



UNIVERSITAT
POLITÈCNICA
DE VALÈNCIA



ESCUELA TÉCNICA
SUPERIOR INGENIERÍA
INDUSTRIAL VALENCIA

TRABAJO FIN DE MASTER EN INGENIERÍA QUÍMICA

**REFORMADO CATALÍTICO DE RESIDUOS
ALCOHÓLICOS PROCEDENTES DE LA
INDUSTRIA VITIVINÍCOLA. ESTUDIO
COMPARATIVO DEL REFORMADO CON
VAPOR DE AGUA UTILIZANDO
CATALIZADORES DE Co-La-Ce SOPORTADOS**

AUTOR: SERGIO MAESTRO CUADRADO

TUTOR: JAVIER JOSÉ NAVARRO LABOULAIS

COTUTORES: ANTONIO CHICA LARA
JAVIER FRANCISCO DA COSTA SERRA

Curso Académico: 2020-21

AGRADECIMIENTOS

En primer lugar, en el plano personal me gustaría agradecer a mi familia todo el esfuerzo realizado para conseguir la meta que supone que haya llegado hasta aquí. Sin ellos nada de esto habría sido posible.

También quiero agradecer a Antonio Chica por acogerme en su equipo, darme la oportunidad de hacer este trabajo y mostrar una actitud tan increíblemente positiva y cercana pese a que las circunstancias actuales no ayudan a ello.

A Javier Da Costa, por la eterna paciencia que ha mostrado y su esfuerzo incansable por enseñarme cosas que, pese a que ni eran indispensables para el trabajo ni tenía obligación de enseñarme, sí que convirtieron la realización de este proyecto en un constante aprendizaje que a buen seguro me servirá en un futuro.

A Begoña García, por acabar siendo más una amiga que una guía y preocuparse más por mí de lo que yo mismo lo hago, no tengo ninguna duda de que tu nombre debería estar también en la portada de este trabajo.

A todo el equipo del ITQ por hacerme sentir como en casa en un laboratorio a 500 km de mi tierra, con mención especial a Álvaro Miralles, al que no me cansaré de agradecer el trabajo y la ayuda prestada.

Por último, quiero agradecer a la Sociedad Española de catálisis por la beca económica concedida, que ha facilitado la elaboración de este trabajo.

RESUMEN

El desarrollo económico mundial, así como la cada vez más cercana escasez de combustibles fósiles, los cuales han supuesto durante los últimos siglos la principal fuente de energía, está encaminando a la comunidad científica de todo el mundo a buscar alternativas más sostenibles en el tiempo, así como más respetuosas con el medio ambiente.

Ante esta situación han surgido prometedores vectores energéticos que pueden ser obtenidos de formas diversas entre los que destaca el hidrógeno, cada vez más utilizado en sectores como la automoción y que destaca por producir como único producto de combustión agua.

Entre las distintas formas de obtención de hidrógeno se encuentran las que utilizan fuentes de energías renovables y respetuosas con el ciclo de carbono como es la biomasa.

Por todo ello este proyecto se centra en la obtención de hidrógeno a partir de residuos alcohólicos derivados de la industria vitivinícola utilizando el reformado catalítico con vapor de agua. El objetivo principal es desarrollar una única formulación catalítica de alta actividad, selectividad y durabilidad. Dicha formulación estará basada en una combinación de Co, La y Ce que será soportada sobre sepiolita natural. La combinación de metales mencionada se incorporará al soporte mediante técnicas de coprecipitación e impregnación húmeda a volumen de poro. Posteriormente se realizará la caracterización de los catalizadores empleando diferentes técnicas disponibles en el ITQ, tales como DRX, TG, área BET, AQ, TPR, RAMAN, XPS, SEM, TEM y AE con el fin de determinar sus características fisicoquímicas más relevantes. Finalmente, las diferentes formulaciones sintetizadas y caracterizadas se estudiarán en el reformado con vapor de residuos alcohólicos y los resultados obtenidos se correlacionarán con sus propiedades fisicoquímicas. El conocimiento derivado de estos estudios servirá de base para el diseño de un buen catalizador de reformado con vapor de agua de residuos alcohólicos para su posterior escalado y aplicación a nivel industrial.

RESUM

El desenvolupament econòmic mundial, així com la cada vegada més pròxima escassetat de combustibles fòssils, els quals han suposat durant els últims segles la principal font d'energia, està encaminant a la comunitat científica de tot el món a buscar alternatives més sostenibles en el temps, així com més respectuoses amb el medi ambient.

Davant aquesta situació han sorgit prometedors vectors energètics que poden ser obtinguts de formes diverses entre els quals destaca l'hidrogen, cada vegada més utilitzat en sectors com l'automoció i que destaca per produir com a únic producte de combustió l'aigua.

Entre les diferents formes d'obtenció d'hidrogen es troben les que utilitzen fonts d'energies renovables i respectuoses amb el cicle de carboni com és la biomassa.

Per tot això aquest projecte es centra en l'obtenció d'hidrogen a partir de residus alcohòlics derivats de la indústria vitivinícola utilitzant el reformat catalític amb vapor d'aigua. L'objectiu principal és desenvolupar una única formulació catalítica d'alta activitat, selectivitat i durabilitat. Aquesta formulació estarà basada en una combinació de Co, La i Ce que serà suportada sobre *sepiolita natural. La combinació de metalls esmentada s'incorporarà al suport mitjançant tècniques de coprecipitació i impregnació humida a volum de porus. Posteriorment es realitzarà la caracterització dels catalitzadors emprant diferents tècniques disponibles en el ITQ, com ara DRX, TG, àrea BET, AQ, TPR, RAMAN, XPS, SEM, TEM i AE amb la finalitat de determinar les seues característiques fisicoquímiques més rellevants. Finalment, les diferents formulacions sintetitzades i caracteritzades s'estudiaran en el reformat amb vapor de residus alcohòlics i els resultats obtinguts es correlacionar amb les seues propietats fisicoquímiques. El coneixement derivat d'aquests estudis servirà de base per al disseny d'un bon catalitzador de reformat amb vapor d'aigua de residus alcohòlics per al seu posterior escalat i aplicació a nivell industrial.

ABSTRACT

Global economic development, as well as the ever-approaching shortage of fossil fuels, which have been the main source of energy in recent centuries, is leading the scientific community around the world to seek more sustainable and more respectful with the environment alternatives over time.

Faced with this situation, promising energy vectors have emerged that can be obtained in various ways, among which Hydrogen stands out, it is increasingly used in sectors such as the automotive industry and stands out for producing water as the only combustion product.

Among the different ways of obtaining Hydrogen are those that use renewable energy sources and also are respectful of the carbon cycle, such as biomass.

For all these reasons, this project focuses on obtaining Hydrogen from alcoholic residues derived from the wine industry using catalytic steam reforming. The main objective is to develop a single catalytic formulation with high activity, selectivity and durability. Said formulation will be based on a combination of Co, La and Ce that will be supported on natural sepiolite. The mentioned combination of metals will be incorporated into the support by means of coprecipitation and wet impregnation techniques at pore volume. Subsequently, the characterization of the catalysts will be carried out using different techniques available at the ITQ, such as DRX, TG, BET area, AQ, TPR, RAMAN, XPS, SEM, TEM and AE to determine their most relevant physicochemical characteristics. Finally, the different formulations synthesized and characterized will be studied in the steam reforming of alcoholic residues and the results obtained will be correlated with their physicochemical properties. The knowledge derived from these studies will serve as the basis for the design of a good reforming catalyst of alcoholic waste for its subsequent scaling and application at an industrial level.

