

Reformado con vapor de agua de Bioetanol utilizando catalizadores de cobalto. Influencia del método de incorporación del cobalto.



**PROYECTO DE MASTER EN QUÍMICA SOSTENIBLE (ITQ)
SEPTIEMBRE 2011**

Juanjo González Pérez
Proyecto dirigido por: Dr. Antonio Chica Lara

ÍNDICE

1. INTRODUCCIÓN.....	pág.1
2. HIDRÓGENO.....	pág.3
2.1 El hidrógeno: un combustible alternativo y limpio.....	pág.3
2.1.1 El Hidrógeno como combustible.....	pág.5
2.1.2 Economía del hidrógeno.....	pág.8
2.1.3 Ventajas e inconvenientes del uso del hidrógeno como combustible.....	pág.9
2.2 Producción de hidrógeno.....	pág.10.
2.2.1 Reformado de Gas Natural.....	pág.11
2.2.2 Electrólisis renovable.....	pág.11.
2.2.3 Gasificación.....	pág.11
2.2.4 Reformado líquido renovable.....	pág.11
2.2.5 Electrólisis nuclear a alta temperatura.....	pág.12
2.2.6 Fisión termoquímica de agua a alta temperatura.....	pág.12
2.2.7 Fotobiológica y fotoelectroquímica.....	pág.12
2.3 ¿Por qué Bioetanol para la producción de hidrógeno?..	pág.12
2.3.1 Reformado de bioetanol para la producción de hidrógeno	pág.14
2.4 Catalizadores para el reformado de bioetanol. Hidrotalcitas.....	pág.15
3. EXPERIMENTAL.....	pág.18
3.1 Procedimiento experimental para la síntesis de catalizadores.....	pág.18
3.1.1 Reactivos utilizados.....	pág.18
3.1.2 Preparación de catalizadores. Síntesis de hidrotalcitas..	pág.18
3.1.3 Síntesis de hidrotalcita con Co impregnado.CO/MgHT...	pág.19
3.1.4 Síntesis de hidrotalcita de Co de síntesis (incorporado durante la etapa de coprecipitación) CoMgHT.....	pág.20
3.1.5 Caracterización de los catalizadores.....	pág.21
3.2 Procedimiento experimental para el test catalítico.....	pág.22

4. RESULTADOS Y DISCUSIÓN.....	pág.25
4.1 Resultados de caracterización.....	pág.25
4.2 Actividad catalítica.....	pág.29
4.2.1 <i>Datos Cromatográficos</i>	pág.29
4.2.2 <i>Resultados de la actividad catalítica</i>	pág.32
5. CONCLUSIONES.....	pág.35
6. BIBLIOGRAFÍA.....	pág.36

1. INTRODUCCIÓN

El agotamiento futuro de los combustibles fósiles y la contaminación ambiental que se deriva de su uso están haciendo de la producción de hidrógeno un tema de máxima actualidad. El hidrógeno se considera un vector energético limpio, sin efectos perjudiciales para el medio ambiente o la salud del ser humano, que puede obtenerse a partir de fuentes de energía renovables (por ejemplo biomasa). Para que el hidrógeno se consolide como un combustible, es necesario producirlo evitando consumos excesivos de energía, y es aquí donde los catalizadores juegan un papel fundamental.

El hidrógeno se puede producir a partir de biomasa, una fuente de energía renovable y neutra en lo que a la producción de CO_2 se refiere, ya que la biomasa consume CO_2 durante su crecimiento. El reformado de productos derivados de la biomasa como bioetanol, es un área de gran interés en lo que a la producción de hidrógeno se refiere. Además, en comparación con otros combustibles, el bioetanol presenta importantes ventajas (fácil de manipular, almacenar, transportar, no es tóxico, ni excesivamente volátil). La conversión de bioetanol a hidrógeno es posible alrededor de 523 K, además su relación molar agua/etanol, alrededor de 13, favorece el rendimiento a hidrógeno y disminuye la formación de depósitos de carbono y subproductos no deseados como metano o monóxido de carbono.

En la reacción de reformado de vapor de bioetanol, la presencia de catalizadores es fundamental tanto para la conversión selectiva de bioetanol a hidrógeno, como para la eliminación de ciertas reacciones secundarias que llevan a la formación de productos no deseados: CO , CH_4 , C_2H_2 , etc. De esta manera el objetivo del presente trabajo de investigación es llevar a cabo la síntesis de hidrotalcitas como soporte de Co para la preparación de catalizadores eficientes en el reformado de bioetanol. Se estudiarán dos vías de incorporación de Co. En la primera el Co se incorporará sobre la hidrotalcita

calcianda mediante el método de impregnación a volumen de poro (Co/MgHT) y en la segunda se introducirá durante la síntesis de la propia hidrotalcita (CoMgHT). Se espera que la utilización de un método u otro influya en la dispersión del Co, y por tanto en su reducibilidad, haciendo que el catalizador final posea propiedades catalíticas diferentes.

Una vez preparados los catalizadores se caracterizarán, empleando técnicas como XRD, TPR, BET área, y análisis químico. Los resultados de caracterización permitirán determinar las propiedades fisico-químicas más relevantes de estos materiales y servirán de base para explicar su comportamiento catalítico en el reformado con vapor de bioetanol para producir hidrógeno de manera más sostenible.

2. HIDRÓGENO

El hidrógeno es el elemento más abundante del Universo. Representa, en peso, el 92% de la materia conocida; del resto, un 7% es de He y solamente queda un 1% para los demás elementos. En nuestro planeta es el décimo elemento más abundante en la corteza terrestre. Lo encontramos combinado en forma de agua (su compuesto más extendido; cubre el 80% de la superficie del planeta), materia viva (hidratos de carbono y proteínas; constituye el 70% del cuerpo humano), compuestos orgánicos, combustibles fósiles (petróleo y gas natural), etc. Curiosamente, es poco abundante en la atmósfera terrestre debido a que su reducida masa molecular hace difícil su retención gravitatoria. Excepto en la estratosfera, donde se puede detectar en forma atómica, el hidrógeno elemental se presenta siempre en forma molecular, (H₂), a la que denominaremos dihidrógeno, como recomiendan algunos autores, hidrógeno molecular o simplemente hidrógeno. Sus propiedades físicas se muestran en la Tabla 1. Se trata de un gas incoloro e inodoro, menos denso que cualquier otro gas ($d=8.99 \cdot 10^{-5} \text{ g} \cdot \text{cm}^{-3}$) y muy poco soluble en agua. El hidrógeno es el sistema de almacenamiento de energía por excelencia en el universo.

Constantes Físicas	H ₂
Masa atómica (uma)	1.0078
Punto de ebullición (K)	20.6
Longitud de enlace (Å)	0.7414
Energía de enlace (kJ/mol ⁻¹)	435.5
Calor latente de fusión (kJ/mol ⁻¹)	0.117
Presión de vapor (mm Hg)	54

Tabla 1. Propiedades físicas del hidrógeno

2.1 El hidrógeno: un combustible alternativo y limpio.

Hasta la actualidad prácticamente, se han empleado combustibles fósiles para cubrir las necesidades energéticas, y no se han empleado eficientemente, ya que la combustión con aire para generar luz y calor es un proceso poco eficiente y además genera CO₂ como subproducto, uno de los gases responsables del efecto invernadero. Lo ideal sería reducir el consumo de combustibles fósiles como fuente de energía y desarrollar tecnologías de

captura de CO₂. Hay otra alternativa que es producir energía a partir de fuentes renovables.

La ciencia actualmente trata de desarrollar nuevas tecnologías no contaminantes y más eficientes que empleen nuevas formas de energía, llamadas energías limpias.

El hidrógeno es un viejo conocido de la industria química ya que más del 70% del hidrógeno producido se emplea en la industria química y petroquímica. Actualmente para las fuentes estacionarias (viviendas, edificios, fábricas), las tecnologías asociadas a energías renovables (solar, térmica, eólica, fotovoltaica, etc) están prácticamente resueltas y aplicándose. El problema radica en las fuentes móviles (vehículos), donde el hidrógeno cobra una gran importancia, ya sea para emplearlo en un motor de combustión interna o para alimentar una pila de combustible tipo PEM. El principal inconveniente que presenta el hidrógeno es que es un gas que condensa a 20 K, difícil de transportar, licuar y manipular con seguridad.

El hidrógeno tiene una elevada densidad en base másica (120 MJ/kg) en comparación con el gas natural (50 MJ/kg) y la nafta (44,8 MJ/kg) con lo cual el peso del combustible será menor en los tanques de almacenamiento pero, por otra parte, el H₂ tiene una baja densidad energética en base volumétrica, 10,37 MJ/Nm³ contra 39 MJ/Nm³ del gas natural, con lo cual se requerirán tanques de almacenamiento grandes y pesados o bien almacenar el H₂ en otro estado (líquido o en forma de hidruros metálicos), lo que implica una tecnología sofisticada y costosa. Debido a su alto contenido energético ha sido considerado como un vector energético alternativo, con importantes ventajas medio ambientales y de disponibilidad con respecto a los combustibles fósiles tradicionales. Decimos que el hidrógeno es un vector energético, ya que tiene que producirse a partir de unos recursos naturales (agua, fósiles, biomasa) que se transforman mediante unos procesos (electrolisis, reformado, gasificación) en los que se consume alguna energía primaria (fósil, renovable, nuclear). El carácter limpio y no contaminante del H₂ como combustible dependerá de la materia prima que se utilice para obtenerlo, del proceso y del origen de la energía requerida. Las nuevas tecnologías de producción de hidrógeno están

recurriendo a la biomasa como materia prima, y a la optimización y abaratamiento de su producción mediante el proceso de electrólisis. Es en este punto donde la producción de hidrógeno a partir de bioetanol adquiere su máximo atractivo, presentándose como una fuente de hidrógeno renovable con gran futuro.

La utilización del hidrógeno como combustible supone una excelente alternativa a los actuales combustibles de origen fósil. Su combustión produce únicamente agua como subproducto, lo que le convierte en una prometedora fuente ecológica y limpia de energía. Sin embargo, el hidrógeno no se encuentra libre en la naturaleza, lo que obliga a obtenerlo utilizando distintos procedimientos. Como se puede ver en la Figura 1 la mayor parte de los procesos de producción de hidrógeno emplean hidrocarburos de origen no renovable (petróleo, gas natural o carbón), lo que lleva a la emisión de cantidades significativas de gases contaminantes (CO_2).

