d'aquestes excel·lents propietats catalítiques.

En el capítol 4 es presenta un article que tracta sobre l'ocupació de HDL de Zn com a suport, promogut per Ni. Per a la quantitat òptima de Ni, addicionat xicotetes quantitats d'un dopant, Re eliminava la formació de l'aliatge Ni-Zn, menys activa que Ni i present en tots els catalitzadors sense Re. Aquest fet afavoria la formació d'una altra espècie, Ni-Re, que afavoria la reducibilitat del centre actiu. Aquesta millora que va suposar l'addició de xicotetes quantitats de Re va suposar que el catalitzador fóra prou robust per a dur a terme el reformat de mescles etanol-nafta amb vapor d'aigua en qualsevol proporció, des de nafta pur a etanol pur.

En el capítol 5 es presenta un article que versa sobre l'ocupació de la sepiolita com a suport de Ni per al reformat de glicerina amb vapor d'aigua. La incorporació de Ni es va dur a terme pel mètode d'impregnació i de precipitació, respectivament, sent aquest últim el que millors resultats va obtenir en termes d'activitat. A més, va presentar una major selectivitat a hidrogen, menor a subproductes no desitjats i va mostrar menors signes de desactivació. Sembla que aquests excel·lents resultats pogueren estar relacionats amb una major superfície específica, menor grandària de partícula i major dispersió de les partícules metàl·liques de Ni.

En el capítol 6 es mostra un article que tracta sobre l'ocupació de diferents suports per a dur a terme el reformat de furfural amb vapor d'aigua emprant Ni com a centre actiu. Després d'efectuar un estudi de catalitzadors incorporant el Ni mitjançant impregnació humida a volum de porus, es va trobar que la sepiolita natural presentava els millors resultats. Per açò, es va dissenyar un mètode alternatiu per a incorporar Ni sobre el suport sepiolític (precipitació) que va millorar a l'anterior en termes de major activitat, selectivitat a hidrogen i menor producció de subproductes no desitjats. Les dades de caracterització suggereixen que la menor grandària de les partícules metàl·liques de Ni i la seua major dispersió estan relacionats amb aquestes millores, a més d'una millor resistència a la deposició de carbó i a la sinterització de les partícules de Ni.

En el capítol 7 es va exposar un article que tractava sobre catalitzadors basats en cobalt suportats sobre sepiolita natural per a dur a terme el reformat de furfural amb vapor d'aigua. Els mètodes d'incorporació de cobalt van ser el d'impregnació humida a volum de porus i el de precipitació. Aquest últim mètode va permetre preparar partícules de cobalt més xicotetes, millor disperses i amb una interacció amb el suport adequada. Aquestes propietats físico-químiques semblen ser les majors responsables de la major activitat, major selectivitat a hidrogen i menor selectivitat a subproductes no desitjats obtinguda pel material sepiolític amb cobalt preparat per precipitació.

Els resultats que es presenten en aquesta Tesi mostren que és possible dur a terme el reformat amb vapor d'aigua de subproductes i residus de naturalesa renovable diferents procedències, obtenint un hidrogen net i sostenible. No obstant açò, s'han tractat matèries primeres d'origen no renovable i mescles de les dos anteriors amb èxit, realitzant xicotetes modificacions en el catalitzador i obtenint excel·lents resultats. Per la seua banda, el suport que ha mostrat un millor comportament catalític és la sepiolita natural, capaç de tractar qualsevol tipus de subproducte, ja siga promogut amb Ni o Co amb excel·lent activitat, selectivitat i estabilitat. Aquest tipus de catalitzadors i els processos de reformat proposats serien susceptibles de ser duts a terme industrialment sobre la base de les seues suaus condicions d'operació, el seu nul pretractament i els seus excel·lents resultats.