DOCUMENTOS CONTENIDOS EN EL TFM

- **Memoria**
- **Presupuesto**

INDICE DE LA MEMORIA

1. INTRODUCCIÓN.....	1
1.1. Panorama energético actual.	1
1.2. El hidrógeno	3
1.3.1. Usos.	5
1.3.2. Métodos de obtención.	8
1.3. Reformado del bioetanol	11
1.3.1. Reformado de etanol con vapor de agua (ESR).....	12
1.3.2. Catalizadores.	16
1.4. Objetivos	19
2. METODOLOGÍA EXPERIMENTAL.....	21
2.1. Reactivos utilizados.	21
2.2. Preparación de los catalizadores.....	22
2.3. Reacción ESR.	31
2.3.1. Equipo de reacción.	31
2.3.2. Proceso de reacción.	37
2.4. Caracterización.	40
3. RESULTADOS Y DISCUSIÓN.....	49
3.1. Caracterización de los catalizadores	49
3.1.1. Resultados ICP	49
3.1.2. Resultados FRX	52
3.1.3. Análisis termogravimétrico (TG).....	53
3.1.4. Área de microporo	56
3.1.5. DRX	57

3.1.6.	TEM.....	61
3.1.7.	TPR.....	63
3.2.	Resultados de reacción.....	66
3.3.	Caracterización de los catalizadores tras la reacción.....	76
3.3.1.	Coque depositado	76
3.3.2.	Sinterización:	79
4.	CONCLUSIONES	87
	BIBLIOGRAFÍA	89

INDICE DEL PRESUPUESTO

1.	REACTIVOS	1
2.	EQUIPO DE REACCIÓN	2
3.	EQUIPOS AUXILIARES	3
4.	MATERIAL FUNGIBLE.....	4
5.	PERSONAL	5
6.	COSTES INDIRECTOS.....	6
7.	PRESUPUESTO TOTAL	7

MEMORIA

1. INTRODUCCIÓN

1.1. Panorama energético actual.

Dentro de la comunidad científica se considera ya un hecho irrefutable que el constante aumento de la población mundial, a la par que el previsible agotamiento de las fuentes de combustibles fósiles (carbón, petróleo y gas natural) está conduciendo a la humanidad a una crisis energética y de materias primas para la industria química cada vez más cercana y difícilmente evitable. Por ilustrar lo expuesto, nos encontramos con que el consumo energético aumento en un 3,7 % en 2018, un 2,8 % en 2019 tal y como podemos observar en la Figura 1. Incluso se registra un crecimiento de un 1,3 % del consumo en 2020 pese a la situación excepcional debida a la pandemia del Covid-19 (BP 2020).

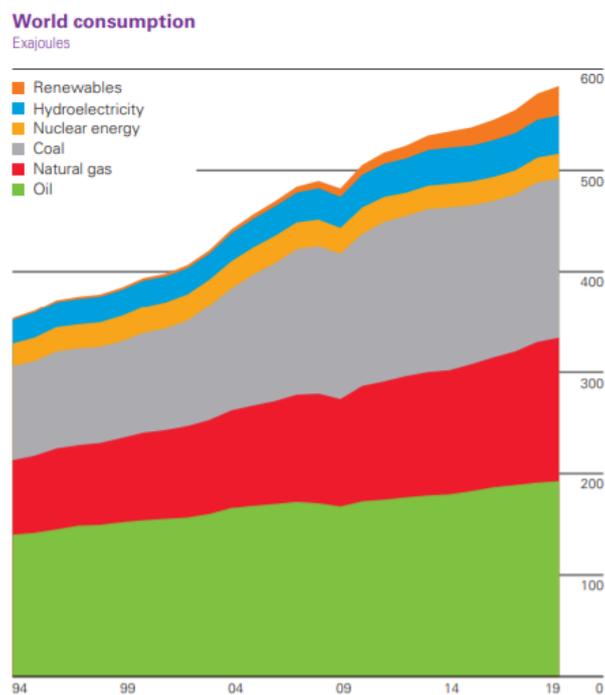


Figura 1. Evolución del consumo energético mundial.

Además de la crisis energética, el sistema actual basado en los combustibles fósiles supone un desequilibrio en el balance de carbono con la consecuente emisión de dióxido de carbono, entre otros muchos contaminantes, a la atmosfera, lo cual está provocando el calentamiento global por el llamado efecto invernadero. Esto está mostrando ya sus efectos en forma de aumento de la temperatura media del planeta, climas más extremos, desertificación de zonas anteriormente fértiles, deshielo de los casquetes polares y aumento con ello del nivel del mar.

Entre los demás contaminantes emitidos por los combustibles actuales destacan algunos como NOx, SOx, CO y los COVs, que presentan, entre otros, efectos adversos tales como:

- Toxicidad y peligro para la salud.
- Smog fotoquímico.
- Lluvia acida.
- Degradación de ecosistemas y del patrimonio público.

Este crecimiento del consumo energético y de fuentes fósiles se ve paliado en muchas zonas del planeta por tratados internacionales de control ambiental, como el Protocolo de Kioto, vigente hasta 2020 o el Acuerdo de París, actualmente vigente y que en su artículo 2 compromete a los países firmantes a hacer lo posible para limitar el aumento de la temperatura media global a menos de 2 °C con respecto a los datos medios de la etapa preindustrial, extendiendo dichos esfuerzos para tratar de que dicho aumento se quede en menos de 1,5 °C (ONU 2015).

Además de lo anteriormente citado, tanto dicho acuerdo como la experiencia y la revisión de la historia instan a los gobiernos mundiales a buscar alternativas, tanto energéticas como de materias primas, que les hagan ser independientes de las fluctuaciones constantes del precio y disponibilidad de los combustibles fósiles.

En todo este contexto es donde día a día se desarrollan estrategias como las planteadas por la IRENA (International Renewable Energy Agency)(IRENA 2020) y la IEA (International Energy Agency)(IEA 2020) donde se plantean sistemas energéticos basados en energías renovables y en un panorama menos globalizado que previsiblemente aportará una mayor independencia económica a cada país o región.

Entre estas estrategias cobra importancia el concepto de la “economía del hidrógeno”. Esta se basa en emplear el hidrógeno como combustible alternativo a los combustibles fósiles. Las principales ventajas del hidrógeno son:

- Es un combustible limpio que como producto de combustión emite vapor de agua.
- Se puede obtener a partir de fuentes de energía renovables.
- Presenta en su ciclo bajas o nulas emisiones de CO₂.
- Posee un elevado potencial energético, más aún si se calcula en función de su peso.

1.2. El hidrógeno

Posee un elevado potencial energético, más aún si se calcula en función de su peso. Cuando hablamos del hidrógeno en este contexto nos referimos a su forma diatómica, H₂. Esta se encuentra en una baja proporción de forma natural en la tierra pese a su alta estabilidad estructural. Sin embargo, el hidrógeno como elemento químico se encuentra en multitud de fuentes naturales como son los hidrocarburos, en combinación con carbono o en el agua, en combinación con oxígeno.

Hablando de las propiedades del hidrógeno diatómico nos encontramos con un gas inodoro, incoloro, inocuo para la salud y con una elevadísima inflamabilidad. Por ello es un portador de energía muy valioso que almacena dicha energía en el enlace H-H, esta energía puede ser liberada fácilmente en procesos de combustión presentando un poder calorífico muy superior al de cualquier otro combustible convencional, de en torno a 120 MJ/kg. Sus propiedades fisicoquímicas se muestran en la Tabla 1 (Asociación española del hidrógeno. n.d.).

Tabla 1. Propiedades fisicoquímicas del H₂.

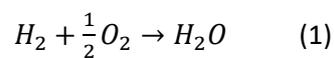
Densidad	0,0899 kg/Nm ³ (gas)
	0,0708 kg/l (líquido)
Poder calorífico inferior	120 MJ/kg
Poder calorífico superior	141,86 MJ/kg
Límites de explosión	4,0 - 75,0 % (concentración de H ₂ en aire)
Límites de detonación	18,3 - 59,0 % (concentración de H ₂ en aire)
Capacidad calorífica específica	C _p =14,199 KJ/(kg·K)
	C _v =10,074 KJ/(kg·K)
Coeficiente de difusión	0,61 cm ² /s

Todo esto nos lleva a hablar del hidrógeno como un vector energético muy prometedor y que abre muchas puertas a tecnologías de futuro. Cabe aclarar que se habla de “vector energético” y no de

“fuente de energía” debido a que el hidrógeno no se obtiene directamente de la naturaleza, sino que se obtiene a partir de otras energías renovables o no y se utiliza para transportar energía y utilizarla de manera unificada, pudiendo de esa manera utilizar para el mismo fin energía proveniente de fuentes muy diversas (Staffell et al. 2019).