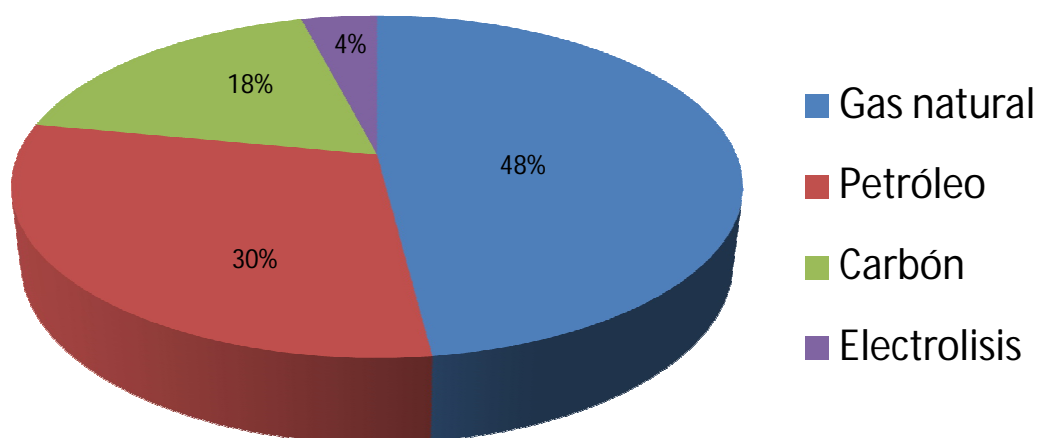


Figura 1. Distribución de la producción de H_2 por fuente de energía primaria.

2.1.1 El Hidrógeno como combustible.

El hidrógeno se puede emplear como combustible tanto en Motores de Combustión Interna (MCI) como en pilas de combustible.

Un Motor de Combustión Interna es un tipo de máquina que obtiene energía mecánica directamente de la energía química producida por un

combustible que arde dentro de una cámara de combustión, la parte principal de un motor. Existen dos tipos básicos de motor de combustión que emplean hidrógeno. El primero y más importante es el motor de combustión de hidrógeno de cuatro tiempos, que es en esencia un motor típico de combustión interna, y el segundo se trata del motor Wankel.

La Pila de Combustible, Figura 2, es un dispositivo electroquímico que convierte directamente la energía química en energía eléctrica. Las ventajas de estos dispositivos son: Alta eficiencia, respuesta rápida, sin emisiones, carácter modular y silencioso. Pero su mayor inconveniente es su elevado coste.

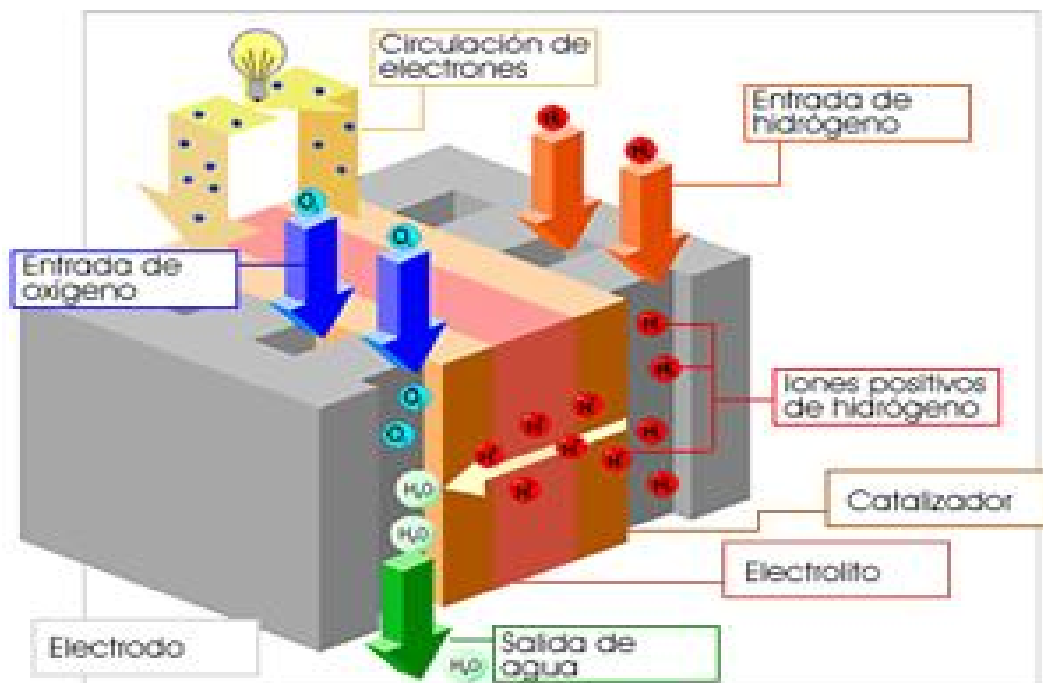


Figura 2. Esquema de una Pila de Combustible.

Las pilas de combustible se pueden clasificar en función del electrolito que contienen para que el intercambio iónico tenga lugar entre el ánodo y el cátodo, cerrando así el circuito eléctrico y produciendo energía. En la Tabla 2 se muestra un resumen de los diferentes tipos de pilas de combustible.

	PEM	PAFC	MCFC	SOFC
Electrolito	Membrana de Intercambio Protónico	Ácido Fosfórico	Carbonato Fundido	Óxido sólido (cerámico)
Aplicación Inmediata	Generación Distribuida, Transporte y Aplic. Móviles	Generación Distribuida, Cogeneración y Transporte	Generación Distribuida y Centralizada, Cogeneración.	Generación Distribuida y Centralizada
(MW)	Hasta 0.25	0.2-10	0.25-100	1-50
Eficiencia eléctrica (cogeneración)	>40% (>70%)	40% (80%)	45% (70%)	> 50% (> 80 %)
Temp. de Operación	40-80°C	200 °C	650 °C	600-1000 °C
Electrocatalizador	Platino	Platino	Níquel	Perovskitas
CO máx (ppm)	10-50	500 ppm	Sin Límite	Sin Límites

Tabla 2. Resumen de los diversos tipos de pilas de combustible.

Los principales atributos de las pilas de combustible se enumeran a continuación:

- Es un dispositivo de conversión de energía electroquímica en electricidad y calor. Es entre dos y tres veces más eficiente que un motor térmico.

- Tiene muy alta densidad de potencia y energía.

- Funciona como una batería electroquímica, pero solo genera electricidad mientras se le suministra combustible.

- Produce electricidad agua y calor a partir de combustible y oxígeno.

- Admite diversos combustibles primarios, y estos han de poder ser reformados para ello han de contener hidrógeno.

- Emite solo agua cuando funciona con hidrógeno como combustible.

- Tiene diferentes aplicaciones, desde baja a alta potencia.

- Es sencilla, con pocos componentes y no tiene partes en movimiento.

- Es modular y se pueden poner varias en serie.

- Se compone de tres secciones principalmente:

- 1) Procesado del combustible genérico que convierte el combustible aportado en un gas rico en hidrógeno.

2) Stack de celdas de combustible para convertir el hidrógeno, junto con el oxígeno necesario en energía eléctrica en corriente continua.

3) Sistema de acondicionamiento de potencia para convertir la salida en c/c del "stack" de celdas en un suministro regular c/a (inversor)

2.1.2 Economía del hidrógeno

Mantener una buena calidad de vida y sostenible requiere un suministro de energía limpia, segura y de confianza. Para asegurar un entorno económico y competitivo, los sistemas de energía utilizados tienen que cumplir las siguientes necesidades sociales y medioambientales a precios asequibles:

-Mitigación de los efectos de cambio climático.

-Reducción de los contaminantes tóxicos.

-La prevención de los efectos derivados de la disminución de las reservas de petróleo.

Es conveniente introducir medidas para promocionar un uso más eficiente de la energía y garantizar un suministro de energía a partir de una proporción creciente de fuentes libres de carbono.

El desarrollo de la economía del hidrógeno jugará un papel importante en la creación de oportunidades de empleo de alta calidad, desde la investigación y desarrollo estratégico hasta la producción y comercialización de los nuevos bienes y servicios.

En función del recurso de origen desde el que se parte para la obtención de hidrógeno, y de la procedencia de la energía eléctrica, se pueden distinguir dos tipos de hidrógeno, que se denominarán de forma abreviada e intuitiva hidrógeno "limpio" e hidrógeno "sucio". Consideraremos hidrógeno "limpio" aquel que es obtenido a partir de fuentes de ER's. Por el contrario el hidrógeno "sucio" se obtiene a partir de combustibles fósiles, ya sea mediante reformado de hidrocarburos, o mediante electrólisis, utilizando electricidad generada con combustibles fósiles. Tanto hidrógeno "limpio" como "sucio" presentan diversas ventajas y desventajas, destacando que en la producción de hidrógeno sucio se libera CO₂, aunque el rendimiento de producción es más elevado.

La economía del hidrógeno



Figura 3. Esquema de la economía del hidrógeno.

En definitiva, la visión de la economía del H₂ se tiene que basar en la expectativa de que el hidrógeno pueda producirse a partir de recursos domésticos, de forma económica, medioambientalmente aceptable y en que las tecnologías de uso final del hidrógeno (pilas de combustible entre otras) ganen una cuota de mercado significativa. En la medida que se alcancen estas expectativas, una economía del hidrógeno beneficiará al mundo proporcionando mayor seguridad energética y más calidad medioambiental, Figura 3.

2.1.3 Ventajas e inconvenientes del uso del hidrógeno como combustible.

Las ventajas principales del uso del hidrógeno son:

- No produce emisiones de CO₂.
- Alta densidad energética E/m.
- Baja energía de activación.
- Extremadamente volátil.
- No es tóxico.
- Alto límite inferior de inflamabilidad y detonación.

-Alta temperatura de combustión espontánea.

-Muy seguro en espacios abiertos.

Las desventajas a la hora de emplear hidrógeno como combustible:

-No es una fuente de energía porque hay que producirlo a partir de otras fuentes.

-Tiene baja densidad energética.

-Tiene una baja temperatura de licuefacción.

2.2 Producción de hidrógeno.

El hidrógeno es un portador energético no es una fuente directa de energía, se puede almacenar y liberar energía útil, pero debe ser producida a partir de compuestos que contengan hidrógeno.

El hidrógeno se puede producir a partir de diversas fuentes (Gráfico 1) que se resumen a continuación:

-Combustibles fósiles: carbón y gas natural.

-Nuclear

-Renovables: biomasa, eólica, solar, geotérmica e hidroeléctrica.

Actualmente los investigadores están tratando de encontrar un amplio rango de tecnologías para producir hidrógeno económicamente a partir de una variedad de fuentes renovables sostenibles y compatibles con el medio ambiente. A continuación se enumerarán y se describirán brevemente, los diversos métodos para la producción de hidrógeno.

2.2.1 Reformado de Gas Natural.

El hidrógeno puede ser producido a partir de metano en gas natural utilizando vapor de agua alta temperatura. Este proceso, denominado reformado de metano con vapor de agua, es de los más empleados para la producción de hidrógeno. Hay otro método, denominado oxidación parcial, que produce hidrógeno al quemar metano en el aire. Ambos métodos producen "gas de síntesis", el cual se hace reaccionar con agua para producir más hidrógeno.

2.2.2 Electrólisis renovable.

La electrólisis consiste en emplear una corriente eléctrica para separar el agua en sus dos componentes, hidrógeno y oxígeno. La electricidad requerida se puede generar utilizando tecnologías energéticas renovables, como la eólica, solar, geotérmica e hidroeléctrica.

2.2.3 Gasificación.

La gasificación es un proceso en el que el carbón o la biomasa se transforman en componentes gaseosos por aplicación de calor bajo presión u con la presencia de vapor de agua. Una serie de reacciones químicas posteriores producen gas de síntesis, el cual se hace reaccionar con vapor de agua para producir más hidrógeno que puede ser separado y purificado.

