

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.