Si bien el hidrógeno se plantea como una posible solución energética de cara al futuro actualmente la mayor parte de este se utiliza como materia prima en la industria química y en refinerías.

Sobre las ventajas de su uso como combustible, tenemos en primer lugar que destacar que el hidrógeno, como se indicó anteriormente es un combustible limpio que, como se puede observar en la reacción 1 produce agua como producto de combustión sin producir ninguno de los contaminantes perjudiciales para la salud y el medio ambiente nombrados en el apartado anterior.



En segundo lugar, se puede hablar de su elevada eficiencia energética y las distintas posibilidades para su utilización entre las que destaca sobre todas las demás el uso de pilas de combustible, que tienen una eficiencia energética superior a la de cualquier máquina térmica.

Además de su versatilidad, en tercer lugar y como ya se indicó anteriormente el hidrógeno presenta la mayor relación energía/peso entre todas las alternativas disponibles, lo que permite la acumulación y carga de energía ahorrando peso en su transporte.

Por último, cabe destacar que el hidrógeno utilizado como vector energético permite reducir la dependencia energética al poder ser obtenido de distintas fuentes de energía primaria que pueden ser diferentes en función de las cualidades y capacidades de cada región (Linares Hurtado and Moratilla Soria 2007).

Todo ello supone una gran cantidad de ventajas, pero también hay que indicar unas cuantas desventajas del hidrógeno como portador de energía.

Para empezar, y como ya se ha indicado, el hidrógeno solo existe en la naturaleza como elemento combinado con otros elementos en forma principalmente de agua o hidrocarburos, por tanto, se debe obtener aportando energía en procesos que ya se detallarán más adelante.

También cabe destacar que su elevado poder calorífico e inflamabilidad suponen una alta peligrosidad durante su almacenamiento, conllevando altos costes de inversión en sistemas de seguridad en las instalaciones.

Debido a su bajo peso molecular se trata de un gas muy poco denso, el menos denso de hecho. Esto hace que para almacenar grandes cantidades sea conveniente usar sistemas de alta presión, con la peligrosidad que ello conlleva o sistemas de almacenamiento líquido a baja temperatura, lo que elevados costes de instalación y energía.

Además cabe destacar que todo lo mencionado se engloba en el ámbito de una tecnología emergente que supone que los gastos en investigación y desarrollo aún son una parte crucial de cualquier modelo

de negocio relacionado además de que debido en muchas ocasiones a la mala publicidad vertida en la prensa con este tipo de nuevas tecnologías y al desconocimiento de la población, esta no está demasiado predispuesta a día de hoy a la instalación de instalaciones de hidrógeno en los núcleos de población (Santiago 2018).

1.3.1. Usos.

Todo lo expuesto en la sección anterior nos muestra el hidrógeno como una alternativa de futuro pese a sus inconvenientes para establecer una economía energética estable, sostenible y accesible si se promueve su desarrollo para perfeccionar la explotación de este recurso.

Dentro de los aspectos más importantes dentro del desarrollo de cualquier tecnología de este tipo se encuentra la forma de utilización del combustible una vez este ya ha sido producido.

Como se puede observar en la Figura 2 para la obtención de energía eléctrica a partir de hidrógeno existen a priori dos rutas distintas, la directa a través de una pila de combustible o la indirecta a través de un motor de combustión que extrae energía mecánica que a su vez es utilizada para producir energía eléctrica mediante un generador eléctrico (O'Hayre et al. 2005).

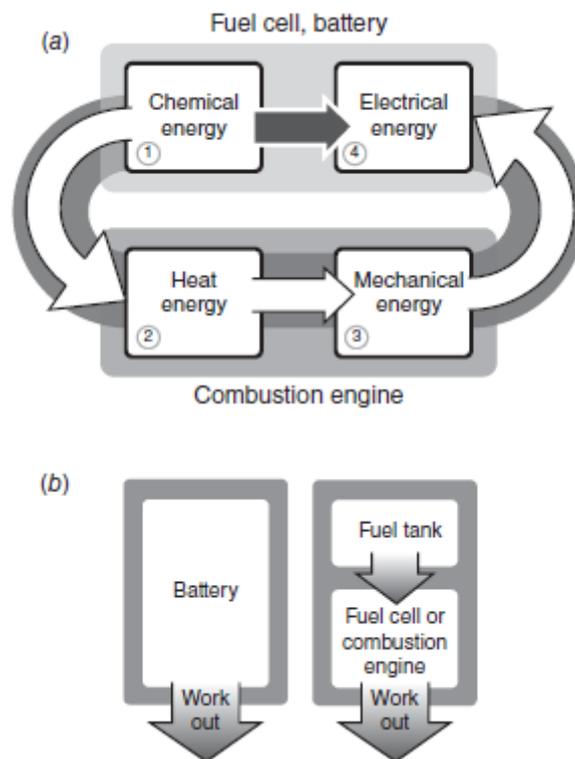


Figura 2. Comparación del proceso de obtención de energía eléctrica mediante combustión o mediante pilas de combustible.

Como se puede intuir, teniendo en cuenta una de las máximas de la termodinámica que afirma que ningún proceso de transformación energética es 100 % eficiente, el proceso mediante motores de combustión resulta menos eficiente que la transformación directa en una pila de combustible.

Si que es conveniente resaltar que en el caso de la utilización del hidrógeno como combustible para vehículos algunas marcas, como la manufacturadora de camiones MAN, están desarrollando

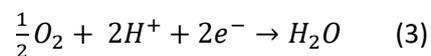
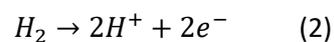
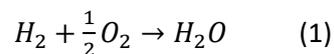
prototipos que sustituyen los motores Diesel por motores de combustión de hidrógeno como paso previo a la instalación de pilas de combustible, que se prevé que sea un paso posterior debido a que como se ha indicado esta es una tecnología aun en alza (MAN 2020).

Entrando a hablar en profundidad sobre las pilas de combustible, estas se pueden definir como un mecanismo que toma combustible y produce electricidad en continuo tanto tiempo como se le esté suministrando materia prima. Precisamente en esto reside la principal diferencia entre una pila de combustible y una batería, que la batería cuenta con un depósito de combustible mientras que la pila de combustible lo recibe de un depósito externo. Un esquema general de estas pilas de combustible sería el que se observa en la Figura 3 (O'Hayre et al. 2005).



Figura 3. Concepto general de una pila de combustible (H₂-O₂)

Hablando desde un punto de vista molecular en una pila de combustible ocurre generalmente una reacción redox dividida en dos semirreacciones tal y como se indica en las ecuaciones 1, 2 y 3.



De esta forma, en el esquema de las reacciones de una pila de combustible podemos observar que la pila cuenta con un ánodo en el que ocurre la semirreacción de oxidación al introducir el H₂ y un cátodo, donde ocurre la reacción de reducción al introducir O₂, generalmente en forma de aire (Larminie 2003).

El elemento portador de carga en cada caso serán protones H⁺ en las pilas que trabajen en medio ácido y OH⁻ en pilas en medio básico, tal y como se muestra en la Figura 4 y en la Figura 5.

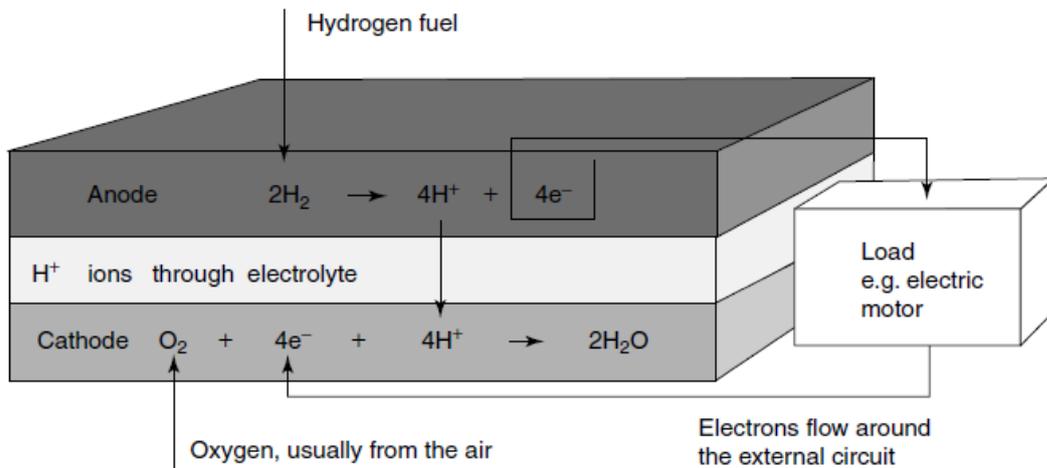


Figura 4. Esquema de las reacciones en una pila de combustible de medio ácido.