Producir hidrógeno directamente a partir de carbón por gasificación y reformado es más eficiente que quemar carbón para generar electricidad que luego se usa para producir hidrógeno. Se está tratando desarrollar capturadores de carbono con el fin de secuestrar y almacenar el CO₂ producido en estos procesos. Gracias a la captura y secuestro del carbono, el hidrógeno se puede producir directamente a partir de carbón con emisiones nulas aproximadamente de emisiones de gases de efecto invernadero.

Como el carbón, la biomasa puede ser gasificada empleando elevadas temperaturas y vapor de agua para producir hidrógeno. Las fuentes de biomasa consumen CO₂ de la atmósfera durante su crecimiento natural, por tanto, al producir hidrógeno a través de la gasificación de biomasa, las emisiones de gases efecto invernadero son nulas.

2.2.4 Reformado líquido renovable.

La biomasa puede además ser procesada para hacer combustibles líquidos renovables, como etanol (bioetanol) o bioaceite, que son convenientes para el transporte y pueden reaccionar a alta temperatura con vapor de agua para producir hidrógeno cerca de su punto de uso.

2.2.5 Electrólisis nuclear a alta temperatura.

El calor generado en un reactor nuclear puede ser utilizado para mejorar la eficiencia de la electrólisis del agua para producir hidrógeno. El aumento de la temperatura del agua, hace que menos electricidad es requerida para separar los dos componentes del agua, esto disminuye la energía total requerida.

2.2.6 Fisión termoquímica de agua a alta temperatura.

Otro método para separar el agua en sus componentes es emplear temperaturas elevadas generadas por concentradores solares (lentes especiales que focalizan e intensifican la luz solar) o reactores nucleares para dirigir una serie de reacciones químicas que dividen al agua. Todos los reactivos químicos se reciclan dentro del proceso.

2.2.7 Fotobiológica y fotoelectroquímica.

Cuando algunos microbios, como algas verdes y cianobacterias, consumen agua en presencia de luz solar, pueden producir hidrógeno como subproducto de sus procesos metabólicos naturales. Análogamente, sistemas fotoelectroquímicos producen hidrógeno a partir de agua usando semiconductores especiales y energía solar.

2.3 ¿Por qué bioetanol para la producción de hidrógeno?

El alcohol etílico o etanol es un producto químico obtenido a partir de la fermentación de los azúcares que se encuentran en los productos vegetales, tales, como, cereales, remolacha, caña de azúcar o biomasa. Estos azúcares están combinados en forma de sacarosa, almidón, hemicelulosa y celulosa. Las plantas crecen gracias al proceso de fotosíntesis, en el que la luz del sol, el dióxido de carbono de la atmósfera, el agua y los nutrientes de la tierra forman moléculas orgánicas complejas como el azúcar, los hidratos de carbono y la celulosa, que se concentra en la parte fibrosa la planta. El bioetanol se produce por la fermentación de los azúcares contenidos en la materia orgánica de las plantas. En este proceso se obtiene el alcohol hidratado, con un contenido

aproximado del 5% de agua, que tras ser deshidratado se puede utilizar como combustible.

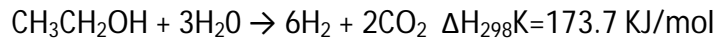
El reformado de las reservas de la biomasa, como bioetanol, se ha convertido en una importante y activa área de investigación en lo que respecta a la producción de hidrógeno. En comparación con otros combustibles, el bioetanol presenta una serie de ventajas, es fácil de almacenar, manipular y transportar, además tiene baja toxicidad y volatilidad. Desde el punto de vista medioambiental, el bioetanol presenta importantes ventajas, ya que no contiene metales y no libera gases contaminantes (SO_x , NO_x y otros). Sin embargo, en la actualidad no hay prácticamente catalizadores comercializados para el reformado de vapor de etanol.

Además, como se ha visto anteriormente, uno de los principales inconvenientes que presenta el hidrógeno, es su almacenamiento. Gracias al bioetanol se puede minimizar este problema, puesto que el bioetanol puede actuar como transportador de hidrógeno (en la molécula de etanol). Aplicado al transporte un vehículo podría tener un tanque de bioetanol (fácil de almacenar) que posteriormente podría ser reformado para liberar el hidrógeno almacenado. Dicho hidrogeno serviría para alimentar una pila de combustible que propulsaría el vehículo. No obstante, el reformado catalítico de bioetanol presenta una serie de inconvenientes que han de ser resueltos antes de la aplicación comercial de bioetanol como fuente de hidrógeno. Dichos inconvenientes serían:

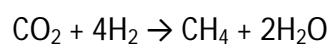
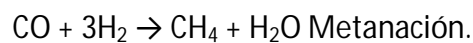
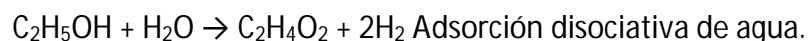
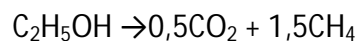
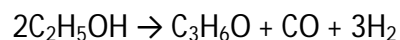
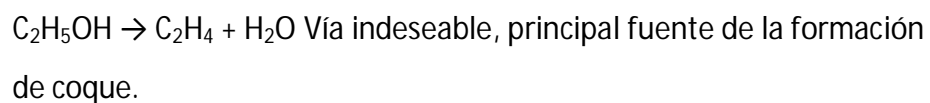
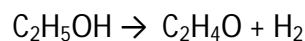
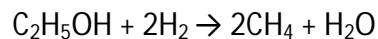
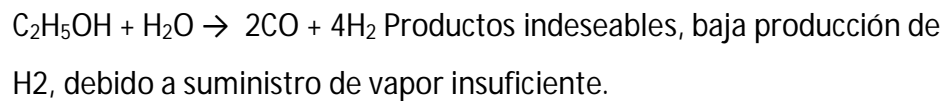
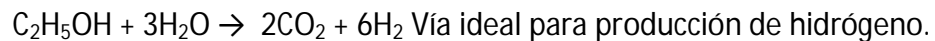
- i) sinterización del metal activo y el envenenamiento del catalizador por deposición de coque.
- ii) formación de productos no deseados, a bajas temperaturas, como acetaldehído, dietil éter, ácido acético o etileno.

2.3.1 Reacciones químicas en el reformado de de bioetanol

En el proceso de reformado con vapor de bioetanol, la reacción principal es la siguiente:



Como se ve en el valor de la entalpía es un proceso endotérmico, por lo que hay que aportar calor desde una fuente externa, además esto es en el supuesto caso ideal, donde se obtiene la máxima producción de hidrógeno. La cuestión es que además de la reacción principal, tienen lugar una serie de reacciones paralelas que generan subproductos no deseado esto puede ser debido al catalizador empleado y a las condiciones de trabajo, entre otras cosas. Las reacciones paralelas son:



$2\text{CH}_4 \rightarrow \text{C}_2\text{H}_6 + \text{H}_2$ Acoplamiento del metano.

$\text{CH}_4 + 2\text{H}_2\text{O} \rightarrow 4\text{H}_2 + \text{CO}_2$ Reformado con vapor de metano.

$\text{CH}_4 \rightarrow 2\text{H}_2 + \text{C}$ Descomposición del metano.

$2\text{CO} \rightarrow \text{CO}_2 + \text{C}$

$\text{CO} + \text{H}_2\text{O} \rightarrow \text{CO}_2 + \text{H}_2$ Reacción de Water Gas Shift Reduce la formación de coque, aumenta producción.

Teniendo presente las diferentes reacciones que se muestran anteriormente, la deshidrogenación de bioetanol forma acetaldehído, las descomposiciones de bioetanol y acetaldehído generan metano y monóxido de carbono, subproductos no deseados. Conviene, por tanto, trabajar con exceso de vapor, que favorecería el reformado posterior de CH_4 y CO por reacciones de desplazamiento de agua. Estas son las vías que se tienen que favorecer en reformado con vapor de bioetanol para lograr altos rendimientos a hidrógeno y bajas selectividades de CO (necesarias para las pilas de combustible), para este propósito también es necesario que se obtengan altas conversiones de bioetanol. En general que hay que evitar todas aquellas reacciones que no conduzcan a la producción de H_2 , prestando especial atención a las que llevan a la formación de C (carbón), porque esto crea depósitos sobre la superficie del catalizador desactivándolo, e impidiendo que el proceso de reformado con vapor se mantenga a lo largo del tiempo.

Lo importante en la reacción es tratar de ajustar las condiciones de trabajo (temperatura, presión, ratio agua/bioetanol, tiempo de contacto, etc) y obviamente el catalizador (elemento clave en esta y otras muchas reacciones) adecuado, que se describen en el apartado siguiente.

2.4 Catalizadores para el reformado de bioetanol.

Hidrotalcitas.

En el presente trabajo de investigación se han utilizado las hidrotalcitas como soporte de catalizadores de reformado de bioetanol. Las hidrotalcitas, $[\text{Mg}_6\text{Al}_2\text{OH}_{16}](\text{CO}_3)\cdot 4\text{H}_2\text{O}$, pertenecen a una clase de compuestos llamados

arcillas aniónicas, Figura 4. Cuando son sintéticos se les llama hidróxidos dobles laminares. La estructura de las hidrotalcitas es similar a la de la brucita $Mg(OH)_2$, en la cual el magnesio se encuentra coordinado octaédricamente a seis grupos hidroxilo. Estos octaedros, al compartir sus aristas, forman láminas bidimensionales (con dimensiones del orden de 0,5 nm de espesor por 20-1000 nm de anchura). Cuando algunos cationes Mg^{2+} se reemplazan por Al^{3+} , se forma la hidrotalcita y el arreglo laminar adquiere carga residual positiva. Para compensar esta carga positiva se requiere de un anión, que puede ser CO_3^{2-} que generalmente reside en la zona interlaminar, junto con moléculas de agua.

El anión interlaminar puede ser intercambiado por muchos otros en medio acuoso u orgánico. Las hidrotalcitas o materiales similares se pueden sintetizar fácilmente en el laboratorio. La variedad de familias de materiales tipo hidrotalcita que se pueden preparar es enorme y la fórmula general que lo representa es: $[M(II)_{1-x}M(III)_x(OH)_2]^{n+} (A^{n-})_{m/x} \cdot mH_2O$ en donde $M(II) = Mg^{2+}, Zn^{2+}, Ni^{2+}$, etc., $M(III) = Al^{3+}, Fe^{3+}, Ga^{3+}$, etc., $A = (CO_3)^{2-}, Cl^-, (NO_3)^-, (SO_4)^{2-}$, iso y heteropolianiones, carboxilatos, etc. Se ha estudiado que sólo se pueden obtener compuestos tipo hidrotalcita cuando $0.2 < x < 0.33$, ya que para valores de x fuera de este rango se formarán los hidróxidos u óxidos libres del catión en exceso, mezclados con la hidrotalcita.