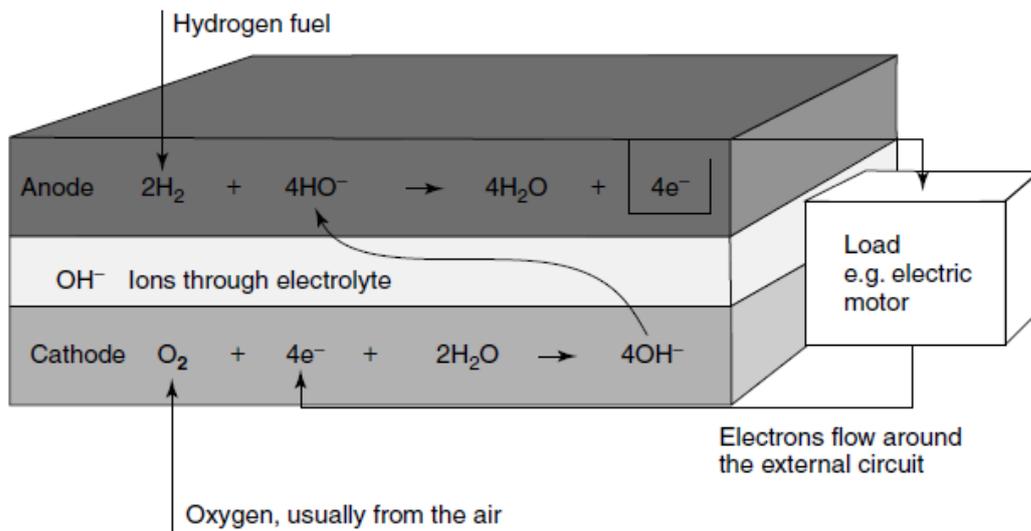


Figura 5. Esquema de las reacciones en una pila de combustible de medio básico.

Todo lo anteriormente explicado supone la base de la tecnología, pero se pueden encontrar multitud de variantes distintas dentro de las pilas de combustible, con pilas que van desde los 80 °C como temperatura de operación hasta pilas que trabajan a temperaturas cercanas a los 1000 °C. Además, existen pilas con distintas rutas de reacción diseñadas para aumentar la eficiencia de esta y que requieren condiciones extremas y materiales muy concretos además de en algunos casos el suministro de sustancias que actúen como catalizador.

Dentro de los distintos tipos de pilas de combustibles destacan los nombrados en la Tabla 2, donde también se indican sus principales características (O'Hayre et al. 2005).

Tabla 2. Tipos y propiedades de las pilas de combustible más extendidas.

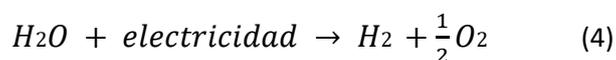
	PEMFC	PAFC	AFC	MCFC	SOFC
Electrolyte	Polymer membrane	Liquid H3PO4 (immobilized)	Liquid KOH (immobilized)	Molten carbonate	Ceramic
Charge carrier	H ⁺	H ⁺	OH ⁻	CO ₃ ²⁻	O ²⁻
Operating temperature	80 °C	200 °C	60–220 °C	650 °C	600–1000 °C
Catalyst	Platinum	Platinum	Platinum	Nickel	Perovskites (ceramic)
Cell components	Carbon based	Carbon based	Carbon based	Stainless based	Ceramic based
Fuel compatibility	H ₂ , methanol	H ₂	H ₂	H ₂ , CH ₄	H ₂ , CH ₄ , CO

1.3.2. Métodos de obtención.

A pesar de que el hidrógeno es una prometedora tecnología para el futuro como alternativa ecológica, hoy en día la mayoría se obtiene de fuentes de energía no renovables tales como el gas natural o el carbón, lo que hace que las principales ventajas de su utilización se pierdan en su método de producción.

Dentro de los métodos de obtención destacan principalmente 2, que se derivan de las fuentes de hidrógeno más extendidas en la naturaleza que son el agua y los hidrocarburos.

Por un lado, se presenta la hidrólisis del agua, que se basa en realizar mediante el uso de energía eléctrica el proceso exactamente opuesto al que se presenta en su consumo y que está reflejado en la siguiente reacción.

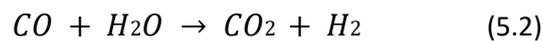


Esta alternativa es ventajosa porque produce hidrógeno mayoritariamente utilizando energía eléctrica procedente de fuentes renovables resultando en el llamado “Hidrógeno verde”, que es un combustible que no ha producido contaminantes ni en su producción ni en su utilización. Esta puede ser a día de hoy una posible salida a la hora de instalar acumuladores de energía que compensen el desequilibrio de consumo eléctrico entre los distintos horarios, siendo una posible alternativa a los acumuladores de energía térmica instalados actualmente en muchas plantas alrededor de todo el mundo, aun con todo lo expuesto y pese a lo prometedor de esta tecnología actualmente solo se produce entre el 2 y el 4 % del hidrógeno mundial con esta tecnología según las fuentes consultadas (IEA 2019).

La principal alternativa a la hidrólisis del agua es el reformado de hidrocarburos para la obtención principalmente de hidrógeno y CO₂, este método de obtención es en el cual se centra el presente trabajo.

Este método puede realizarse bien con materias primas sostenibles y renovables como lo es la biomasa o bien con materias primas fósiles como el gas natural, que es la fuente más extendida de hidrógeno a nivel mundial. El principal motivo para la utilización de gas natural es que este está compuesto mayoritariamente de CH₄, que es la molécula de hidrocarburo que presenta una mayor relación H/C.

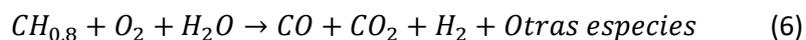
El proceso habitualmente utilizado para esta reacción es el reformado con vapor de agua, que se subdivide en 2 etapas, la primera, mostrada en la reacción 5.1 en la que el metano y el vapor de agua se transforman en el conocido como gas de síntesis, una mezcla de monóxido de carbono e hidrógeno. La segunda etapa, mostrada en la reacción 5.2, se basa en el tratamiento del CO producido en la primera etapa con más vapor de agua para completar la oxidación del carbono produciendo una molécula más de H₂ y CO₂.



Este sistema permite la obtención de H₂ para su consumo energético o para su consumo en la industria química, pero como se puede observar y como se indicó anteriormente este proceso vierte a la atmosfera CO₂ (9,5 kg/kg H₂) proveniente de combustibles fósiles que supone la sobrecarga y el desequilibrio que como se ha indicado conducen al calentamiento global. Este proceso supone la producción del llamado “Hidrógeno gris”.

Una opción para hacer más sostenible este proceso es el uso de sistemas de captura de CO₂ en el proceso productivo para su posterior tratamiento evitando con ello la emisión de este a la atmosfera. Esto hace que el producto sea denominado “Hidrógeno Azul”.

Otra alternativa muy utilizada, sobre todo en China donde las leyes ambientales son menos estrictas es la utilización de carbón para su gasificación según la reacción 6.



Este proceso es altamente contaminante porque como se puede observar la relación H/C del carbón es considerablemente menor a la del metano, además, según el tipo de carbón empleado se pueden emitir altas cantidades de contaminantes como óxidos de azufre. Por todo ello el hidrógeno producido por este método recibe el nombre de “Hidrógeno negro”.