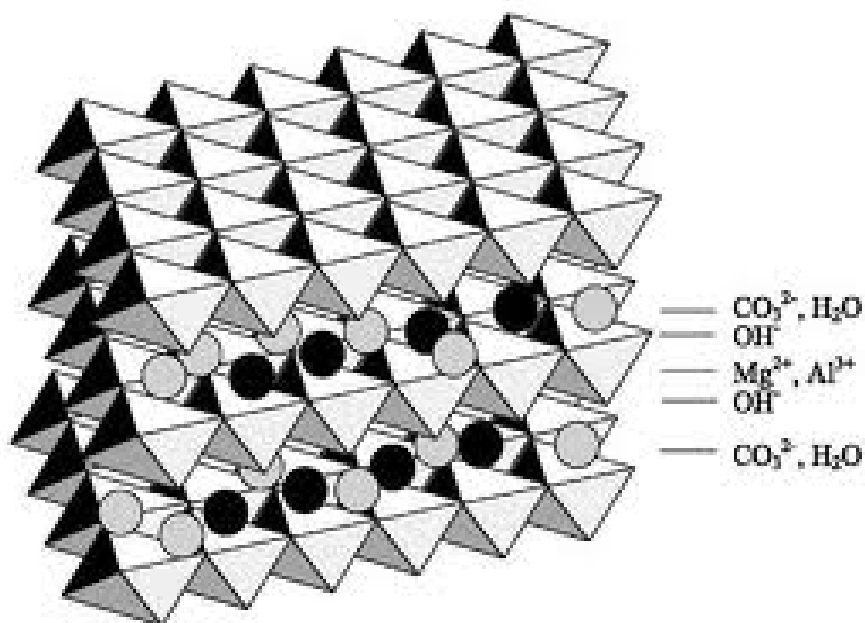


Figura 4. Morfología de una hidrotalcita como hidróxido doble laminar.

Uno de los tipos de LDHs más descrito en literatura es el compuesto por Mg y Al. En este tipo de hidrotalcita el Al y Mg son los cationes que forman las laminas siendo carbonato los aniones principales que ocupan el espacio interlaminar.

De forma general, los LDHs pueden ser fácilmente sintetizados por diferentes vías y son muy versátiles: se puede variar la naturaleza y concentración relativa de los cationes, y los aniones interlaminares pueden ser seleccionados entre diferentes especies inorgánicas u orgánicas. En este sentido, se ha reportado la preparación de un gran número de LDHs híbridos con aniones orgánicos de diferente naturaleza. En concreto, los aniones del tipo surfactantes, son los que conducen a LDHs con una estructura cristalina mas expandida, es decir, con una distancia interlaminar mayor.

Desde los años ochenta las diferentes formulaciones de hidrotalcita han despertado mucho interés en el desarrollo de catalizadores básicos ya que al sufrir un tratamiento térmico la estructura laminar se colapsa para formar un óxido amorfo con nuevas características fisicoquímicas como: basicidad, alta área superficial óxidos mixtos homogéneos de cristal pequeño estable frente a tratamientos térmicos y el denominado 'efecto memoria' que permite la regeneración de la estructura laminar original mediante la incorporación de aniones provenientes de una solución acuosa o por simple humidificación con el ambiente.

Es lógico que debido a estas características que combinan basicidad, alta área superficial y resistencia a la sinterización, sea de interés el utilizar las hidrotalcitas como precursores de materiales adsorbentes de gases ácidos, tales como el perjudicial SO_x.

Los avances tecnológicos han permitido el desarrollo de procesos eficientes y limpios para la conversión de biomasa en energía, transformándola en combustibles líquidos o gaseosos que son más convenientes y eficientes. Las hidrotalcitas poseen importantes propiedades catalíticas desde el punto de vista de la actividad y selectividad, para la producción de hidrógeno.

3. EXPERIMENTAL

En este apartado se describe toda la parte experimental del proyecto, desde la síntesis de los catalizadores utilizados, hasta los test catalíticos llevados a cabo en el reformado de bioetanol. Se detallan los reactivos utilizados así como las condiciones de trabajo y otros aspectos que pueden resultar de interés en el estudio catalítico que posteriormente se presenta.

3.1. Procedimiento experimental para la síntesis de catalizadores.

3.1.1 Reactivos utilizados

Los reactivos que se emplearon para llevar a cabo la síntesis de las hidrotalcitas se detallan a continuación:

Sales de metales que forman parte de la disolución ácida:

$\text{Co}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ (Aldrich, 98%)

$\text{Mg}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ (Fluka, 99%)

$\text{Al}(\text{NO}_3)_3 \cdot 9\text{H}_2\text{O}$ (Fluka, 98%)

Bases que forman parte de la disolución básica:

NaNO_3 (Fluka, 99%)

NaOH (Scharlau, granulated 98%)

El agua que se usó en la síntesis fue agua MilliQ, es decir, agua desionizada y purificada con un alto grado de pureza

3.1.2 Preparación de catalizadores. Síntesis de hidrotalcitas.

Para la síntesis de las hidrotalcitas con Co (introducido mediante impregnación) en primer lugar se sintetiza el soporte es decir, la propia hidrotalcita de Mg-Al (MgAlHT). Para las hidrotalcitas impregnadas la

incorporación de Co se hace mediante una impregnación con una solución acuosa que contiene la cantidad de $\text{Co}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ (Aldrich, 98%) necesaria para conseguir una concentración del 20% en peso del metal, en este caso Co, en el catalizador. Por otro lado, en la hidrotalcita con Co incorporado durante la síntesis, la adición del Co tiene lugar durante la etapa de coprecipitación.

3.1.3 Síntesis de hidrotalcita con Co impregnado. Co/MgHT

Se prepararon la disolución ácida por una parte y la disolución básica por otro lado, a continuación se mezcla gradualmente utilizando una bomba perfusora Kd Scientific. En la bomba se colocan dos jeringas (ácido y base) de 60mL, cada una con un diámetro de 28.90 mm y con un flujo de 1mL/min, el proceso tarda aproximadamente 5 horas. La mezcla tiene lugar en un vaso de precipitados de 2L y con agitación constante. Una vez tenemos la mezcla completa medimos el pH obteniendo un valor de 10 aproximadamente. La disolución, en la que se encuentra el precipitado en suspensión la vertimos en botes de propileno y dejamos durante 16h a 60°C en la estufa.

Al día siguiente, después del proceso de digestión, retiramos los botes de polipropileno de la estufa y se filtra el precipitado empleando un Büchner, Kitasatos y un papel de filtro. Durante el proceso de filtración, la solución se lava continuamente con agua destilada. Las aguas de lavado tienen que llegar a alcanzar un valor de pH neutro. Es entonces cuando tenemos la hidrotalcita húmeda sobre el papel de filtro. La hidrotalcita húmeda se coloca en la estufa durante 16 h a 100°C para secarla.

Una vez seca molemos el producto en un mortero y lo tamizamos por un tamiz de 250 μm . Cuando tenemos el producto fino, lo podemos impregnar con la disolución de Co (disolución de Co preparada para que al final el catalizador tenga un 20% en peso de Co). La impregnación se hace con una jeringa de 1mL hasta el volumen de poro, una vez hemos llegado a éste, secamos en la estufa a 100°C, y así sucesivamente hasta haber añadido todo el Co. Cuando ya está la hidrotalcita impregnada y seca totalmente, procederemos a la calcinación

siguiendo la rampa de temperatura que se indica en la Figura 5. El catalizador así preparado se denominó Co/MgAlHT.

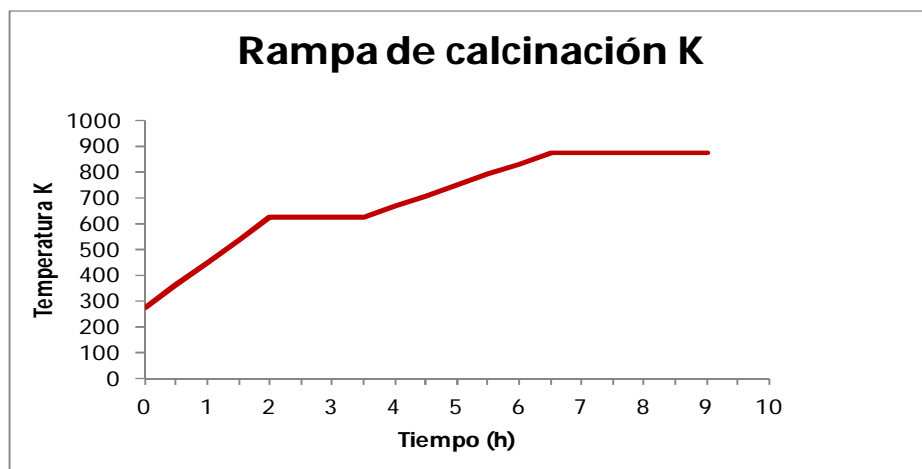


Figura 5. Rampa de calcinación empleada para la síntesis de catalizadores.

Finalmente, cuando ya tenemos la hidrotalcita con el Co calcinada, pastillamos el producto para obtener gránulos de un tamaño de 0,25-0,42 mm, listos para ser usados en la reacción como catalizador.

3.1.4 Síntesis de hidrotalcita de Co de síntesis (incorporado durante la etapa de coprecipitación). CoMgHT

Se prepararon la disolución ácida por una parte y la disolución básica por otro lado, pero en este caso, la disolución ácida contiene la cantidad de Co necesaria, para que el catalizador al final contenga 20% en peso de Co. Cuando el producto empiece a precipitar el Co ya estará incorporado en él y no hará falta la impregnación.

A continuación se mezcla gradualmente utilizando una bomba perfusora Kd Scientific. En la bomba se colocan dos jeringas (ácido y base) de 60mL, cada una con un diámetro de 28.90 mm y con un flujo de 1mL/min, el proceso tarda aproximadamente 5 horas. La mezcla tiene lugar en un vaso de precipitados de 2L y con agitación constante. Una vez tenemos la mezcla medimos el pH y obtenemos un valor de 11 aproximadamente. A partir de aquí el procedimiento a seguir es análogo, al de la hidrotalcita impregnada, excepto la impregnación,

que no es necesaria porque la propia hidrotalcita ya contiene el cobalto. El material así obtenido es calcinado siguiendo la rampa de temperaturas indicada en la Figura 5. De esta manera obtenemos el catalizador que denominamos CoMgAlHT.

3.1.5 Caracterización de los catalizadores

El contenido de Co en las muestras calcinadas fue determinado por espectrofotometría de absorción atómica en un instrumento Varian Spectra A10 Plus.

Las propiedades texturales se obtuvieron a partir de la isoterma de adsorción de nitrógeno determinadas a 77 K en un equipo Micromeritics ASAP 2000. Las áreas de superficie fueron calculadas por el método BET y las distribuciones de tamaño de poro fueron obtenidas empleando BJH. Previamente a las medidas de adsorción las muestras fueron desgasificadas a 473 K durante 24 h.

Se utilizó difracción de rayos X (XRD) para identificar la naturaleza de las fases cristalinas de los óxidos de cobalto. Los patrones XRD se obtuvieron a temperatura ambiente en un difractómetro Philips X'pert utilizando radiación monocromática $\text{CuK}\alpha$.

Los tamaños de partícula metálica de Co, fueron determinados usando la ecuación de Scherrer, a partir de cada pico característico de cada fase. La cristalinidad de la muestra se puede estudiar gracias a que la anchura del pico a la altura media disminuye al aumentar la cristalinidad, es decir, al aumentar el tamaño del cristal. La ecuación que da este valor es la ecuación de Scherrer:

$$dp = K \lambda / (B \cos \theta) \quad \text{Ecuación 1 (Ecuación de Scherrer)}$$

donde dp es el diámetro de partícula, λ es la longitud de onda de la radiación, θ es el ángulo de difracción, k es la constante de Scherrer que toma un valor medio de 0,9 y B es la anchura del pico a la altura media expresado en radianes.

El comportamiento de reducción de los óxidos de cobalto soportados fueron estudiados por temperatura de reducción programada (TPR) en un equipo Micromeritics Autochem 2910. Alrededor de 50 mg de catalizador calcinado fue inicialmente puesto bajo una corriente de $30 \text{ cm}^3 \text{ min}^{-1}$ de Ar a temperatura ambiente durante 30 min, entonces se pasó, a través del catalizador, una corriente del 10% en volumen de H_2 en Ar, con un flujo total de $50 \text{ cm}^3 \text{ min}^{-1}$ mientras la temperatura se incrementó hasta 1173 K con una velocidad de 276 K min^{-1} . La velocidad de consumo de H_2 fue monitorizada con un detector de conductividad térmica (TCD), previamente calibrado empleando la reducción de CuO como referencia.

El tamaño de partícula fue determinado a partir de la adsorción de H_2 , usando el método de isoterma doble en un equipo Quantachrome Autosorb-1. Previamente a la adsorción, las muestras fueron reducidas in situ en flujo de H_2 a la misma temperatura de reducción aplicada antes de la catálisis. Después de la reducción, las muestras fueron desgaseadas $1333 \times 10^{-3} \text{ Pa}$ durante 2h a la temperatura de reducción, y la temperatura se bajó a 288 K. Entonces, se pasa H_2 puro y la primera isoterma de adsorción fue medida, después de la evacuación a 288 K usando una bomba de vacío, se midió la segunda isoterma. La cantidad de H_2 quimisorbido fue determinada mediante la diferencia entre las dos isotermas. El tamaño medio de partícula de Co fue determinado a partir del área del metal, suponiendo una geometría esférica. Los tamaños de partícula fueron medidos haciendo uso de la ecuación de Scherrer (Ecuación 1) y estos tamaños se muestran en la Tabla 3.

El grado de reducción fue determinado a partir de experimentos TPR comparando la cantidad total de hidrógeno consumido por cada catalizador durante el experimento de reducción con la cantidad teórica de hidrógeno necesario para completar la reducción del Co presente en el catalizador.

3.2 Procedimiento experimental para el test catalítico.

El reformado con vapor de agua de bioetanol se llevó a cabo en un reactor automatizado de lecho fijo a presión atmosférica, relación molar $\text{H}_2\text{O}/\text{EtOH}$ de 13, GHSV 4700 h^{-1} y un rango de temperaturas entre 673 K y 873

K. Antes de reacción los catalizadores fueron reducidos “in situ” con flujo de H₂ (1.67 cm³s⁻¹) a 873 K durante 120 min. El sistema de reacción y la pantalla de control del reactor RIR 2 de control se muestran en las Figuras 4 y 5, respectivamente.



Figura 6. Foto del reactor empleado para el reformado de bioetanol. Reactor RIR 2(ITQ)

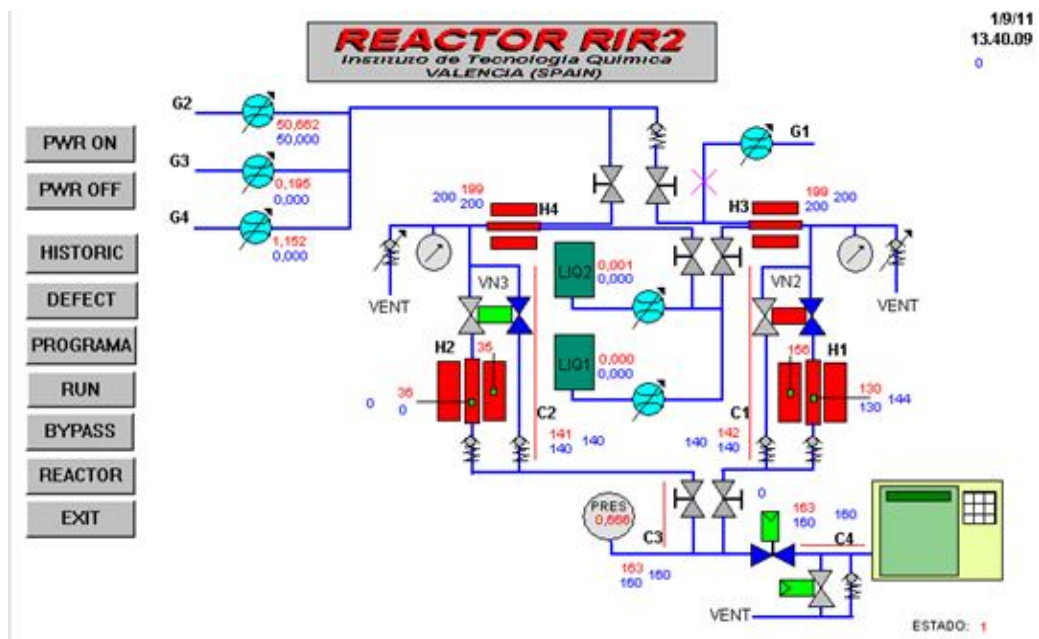


Figura 7. Control del reactor RIR 2

En un test catalítico típico el reactor se carga con 0.15 g de catalizador (tamaño de partícula 0.25-0.42 mm), diluido con 3g de carburo de silicio (SiC) (tamaño de partícula 0.60-0.80 mm). La mezcla de reacción agua/etanol se alimenta desde un depósito presurizado utilizando un flujómetro de líquidos (Bronkhorst), y vaporizando a 473 K en una corriente de nitrógeno. El flujo total de gas es de $2 \text{ cm}^3\text{s}^{-1}$ (83.7 vol. % N_2).

El análisis de los componentes de reacción se lleva a cabo en línea usando un cromatógrafo de gases Varian 3800 equipado con dos columnas (TRB-5, L=30m, DI=0.25mm; Carbosieve SII, L=3m, DI=2.1 mm) y dos detectores: un Detector de Conductividad Térmica TCD y un Detector de Ionización de Llama FID.

La conversión de bioetanol y selectividad a los diferentes productos de reacción se han calculado de acuerdo con las Ecuaciones 2 y 3, donde $(F_{\text{EtOH}})_0$ es el flujo de etanol alimentado al reactor (mol s^{-1}), $(F_{\text{EtOH}})_f$ el flujo de etanol que viene del reactor y F_j el flujo de producto j que viene del reactor. Los valores de selectividad se han calculado como el porcentaje molar de los productos obtenidos, excluyendo el agua.

$$X(\%, \text{mol}) = \frac{(F_{\text{EtOH}})_0 - (F_{\text{EtOH}})_f}{(F_{\text{EtOH}})_0} \times 100 \quad \text{Ecuación 2}$$

$$S(\%, \text{mol}) = \frac{F_j}{(\sum F_j)_{\text{productos}}} \times 100 \quad \text{Ecuación 3}$$

La velocidad de reacción se determinó como gramo de bioetanol convertido por mol de metal reducido y por segundo. El TOF ("Turn Over Frequency") fue calculado como los moles de bioetanol convertidos por mol de metal reducido y por segundo. Los moles de metal reducido fueron determinados empleando el grado de reducción para cada metal.

4. RESULTADOS y DISCUSIÓN

4.1 Resultados de caracterización.

En la Tabla 3 se resumen las propiedades texturales más importantes de ambos catalizadores y el contenido en Co obtenido en los análisis químicos.

Catalizador	Co (% peso)	Área BET (m ² /g ⁻¹)	Tamaño CoOx (nm) ⁽¹⁾	Tamaño Co ⁰ (nm) ⁽¹⁾	Tamaño Co ⁰ (nm) ⁽²⁾
Co/MgHT	20	119,33	20,2	7,2	7,9
CoMgHT	22	142,57	7,3	4,3	4,4

(1) Determinado por DRX.

(2) Determinado por quimisorción de H₂.

Tabla 3. Resumen de los resultados de caracterización para ambas HT.

Observando la Tabla 3, se puede ver que el método de incorporación de Co durante la síntesis de la hidrotalcita lleva a materiales con mayor área específica.

Los materiales también han sido caracterizados por difracción de rayos X antes y después de ser calcinados. La difracción de rayos X (XRD) es una buena herramienta para caracterizar sólidos cristalinos, y determinar ciertos parámetros que son de gran interés en el estudio de catalizadores.

Como se puede ver en la Figura 8, donde se muestran las muestras sin calcinar, se confirma al aparición de los picos característicos de la estructura hidrotalcita (11°, 21°, 34°, 39°, 45° y 62°), [3,4].

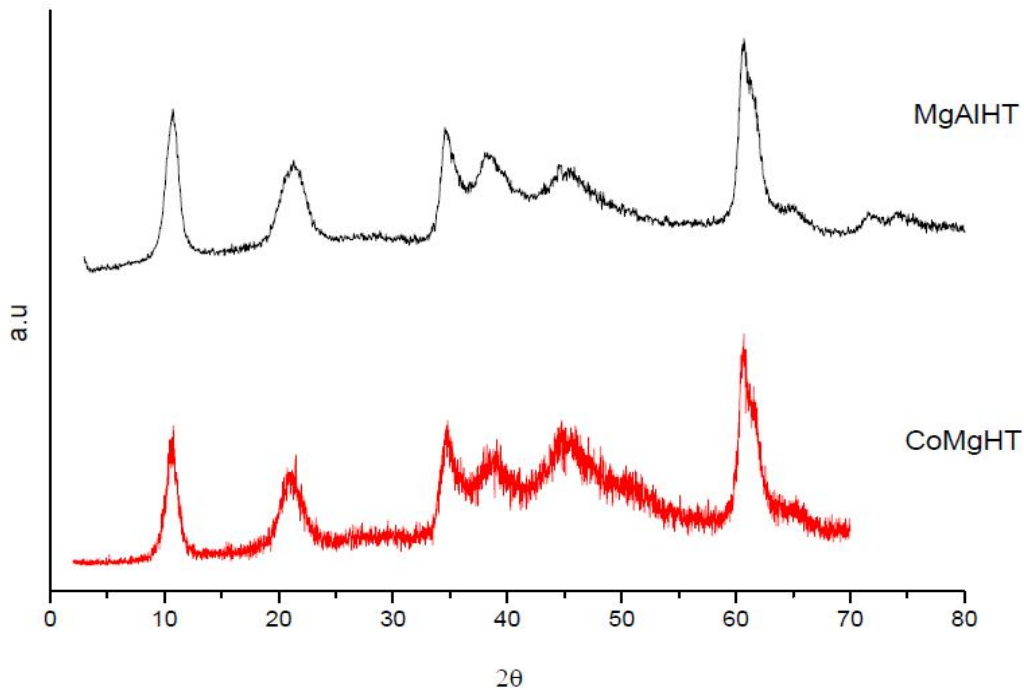


Figura 8. Difractograma del soporte MgAlHT sin calcinar y de CoMgHT

En la Figura 9, se muestran los difractogramas correspondientes a las muestras calcinadas. Como se puede ver aparecen los picos de difracción correspondientes a especies oxidadas de Co (32° , 37° , 45° , $59,5^\circ$, $65,4^\circ$) [5,6], Al (47° , 68°) [8] y Mg (42° , 61°) [9]. Utilizando la ecuación de Scherrer [10] se ha determinado el tamaño de cristal de los óxidos de cobalto presentes en cada muestra. Como se puede ver en la Tabla 3 el tamaño de partícula de dichos óxidos es casi tres veces menor en el caso de la muestra donde el Co se incorporó durante la síntesis. Este resultado parece sugerir que este método de incorporación del Co mejora la dispersión de los óxidos de cobalto en el soporte de hidrotalcita disminuyendo su tamaño de cristal.