Entre las vías de obtención de hidrógeno a partir de hidrocarburos, y en la que se basa este trabajo, está la posibilidad de obtenerlo a partir de residuos de biomasa.

La biomasa se define como: “Materia orgánica originada en un proceso biológico, espontáneo o provocado, utilizable como fuente de energía” (Española. n.d.) . Si hablamos concretamente de la biomasa vegetal, esta se genera a partir de CO₂ y H₂O utilizando la luz solar como fuente de energía, produciendo O₂ como subproducto (Corma, Iborra, and Veltly 2007).

Este proceso de reformado de biomasa producirá también CO₂ en la producción del hidrógeno, solo que como se indica en el párrafo anterior en la producción de la propia biomasa se ha fijado el carbono a partir del CO₂ presente en la atmósfera como resultado de la fotosíntesis. Esto supone que el balance de carbono de este proceso es neutro y que se utiliza indirectamente la energía solar convertida en energía química por el proceso de la fotosíntesis.

Si bien esto puede parecer algo completamente ventajoso cabe destacar que el uso de biomasa con fines industriales es algo que se debe controlar en gran medida, dado que en caso contrario se puede caer en la ocupación del suelo destinado al cultivo alimentario para la producción de cultivos energéticos o en la deforestación de zonas vegetación de lento crecimiento, con la destrucción de ecosistemas que ello conlleva.

En vista de esto nos encontramos con tres tipos de biomasa (Fundación Endesa n.d.):

- Biomasa natural: Es la que se produce en la naturaleza sin la intervención humana.
- Biomasa residual: Son los residuos orgánicos que provienen de las actividades de las personas (residuos sólidos urbanos (RSU) por ejemplo).
- Biomasa producida: Son los cultivos energéticos, es decir, campos de cultivo donde se produce un tipo de especie concreto con la única finalidad de su aprovechamiento energético.

Dentro de los productos derivados de la biomasa se puede destacar el bioetanol como un producto relativamente fácil de producir por vía de la fermentación y que además presenta una serie de ventajas tales como:

- Permite el transporte de hidrógeno de una forma segura tanto para la salud como para el medio ambiente, pues su toxicidad es muy baja y no emite gases contaminantes (Pérez 2011).
- El punto anterior se ve beneficiado además por la elevada relación H/C del etanol.
- Además de ello, el bioetanol se puede obtener de multitud de fuentes distintas entre las que se encuentran desde cultivos alimentarios, produciendo un bioetanol de primera generación, hasta residuos de cultivos, lo que supone una producción de bioetanol de segunda generación.
- Por último, la utilización de etanol para producir hidrógeno evita la purificación del alcohol que si sería necesaria para la utilización de este como biocombustible directamente.

1.3. Reformado del bioetanol

Como se ha mencionado anteriormente el reformado consiste en la conversión de moléculas de hidrocarburos en moléculas de H₂.

Dentro del reformado de hidrocarburos se pueden encontrar tres procesos aparentemente similares, pero con unas particularidades que los hacen más o menos convenientes según la situación.

Por un lado, se puede hablar el reformado seco de etanol (EDR), que presenta la ventaja de usar el CO₂ como reactivo produciendo gas de síntesis (H₂ + CO), lo cual supone una ventaja por la mayor utilidad del CO como materia prima de gran interés para la industria química.

El resultado se muestra en la reacción 7 (Yu, Odriozola, and Reina 2019).



Como se puede observar esta reacción produce 3 moles de H₂ y otros 3 de CO por cada mol consumido de etanol.

Otro tipo de reformado sería el utilizado habitualmente en el reformado de gas natural a nivel industrial. Este tipo de reformado consiste en hacer reaccionar el hidrocarburo con vapor de agua a alta temperatura para obtener CO₂ y H₂. El resumen sería pues el que se observa en la reacción 8 (Chica and Sayas 2009).



En este caso, gracias al aporte de átomos de hidrógeno por parte del agua la relación estequiométrica resulta en 6 moles de H₂ y dos de CO₂ por cada mol de etanol consumido.

Por último, se debe hablar del reformado autotérmico (ATR). Este supone una alternativa al reformado con vapor de agua dado que el proceso de reformado es el mismo con la diferencia de que se añade a la mezcla de reactivos una cantidad medida de oxígeno que provocará la combustión de una parte del etanol, esto aportará energía suficiente a la reacción como para que la entalpía sea negativa, haciendo que dicha reacción pase de ser endotérmica, necesitando calor para llevarse a cabo, a ser ligeramente exotérmica, con el consiguiente ahorro energético que ello supone.

El resumen de la reacción de reformado autotérmico es el mostrado en la reacción 9 (Deluga et al. 2004).



Para el reformado autotérmico debido al menor aporte del agua y a la combustión de etanol el resultado estequiométrico es de 5 moles de H₂ y 2 de CO₂ por cada mol de etanol consumido.

Como se puede observar, las tres opciones planteadas tienen cada una sus ventajas y desventajas, sin embargo, estudios anteriores revelan que, pese al mejor comportamiento ambiental por el hecho de presentar una huella de carbono negativa, el reformado seco presenta unas claras desventajas a la hora de su utilización en el ámbito industrial entre las que destacan (García Muñoz 2020):

- Un coste por kilogramo de hidrógeno producido muy superior al de las otras dos alternativas.
- Un rendimiento hacia el H_2 inferior debido entre otras cosas a su estequiometría, menos favorable que la de las otras alternativas.
- Unos costes energéticos bastante mayores en la reacción de formación que harán que el resultado global de energía obtenida del hidrógeno producido menos el consumido para producirlo sea mucho menor que el de las otras alternativas.

Por otro lado, el reformado autotérmico tal y como se ha visto presenta una relación estequiométrica peor que el reformado con vapor de agua, lo que, si bien supone una mejora en las necesidades energéticas, repercutirá de manera directa en la producción de Hidrógeno

Por estos motivos, y dado que este trabajo está enfocado a una solución que se base en el uso de bioetanol, lo que ya supone una huella de carbono por sí misma nula, el estudio se centrará en la alternativa del reformado de etanol con vapor de agua, en la cual se profundizará más en el siguiente apartado.

1.3.1. Reformado de etanol con vapor de agua (ESR).

Como ya se ha indicado en la reacción 8, el reformado de etanol con vapor de agua supone teóricamente la producción de 6 moles de H_2 por cada mol de etanol consumido.

Esta reacción, que supone la mejor opción posible para maximizar el rendimiento de H_2 consta en realidad de 3 subreacciones.

En primer lugar, la formación de acetaldehído mediante deshidrogenación tal y como se indica en la reacción 8.4.

En segundo lugar, se produce el reformado por vapor del acetaldehído para formar CO como se ve en la reacción 8.12.

Por último, se produce un equilibrio entre el CO formado y el CO_2 como producto mediante la reacción de Water Gas Shift que se ve en la reacción 8.15. Esta reacción supone la producción de 2 nuevos moles de H_2 por cada mol de etanol gastado.

Si embargo todo el proceso está influenciado por la existencia de muchas otras reacciones secundarias que generan subproductos a través de equilibrios químicos y reducen la selectividad del hidrógeno tal y como se ve en la

Tabla 3(Le Valant et al. 2011).

Tabla 3. Reacciones ocurridas durante el reformado de etanol con vapor de agua.