. Los resultados obtenidos muestran como los picos correspondientes a los óxidos de cobalto desaparecen (datos no mostrados), indicando que dichos óxidos han sido reducidos. Ahora aparece un pico a $44,3^\circ$ correspondiente al cobalto metálico [11]

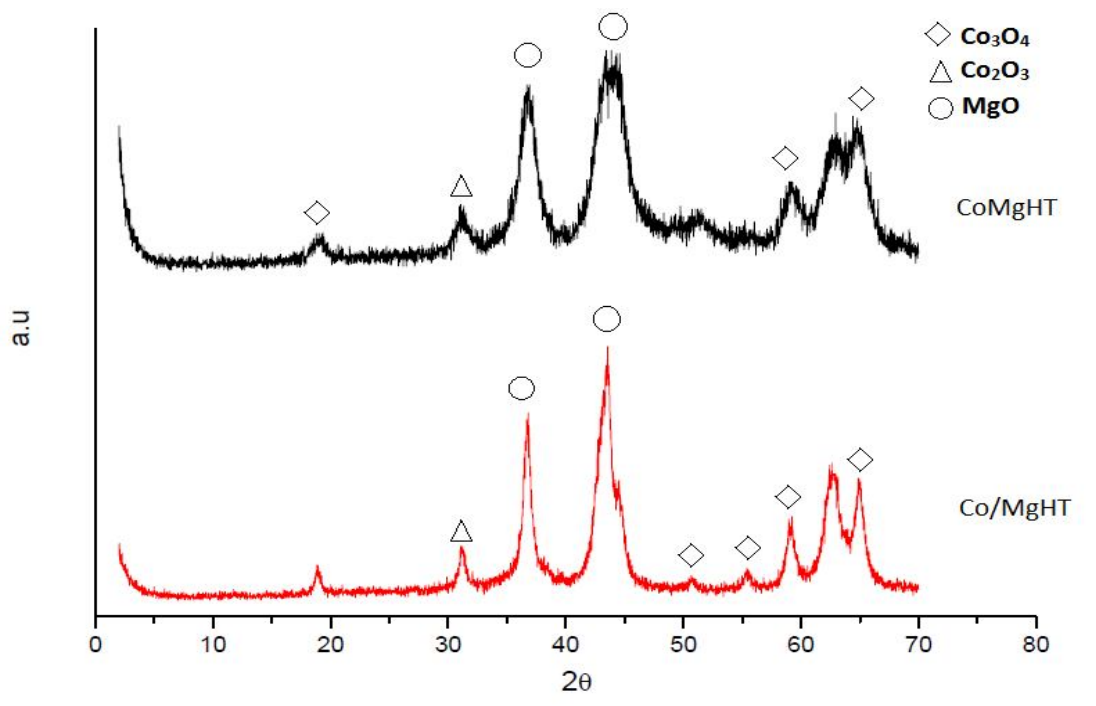


Figura 9. Difractogramas de las muestras Co/MgHT y CoMgHT calcinadas.

Las muestras reducidas también se han estudiado por DRX. En los difractogramas de las especies reducidas (datos no mostrados), se puede apreciar como las especies oxidadas de cobalto desaparecen, apareciendo un pico a $44,3^\circ$ correspondiente al cobalto metálico [11] A partir de dicho pico hemos determinado el tamaño de partícula del cobalto metálico utilizando la ecuación de Scherrer. Como era de esperar, de acuerdo los resultados obtenidos con el tamaño de los óxidos, el tamaño de las partículas de Co metálico es claramente menor para la muestra preparada con cobalto de síntesis (CoMgHT). Estos resultados parecen indicar que la elección del método de incorporación del Co resulta crucial a la hora de preparar catalizadores con cobalto metálico bien disperso y tamaño de partícula pequeño. El tamaño de partícula del Co metálico también se determinó por quimisorción de H_2 para corroborar el tamaño de partícula determinado por DRX. Como se puede ver en la Tabla 3 los valores obtenidos por quimisorción se ajustan bastante bien con los obtenidos por DRX.

La reducibilidad del Co incorporado en la hidrotalcita por ambos métodos también ha sido estudiada utilizando la técnica de Temperatura Programada de Reducción (TPR). Las curvas de reducción obtenidas para cada catalizador se muestran en la Figura 11. Como se puede ver ambos catalizadores presentan dos picos de reducción en el rango entre 473 y 673 K, que corresponden a las dos etapas de reducción, donde Co_3O_4 primero se reduce a CoO y posteriormente CoO se reduce a Co^0 [7].

La temperatura de reducción y la anchura del pico nos indican el grado de reducción y el nivel de interacción entre las diferentes especies. Una elevada temperatura de reducción nos indica la dificultad para reducirse, mientras que los picos anchos nos indican un alto grado de interacción entre las especies y el soporte. Los resultados de TPR obtenidos parecen indicarnos que los óxidos de Co tienen una mayor interacción en el caso de CoMgHT , ya que la temperatura de reducción es mayor que para el caso de Co/MgHT . Estas diferencias pueden ser debidas a los diferentes tamaños de partícula del Co^0 para cada soporte (Tabla 3). Cuanto más pequeñas son las partículas de Co metálico mayor sería la interacción con el soporte, y menor su reducibilidad aumentando la temperatura de reducción.

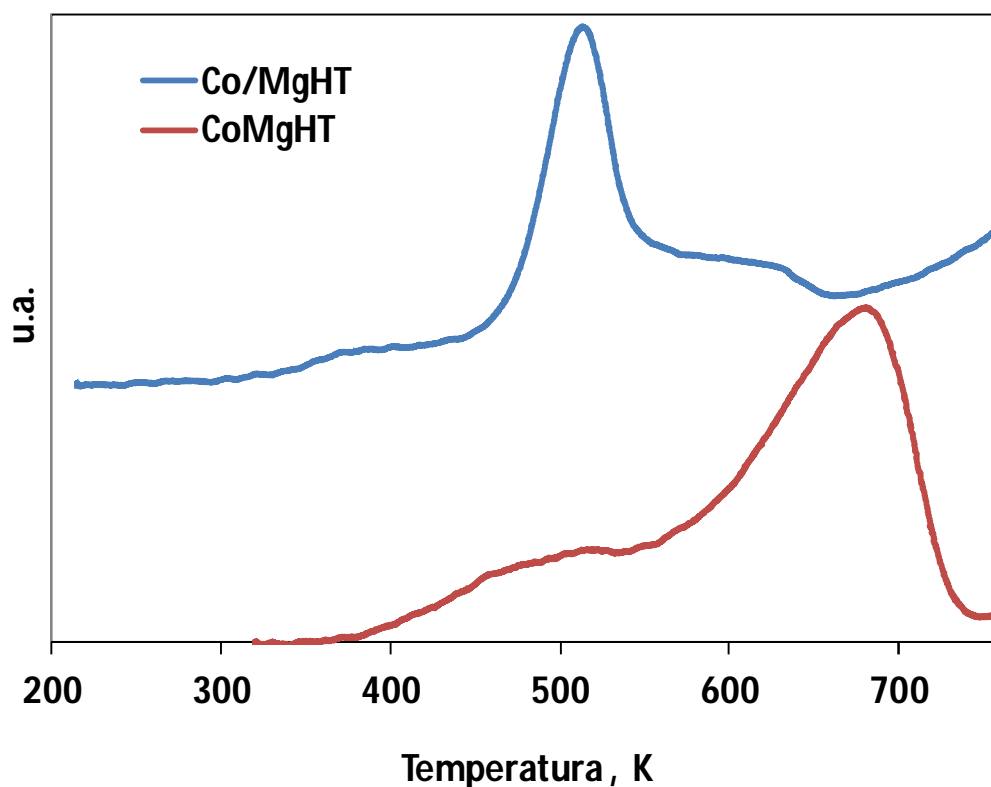


Figura 11. Gráfico TPR de la as muestras Co/MgHT y CoMgHT

Como se ha visto la mayor temperatura de reducción se registró para el caso del Co incorporado en la muestra CoMgHT, que viendo la Tabla 3, es la que menor tamaño de partícula de Co^0 tiene.

4.2 Actividad catalítica.

4.2.1 Datos Cromatográficos.

Con el fin de ilustrar la identificación y cuantificación que hemos llevado a cabo tanto de los reactivos como de los productos de reacción a continuación se muestran algunos cromatogramas a modo de ejemplo. Es importante que los cromatogramas estén bien definidos, ya que a partir de las áreas de los picos se procederá al cálculo de selectividades y conversiones.