Reacciones principales:	$\text{CH}_3\text{CH}_2\text{OH} + 3\text{H}_2\text{O} \leftrightarrow 2\text{CO}_2 + 6\text{H}_2$	8.1	Ruta idónea para la máxima producción de hidrógeno.
	$\text{CH}_3\text{CH}_2\text{OH} + \text{H}_2\text{O} \leftrightarrow 2\text{CO} + 4\text{H}_2$	8.2	Productos indeseados, menor producción de hidrógeno.
	$\text{CH}_3\text{CH}_2\text{OH} + 2\text{H}_2 \leftrightarrow 2\text{CH}_4 + \text{H}_2\text{O}$	8.3	Productos indeseados, menor producción de hidrógeno.
Reacciones intermedias:			
Deshidrogenación	$\text{CH}_3\text{CH}_2\text{OH} \leftrightarrow \text{CH}_3\text{CHO} + \text{H}_2$	8.4	Ruta de reacción para la producción de H_2 (depende de la basicidad del soporte y de la actividad del metal)
Deshidratación	$\text{CH}_3\text{CH}_2\text{OH} \leftrightarrow \text{C}_2\text{H}_4 + \text{H}_2\text{O}$	8.5	Ruta indeseable, principal fuente de formación de coque (ocurre en los sitios ácidos de soporte)
Formación de acetona	$2\text{CH}_3\text{CH}_2\text{OH} \leftrightarrow \text{CH}_3\text{COCH}_3 + \text{CO} + \text{H}_2$	8.6	
Descomposición térmica	$\text{CH}_3\text{CH}_2\text{OH} \leftrightarrow \text{CO} + \text{CH}_4 + \text{H}_2$	8.7	Ruta indeseable, formación de coque
Descarbonilación del acetaldehído	$\text{CH}_3\text{CHO} \leftrightarrow \text{CO} + \text{CH}_4$	8.8	
Hidrogenación del etileno	$\text{C}_2\text{H}_4 + \text{H}_2 \leftrightarrow \text{C}_2\text{H}_6$	8.9	Productos indeseables, menor producción de H_2
Reacciones de metanación	$\text{CO} + 3\text{H}_2 \leftrightarrow \text{CH}_4 + \text{H}_2\text{O}$	8.10	Productos indeseables, menor producción de H_2
	$\text{CO}_2 + 4\text{H}_2 \leftrightarrow \text{CH}_4 + 2\text{H}_2\text{O}$	8.11	
Formación de CO_2			Ruta de reacción para el máximo rendimiento de H_2 y CO_2
Reformado de acetaldehído	$\text{CH}_3\text{CHO} + \text{H}_2\text{O} \leftrightarrow 2\text{CO} + 3\text{H}_2$	8.12	
Reformado de metano	$\text{CH}_4 + 2\text{H}_2\text{O} \leftrightarrow \text{CO}_2 + 4\text{H}_2$	8.13	Depende de la activación del agua sobre el soporte y de la actividad del metal.
Reformado de etileno	$\text{C}_2\text{H}_4 + 4\text{H}_2\text{O} \leftrightarrow 2\text{CO}_2 + 6\text{H}_2$	8.14	
Reacción de WGS	$\text{CO} + \text{H}_2\text{O} \leftrightarrow \text{CO}_2 + \text{H}_2$	8.15	
Reacciones de formación de coque			Productos indeseables, desactivación del catalizador
Reacción de polimerización de C_2H_4	$\text{C}_2\text{H}_4 \leftrightarrow \text{coque}$ o $\text{C}_2\text{H}_4 \leftrightarrow 2\text{C} + 2\text{H}_2$	8.16	Reacción principal de formación de coque (ocurre en sitios ácidos del soporte)
Reacción de pirólisis de metano	$\text{CH}_4 \leftrightarrow \text{C} + 2\text{H}_2$	8.17	
Reacción de Boudouard	$2\text{CO} \leftrightarrow \text{C} + \text{CO}_2$	8.18	

De entre todas estas reacciones, las más convenientes para la producción de H_2 serán la 8.1 y las de formación de CO_2 (8.12 a 8.15). La mayor o menor tendencia a estas reacciones dependerá principalmente de las condiciones catalíticas, de temperatura y de relación $\text{H}_2\text{O}/\text{EtOH}$, así nos encontramos influencias tales como:

- Las bajas temperaturas aumentarán la presencia de CH_4 y CO_2 dado que se favorece la reacción Water-Gas shift y se desfavorece el reformado de metano. Por ello, hay que buscar una temperatura de reacción que permita un alto rendimiento en la producción de hidrógeno, pero produzca unas cantidades mínimas de CO , producto indeseado.
- Por otro lado, el exceso de agua favorece la formación de H_2 especialmente a temperaturas bajas e intermedias. Esto, sin embargo, supone también una desventaja debido al elevado coste energético de evaporar y calentar el exceso de agua hasta la temperatura deseada, todo lo mencionado tanto en el punto anterior como en este se puede observar en la literatura (Lazar et al. 2019). Este problema podría ser evitado o paliado en una planta industrial mediante sistemas de integración energética que permitan el aprovechamiento de la energía de los productos para calentar los reactivos.

Todo ello se puede ver en la Figura 6.

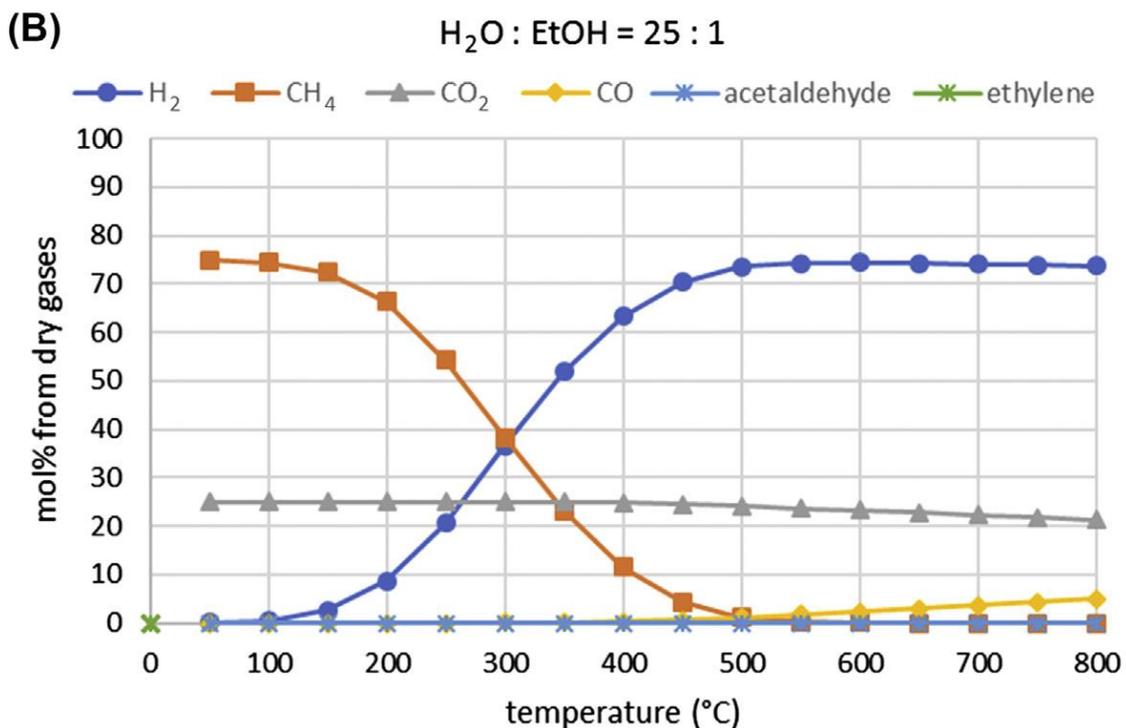
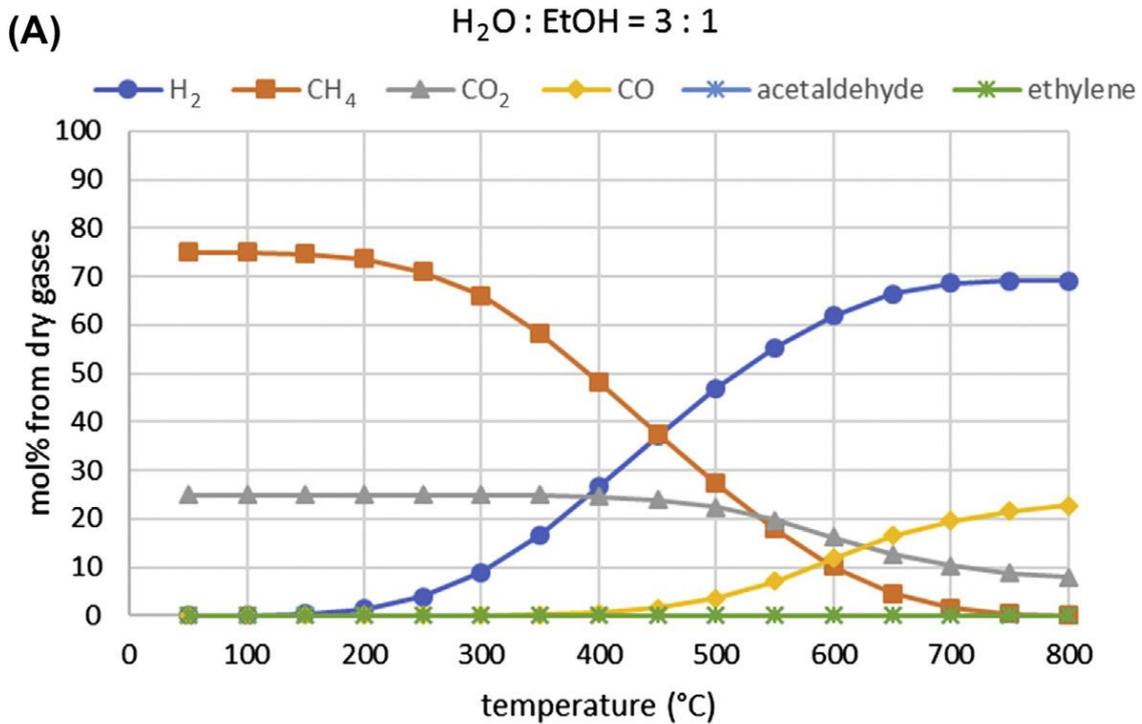


Figura 6. Concentraciones de salida de productos de reformado seco de etanol obtenidos mediante el simulador CHEMCAD. Condiciones de reacción: presión atmosférica, conversión de EtOH 100 % para todas las temperaturas; (A) relación estequiométrica agua: etanol y (B) exceso de agua en proporción similar a la del bioetanol crudo (Lazar et al. 2019).

En cuanto a los catalizadores utilizados para las reacciones ESR existen numerosos estudios que confirman la influencia de la naturaleza del catalizador y su soporte en la distribución de los productos de reacción, habiéndose estudiado para el proceso multitud de catalizadores como son óxidos

metálicos, óxidos metálicos mixtos, metales básicos soportados y metales nobles soportados (da Costa Serra, Chica Lara, and Miranda Alonso 2016). El uso de distintos metales y la comparación del comportamiento de los mismos es algo que estudiaron por ejemplo, Auprêtre y col (Auprêtre, Descorme, and Duprez 2002), donde se trata la comparación entre la actividad catalítica de varios metales nobles con baja carga (Pd, Pt, Rh y Ru) sobre Al_2O_3 frente a metales no nobles como Ni, Cu, Zn y Fe con altas cargas sobre el mismo soporte, obteniéndose resultados favorables para los catalizadores de níquel sobre alúmina.

En cuanto a estudios que contemplen el uso de agua en exceso se pueden encontrar trabajos como el de Akande et al (Akande, Idem, and Dalai 2005) que estudia la actividad de catalizadores de Ni/ Al_2O_3 , en el citado trabajo se contemplan diferentes métodos de síntesis. Además, se prueba el reformado usando como reactivo una mezcla de etanol crudo directamente obtenido del caldo de fermentación, mezcla que contiene además de un 12 % en volumen de etanol, glicerol y ácido láctico en un 1 % en volumen, ambos provenientes del proceso de fermentación de azúcares, todo ello con una cantidad de agua del 86 % en volumen. Este estudio reporta buenos resultados demostrando que el aporte de los reactivos añadidos, glicerol y ácido láctico, aumenta la producción de H_2 en aproximadamente un 7 % y destaca que el método de precipitación del níquel sobre el soporte fue el que mejores resultados aportó en cuanto a conversión de etanol y los catalizadores Coprecipitados fueron los que mejor resultado en cuanto a selectividad e H_2 presentaron.

Por todo ello, el reformado con vapor de agua se presenta como el principal objetivo de estudio de este trabajo, siendo los principales motivos la estequiometría favorable frente al reformado seco y la sencillez de los equipos necesarios, pues las temperaturas máximas de la reacción autotérmica son mayores debido a la presencia de llama.

1.3.2. Catalizadores.

Como ya se ha mencionado en los apartados 3.1 y 3.2 los catalizadores utilizados para las reacciones de reformado acostumbra a ser catalizadores heterogéneos tipo metal soporte donde destacan los compuestos por metales no nobles con altas cargas.

También hay estudios que sugieren la conveniencia de la adición de ciertos aditivos para aumentar o bien la actividad catalítica o bien la resistencia del catalizador.

Un catalizador de tipo heterogéneo se caracteriza por contar con varios componentes que cumplen cada uno un propósito concreto:

Soporte

Como su nombre indica es la base donde se depositarán las partículas de metal con actividad catalítica.

Algunas de las características más relevantes de un soporte son su interacción con el metal para evitar la sinterización o sus propiedades ácido-base para evitar la formación de coque, como ocurre en el caso de la sepiolita de carácter básico debido a la presencia del MgO (Menor, Sayas, and Chica 2017).

Por otra parte, los soportes de carácter ácido, como los compuestos por Al_2O_3 pueden favorecer la formación de coque (Contreras et al. 2014).

Algunos de los soportes básicos más estudiados son los óxidos de Mg, Ce y La, las hidrotalcitas y la sepiolita, siendo esta última, aparte de un recurso muy común en España, el soporte más estable en la reacción de reformado con vapor de agua. Por ello será el soporte estudiado en este trabajo (Hernández-Soto et al. 2019).

La sepiolita es un compuesto que tiene por fórmula molecular $\text{Mg}_4\text{Si}_6\text{O}_{15}(\text{OH})_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ y que está formada por octaedros de magnesio (MgO) y tetraedros de sílice (SiO_2). Como ya se ha indicado, la presencia de MgO, de carácter básico disminuye la formación de coque y la presencia de SiO_2 también parece favorecer la eficiencia. Además de ello, este material presenta una porosidad muy elevada y gracias a ello una densidad muy baja, por ello se utiliza por ejemplo como absorbente en vertidos químicos.

Fase activa

La fase activa de los catalizadores es aquella que tiene la función de interactuar con los reactivos para favorecer la reacción reduciendo la energía necesaria para que esta ocurra.

Como ya se ha dicho, para este proceso se ha estudiado el uso de catalizadores de tipo metal/soporte. Entre los metales nobles el Rutenio resulta ser el más activo, selectivo y estable, pero debido a su escasez y elevado coste no es factible la utilización de estos materiales para la obtención a nivel industrial de H_2 .

Por otro lado, algunos estudios revelan que los metales de transición en mayores cantidades pueden tener un comportamiento similar. Entre estos metales no nobles los que aparentemente son más activos para el reformado con vapor de etanol son el Co y el Ni (Baruah et al. 2015; Ogo and Sekine 2020).

Por un lado, los catalizadores de níquel destacan por su capacidad para catalizar reacciones de ruptura de enlaces C-C siendo este tipo de catalizadores muy utilizado en la industria química en multitud de operaciones. Pero la gran desventaja que presentan es su alta inestabilidad debido a su facilidad para formar coque y sinterizarse (Hou et al. 2015).

Por otro lado, los catalizadores de Co presentan una elevada actividad y una muy baja selectividad hacia reacciones de metanación que reducirían la selectividad hacia la producción de hidrógeno (Hernández-Soto et al. 2019; Ogo and Sekine 2020).

Aditivos

Otro de los posibles componentes de un catalizador heterogéneo son los aditivos. Estos consisten normalmente en metales que o bien pueden ayudar a la actividad catalítica del metal principal, la fase activa, o bien pueden contribuir a aumentar la resistencia del catalizador a la desactivación, ya sea evitando la sinterización o la formación de coque.

Se ha demostrado, que para el caso concreto del reformado de etanol la incorporación de La y Ce como aditivos contribuye a minimizar la formación de coque además de mejorar las características catalíticas del metal activo y su estabilidad mediante el control del tamaño de las partículas de este (Ogo and Sekine 2020).