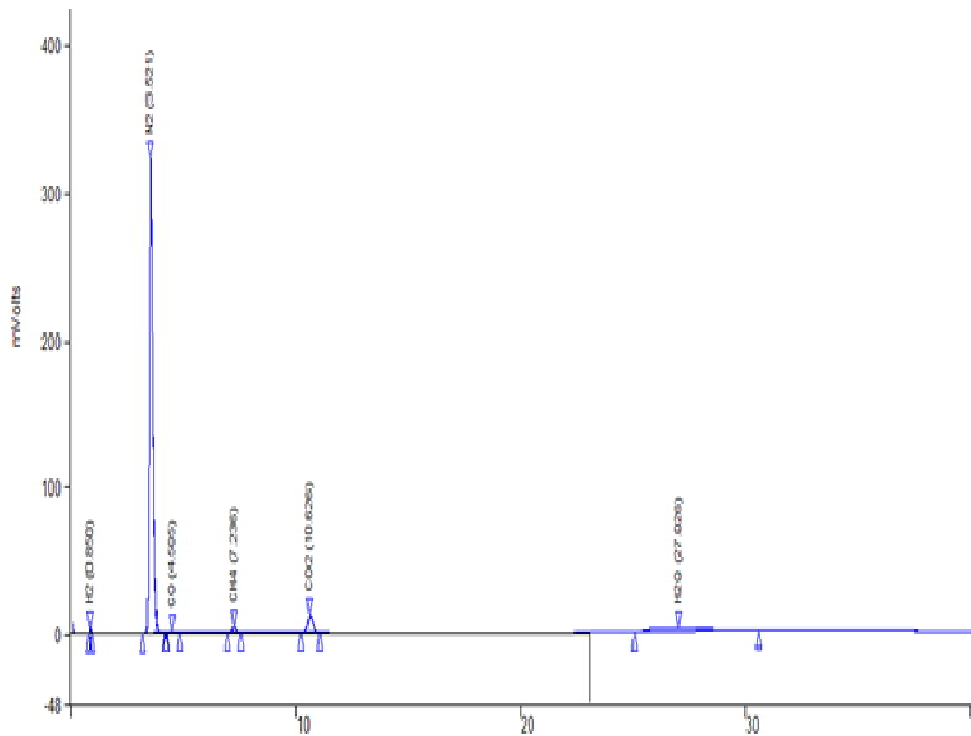


Figura 12. Cromatograma de TCD para la CoMgHT a 673 K

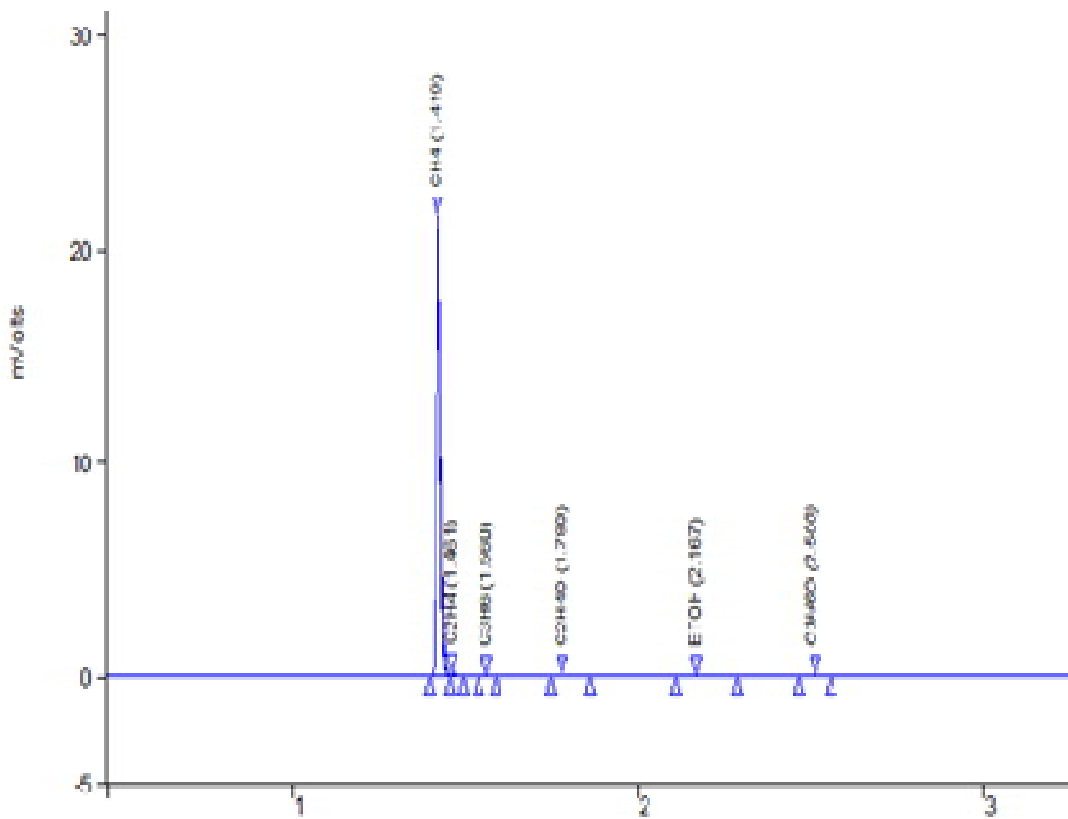


Figura 13. Cromatograma de FID para la CoMgHT a 673 K

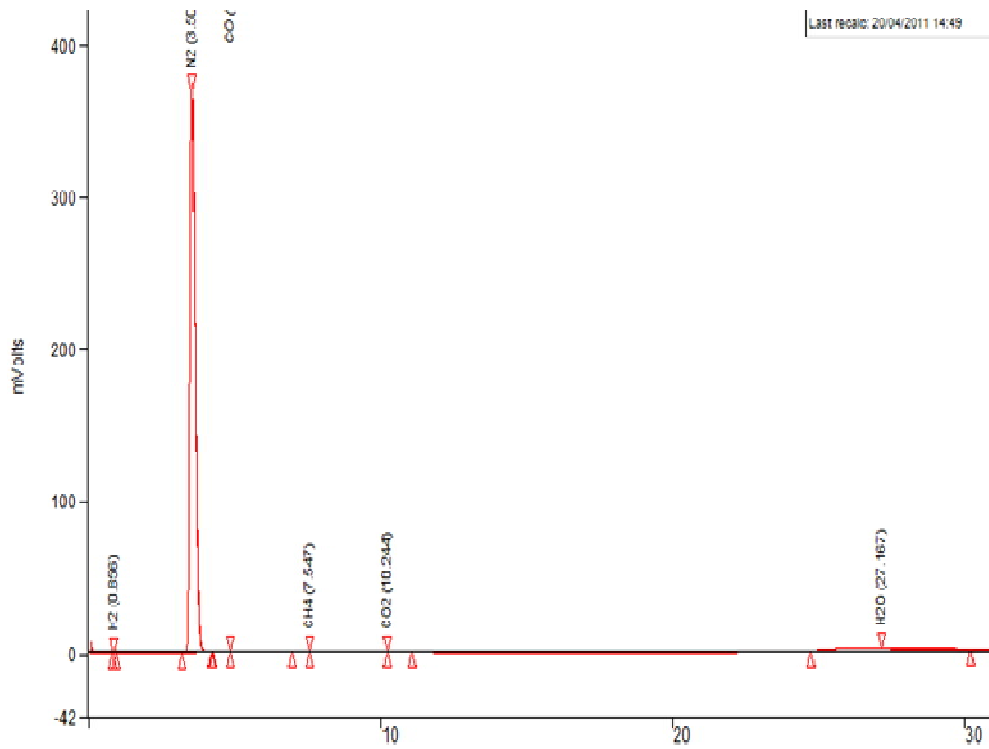


Figura 14. Cromatograma de TCD para bypass a 400°C

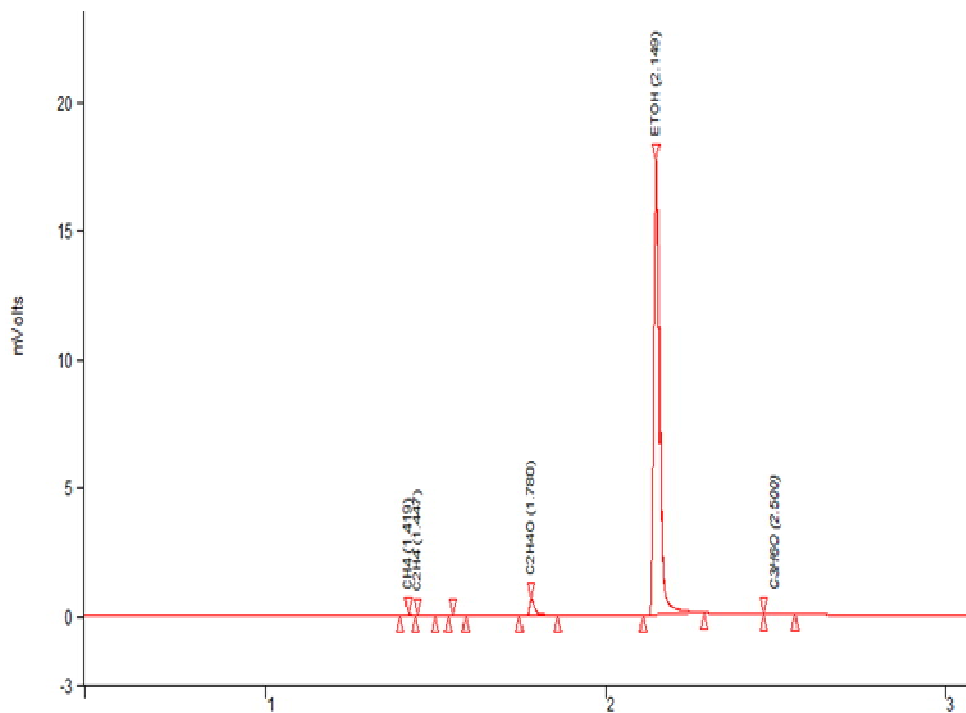


Figura 15. Cromatograma de FID para bypass a 400°C

Observando las Figuras 11-14 podemos ver que el canal TCD nos permite la identificación y cuantificación de H_2 , N_2 , CO , CO_2 y H_2O . Por otro lado el canal FID nos permite identificar y cuantificar CH_4 , $EtOH$ y otros hidrocarburos. Con ambos detectores podemos identificar todos los productos obtenidos en la reacción de reformado de vapor de bioetanol.

La identificación y cuantificación de todos los reactivos y productos se ha llevado a cabo utilizando patrones. En el caso de la cuantificación la hemos construido rectas de calibrado en el rango de concentraciones cercanas a las condiciones de trabajo.

4.2.2 Resultados de la actividad catalítica.

A continuación se evaluarán los resultados después haber efectuado el test catalítico. En la Figura 16, se muestran las conversiones de bioetanol, para cada catalizador.

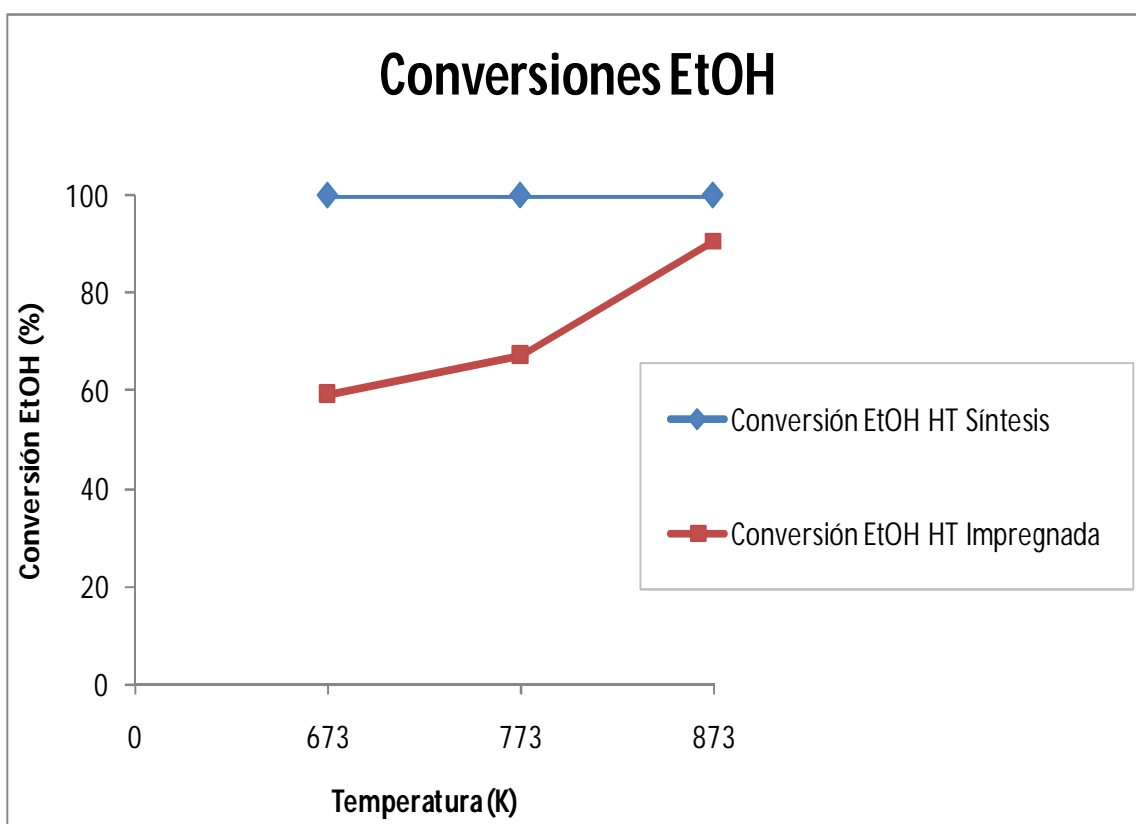


Figura 16. Gráfico de conversiones de EtOH. Condiciones de reacción $H_2O/bioEtOH=13$, $GHSV= 4700 h^{-1}$, presión atmosférica y temperatura 673-873 K.

Como se puede ver la conversión de bioetanol aumenta en ambos catalizadores a medida que se aumenta la temperatura de reacción. Sin embargo, en términos de actividad se puede apreciar importantes diferencias entre ambos catalizadores. En este caso el catalizador CoMgHT muestra conversiones mayores que Co/MgHT, especialmente a bajas temperaturas (673-773 K). Este resultado podría estar relacionado con el menor tamaño de cristal de las partículas metálicas de Co observadas en el catalizador CoMgHT. Un menor tamaño de partícula metálica supondría una mayor accesibilidad de los centros activos de Co en los que se daría la reacción de reformado y por tanto una mayor actividad del catalizador.

La producción de H_2 , es otro dato de gran interés, ya que nos revela que catalizador será más selectivo en la producción de hidrógeno a partir de bioetanol. Este resultado se muestra en la Figura 17, donde se ha representado la variación de la selectividad a hidrógeno con la temperatura de reacción

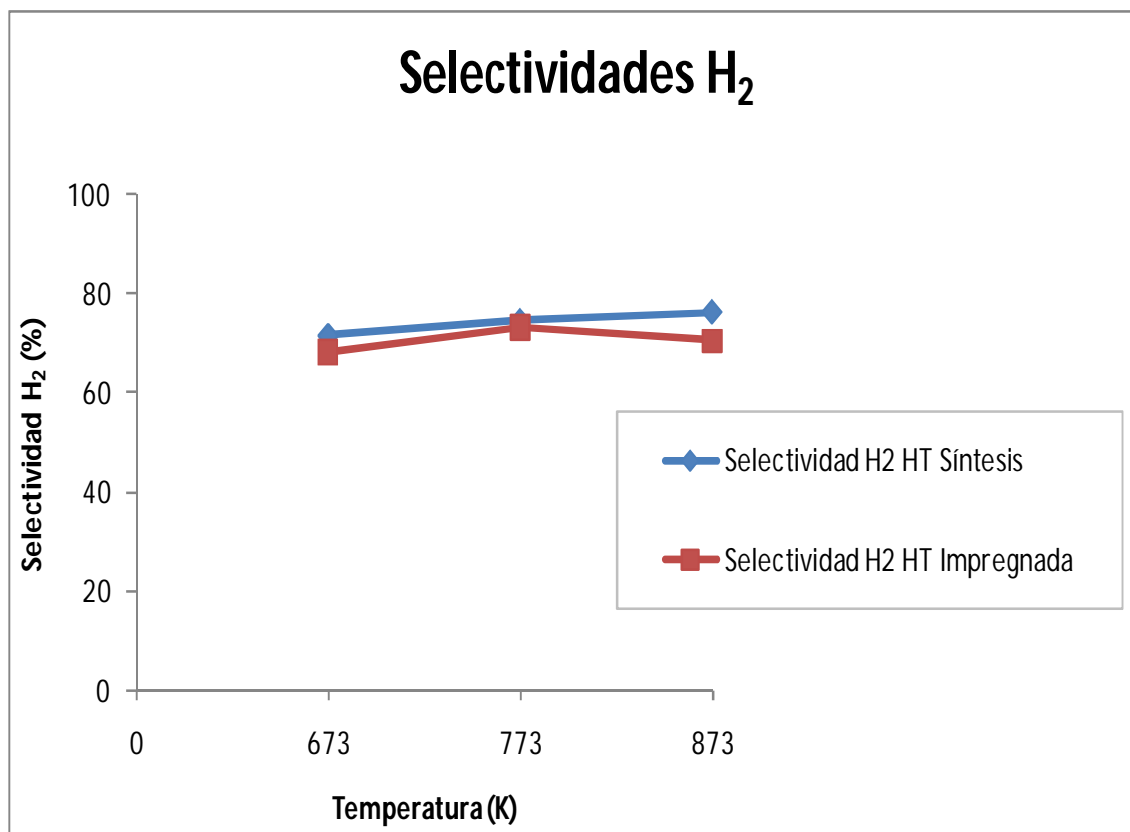


Figura 17. Gráfico de selectividades a H_2 . Condiciones de reacción $H_2O/bioEtOH=13$, $GHSV= 4700 h^{-1}$, presión atmosférica y temperatura 673-873 K.

Como se puede ver en ambos catalizadores la selectividad a H₂ es similar. En este caso parece que el tamaño de partícula metálica del Co no afecta a la selectividad a H₂ de catalizador.

Por otro lado, en la reacción de reformado de bioetanol, además de producirse H₂, también se generan ciertos subproductos no deseados. Es evidente que cuanto menor sean las selectividades a productos como CO, CH₄, CO₂ y C₂H₄, mejor será el catalizador. En la Tabla 4 podemos ver las selectividades a los productos citados anteriormente, a la temperatura de 673 K.

Catalizador	Temp. (K)	Conv EtOH(%)	Selectividades (%)				
			H ₂	CO	CH ₄	CO ₂	C ₂ H ₄
Co/MgHT	673	100	68	5,6	7,7	13,4	0,1
CoMgHT	673	59	71	0,9	6,6	20,1	0,1

Tabla 4. Selectividades a productos no deseados. Condiciones de reacción H₂O/bioEtOH=13, GHSV=4700 h⁻¹, presión atmosférica y temperatura 673 K.

Como se puede ver el catalizador CoMgHT no solamente presenta una mayor actividad sino que también la selectividad a productos no deseados como CO y CH₄ es menor.

Los resultados obtenidos en este trabajo permiten concluir que el método de incorporación del Co es determinante a la hora de preparar catalizadores, basados en hidrotalcita, de alta actividad y selectividad en el reformado de bioetanol. La incorporación de Co durante la síntesis de hidrotalcita parece mejorar la dispersión del Co, disminuyendo el tamaño sus partículas metálicas, lo cual se traduce en una mayor actividad en la conversión de bioetanol y una disminución de los productos de reacción no deseados (CO y CH₄).

5. CONCLUSIONES.

Las conclusiones generales tras comparar Co/MgHT con CoMgHT, como catalizadores, en la reacción de reformado de vapor de bioetanol para la producción de H_2 , se exponen a continuación:

- Se han preparado catalizadores de Co basados en hidrotalcitas de Mg que presentan una alta actividad y selectividad en el reformado de bioetanol.
- Se ha visto que el método de incorporación del Co es determinante a la hora de obtener partículas metálicas de Co de pequeño tamaño de cristal. Concretamente se ha visto que la incorporación de Co durante la síntesis de la hidrotalcita lleva a partículas de Co metálico de menor tamaño.
- Los mejores resultados catalíticos se han obtenido con el material donde el Co se incorpore durante la síntesis de hidrotalcita, lo cual sugiere que los tamaños pequeños de las partículas metálicas de Co que se consiguen por este método sería los responsables últimos de la mejora de actividad observada.

6. BIBLIOGRAFÍA

Referencias bibliográficas:

[1] Bioethanol steam reforming on Co/ITQ-18 catalyst: Effect of the crystalline structure of the delaminated zeolite ITQ-18. Da Costa-Serra J.F, Chica A. 2011 *International Journal of Hydrogen Energy* 36 (6), pp. 3862-3869

[2] 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. J.F. Da Costa-Serra, R. Guil- López, A. Chica 2010 *International Journal of Hydrogen Energy* 35 (13),pp 6709-6716.

[3] MOX, un método sencillo y económicamente viable para la obtención de la hidrotalcita. M. Sánchez-Cantú*, L. M. Pérez-Díaz, M. E. Hernández-Torres, D. Cruz-González, N. Tepale-Ochoa. *Superficies y Vacío* 22(3) 1-5,septiembre de 2009

[4] Óxidos de Mg/Zn/Al/Fe como catalizadores para la deshidrogenación de Etilbenceno. Angélica Constanza Heredia, Ulises Ariel Agú . 2º *Encuentro de Jóvenes Investigadores en Ciencia y Tecnología de Materiales – Posadas – Misiones, 16 - 17 Octubre 2008.*

[5] Metal –support interaction in Co/SiO₂ and Co/TiO₂.Riva R, Miessner H, Vitali R, del Piero G. *Appl. Catal A Gen* 2000;196:111-23

[6] Preparation and characterization of Fischer- Tropsch active Co/SiO₂ catalysts. Ernst B, Libs S, Chaumette P, Kiennerman A. *Appl Catal A Gen* 1999; 186:145-68

[7] Reducibility of cobalt species in silica supported Fischer-Tropsch catalysts. Khodakov AY, Lynch J, Bazin D, Rebours B, Zanier N, Moisson B, et al. *J Catal* 1997;168:16-25.

[8] W. Chu et al, *J. Catal.* 252 (2007) 215-230; B. Jongsonjit et al, *J. Catal.* 204 (2001) 98-109;

[9] M.S. Batista et al, *J. Pow.Sour.* 124 (2003) 99-103

[10] Cullity FD. Elements of X-ray Diffraction. London: AddisonWesley; 1878

[11] Ronchetti S, Turcato EA, Delmastro A, Esposito S, Ferone C, Pansini M, et al. Mat Res Bull 2010;45:744-50.

Libros:

Hidrógeno y energías renovables. Nuevas tecnologías para la sostenibilidad. *Tecnalia energía* José Antonio Abad Mazariegos José Ángel Alzola Echarraza, Estibaliz Ezponda Ramos Mikel Fernández Domínguez, Asier Gil de Muro Zabala, Carlos Madina Doñabeitia, Iker Marino Bilbao, Juan Carlos Múgica Iraola, José María Merino Azcárraga (Coordinador).

La energía del Hidrógeno. *Cyted.* Francisco V. Melo Faus, xiomar Gómez Barrios, Teresa Valdés-Solís Iglesias, Norma Amadeo, Rafael Ben Pedones, Francisco García Peña, José Luis García Fierro, João C.Santos, Ana M. Ribeiro Alirio E.Rodrigues, Laura M. Cornaglia, Fernando Mariño.

Páginas web consultadas:

www.hydrogen.energy.gov

www.icma.unizar-csic.es

www.incar.csic.es

www.motordehidrogeno.net

www.oni.escuelas.edu.ar

www.madrimasd.org