En particular, sobre catalizadores de Co-Sep se ha llegado a concluir que la presencia de Ce en forma de óxido facilita la interacción del agua con el catalizador gracias a sus propiedades redox además de evitar la oxidación del metal una vez este se encuentra reducido a Co^0 . Además de ello, gracias a su interacción con el oxígeno permite la eliminación por oxidación de especies depositadas en la superficie del catalizador (Chen et al. 2019). Por otro lado, y hablando de catalizadores soportados sobre hidrotalcita se ha podido concluir que la adición de La permite un aumento en la estabilidad de catalizadores de Co disminuyendo la desactivación (Cerdá-Moreno, Da Costa-Serra, and Chica 2019).

1.4. Objetivos

Teniendo en cuenta todo lo anteriormente expuesto y a modo de resumen de lo recopilado sobre los distintos tipos de reformado y los catalizadores que se pueden utilizar para ello, este trabajo se va a centrar en el estudio de:

- La síntesis y caracterización de 11 catalizadores de Co soportados sobre sepiolita con La y Ce como aditivos incorporados mediante diferentes metodologías de adición.
- El estudio catalítico de las muestras en el reformado con vapor de agua de etanol a temperaturas variables entre 400 y 600 °C para la producción de H₂.
- El estudio de la estabilidad de los catalizadores en la reacción de reformado , mediante ensayos a flujos elevados de etanol, a un valor de temperatura seleccionado.

2. METODOLOGÍA EXPERIMENTAL

Como se explicaba en el apartado anterior, uno de los principales objetivos de este proyecto es la preparación de catalizadores de Co sobre sepiolita con La y Ce como aditivos mediante diferentes procedimientos para estudiar el efecto que estos compuestos, así como las variaciones en el método para su incorporación, tienen sobre las características fisicoquímicas y la actividad catalítica del material.

Por ello, se realizó la síntesis de catalizadores de Sepiolita con Co al 15 %, La al 2,5 y al 5 % y Ce al 3 % en peso. Se varió las concentraciones de La y Ce, su adición mediante coprecipitación o impregnación al soporte de sepiolita y, en el caso de la adición mediante impregnación, se estudió el efecto de impregnarlos antes o después de calcinar el catalizador original.

De esta forma, tal y como se indicaba en la introducción se han preparado un total de 11 catalizadores diferentes los cuales han sido caracterizado mediante múltiples técnicas disponibles y probados en la reacción de reformado con vapor de agua de etanol.

2.1. Reactivos utilizados.

Los reactivos utilizados para cada una de las fases del estudio fueron los siguientes:

- Sepiolita natural, Pangel S9, (Tolsa).
- Carburo de silicio tamizado 0,6 mm (Fisher Scientific).
- Hidróxido de sodio, NaOH, $\geq 98,0$ % (Sigma-Aldrich).
- Nitrato de cobalto (II) hexahidratado, $\text{Co}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$, $\geq 98,0$ % (Sigma-Aldrich).
- Nitrato de lantano (III) hexahidratado, $\text{La}(\text{NO}_3)_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$, $\geq 99,9$ % (Alta Aesar).
- Nitrato de Cerio (III) hexahidratado, $\text{Ce}(\text{NO}_3)_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$, $\geq 99,0$ % (Sigma-Aldrich).
- Ácido nítrico, HNO_3 , 69 % (Scharlau).
- Agua ultrapura o Milli-Q (obtenida con un equipo MILLIPORE) sometida a un control de

calidad diario.

2.2. Preparación de los catalizadores.

La preparación de los catalizadores se dividió en tres etapas principales que fueron síntesis, calcinación y formación de pastillas y tamizado.

En este trabajo se han sintetizado un total de 11 catalizadores en los cuales además de la composición objetivo se ha variado el proceso de síntesis manteniendo siempre constantes los procesos de calcinación y acondicionamiento.

Equipo utilizado

Los materiales y equipos utilizados durante todo el proceso de preparación de los catalizadores previo a su utilización en reacción fueron:

- Vaso de precipitados de polipropileno 500 ml (Vidra Foc).
- Vaso de precipitados de vidrio de 250 ml (Vidra Foc).
- Espátulas de acero (Vidra Foc).
- Agitador RCT basic-IKA laboratechnik.
- pHmetro Mettler Toledo Seven Easy
- Mufla a 600 °C (SNOL 80/1100 LSF01).
- Estufa pSelecta
- Equipo de filtración Buchner-Kitasato
- Probeta de vidrio 1 L (Vidra Foc).
- Probeta de vidrio 100 ml (Vidra Foc).
- Tamices de 0,2 y 0,4 mm (Filtra Vibración)
- Mortero de porcelana (Haldenwanger).
- Prensa pastilladora y troqueles (Specac).
- Bomba de vacío (Vacubrand)
- Bomba perfusora (KdScientific).
- Balanza analítica (Sartorius).

Coprecipitación

El proceso de síntesis empezó en todos los casos mediante un proceso de coprecipitación que se adaptó y ajustó a partir de trabajos anteriores (García Muñoz 2020) y constó de los pasos que se indican a continuación:

1. Adición de la Sepiolita natural ($Mg_2H_2Si_3O_9 \cdot xH_2O$, CAS: 63800-37-3) en 15 ml de agua Milli-Q por gramo de sepiolita poniéndola al nivel 7 de agitación en un vaso de precipitados de polipropileno. El resultado de este paso es una dispersión acuosa de la sepiolita, insoluble en agua, sobre la cual se depositarán posteriormente los metales.

2. Adición sobre la dispersión anterior de 0,1 ml de HNO₃ concentrado al 69 % por cada 10 g de sepiolita para bajar el pH.
3. Una vez la sepiolita estuvo acidificada se añadió al vaso de forma pausada la disolución con los metales que se iban a adicionar. Para ello se realizó primero una disolución de sus sales precursoras en agua Milli-Q. Las sales precursoras de cada uno de los metales son las que se pueden ver en la Tabla 4.

Tabla 4. Sales precursoras usadas para la síntesis de catalizadores.

Nitrato de Co(II) Hexahidratado	Co(NO ₃) ₂ ·6H ₂ O	Mw = 291,03 g/mol
Nitrato de La(III) Hexahidratado	La(NO ₃) ₃ ·6H ₂ O	Mw = 433,01 g/mol
Nitrato de Ce(III) Hexahidratado	Ce(NO ₃) ₃ ·6H ₂ O	Mw = 434,22 g/mol

En esta disolución se añadió siempre el Co acompañado bien de La, Ce o ambos. Las cantidades añadidas fueron por cada 10 gramos de sepiolita:

- 60 ml de agua Milli-Q

$$\circ \frac{10g \text{ sepiolita}}{0,77 \frac{g \text{ sepiolita}}{g \text{ catalizador}}} * 0,15 \frac{g \text{ Co}}{g \text{ catalizador}} = 1,948 g \text{ Co puro}$$

$$1,948 g \text{ Co puro} * \frac{291,03 \frac{g}{\text{mol Co(NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}}}{58,93 \frac{g}{\text{mol Co}}} = \mathbf{9,62 g \text{ de Co(NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}}$$

$$\circ \frac{10g \text{ sepiolita}}{0,77 \frac{g \text{ sepiolita}}{g \text{ catalizador}}} * 0,05 \frac{g \text{ La}}{g \text{ catalizador}} = 0,649 g \text{ La puro}$$

$$0,649 g \text{ La puro} * \frac{433,01 \frac{g}{\text{mol La(NO}_3)_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}}}{138,91 \frac{g}{\text{mol La}}} = \mathbf{2,024^* g \text{ de La(NO}_3)_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}}$$

$$\circ \frac{10g \text{ sepiolita}}{0,77 \frac{g \text{ sepiolita}}{g \text{ catalizador}}} * 0,03 \frac{g \text{ Ce}}{g \text{ catalizador}} = 0,3896 g \text{ Ce puro}$$

$$0,3896 g \text{ Ce puro} * \frac{434,22 \frac{g}{\text{mol Ce(NO}_3)_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}}}{140,12 \frac{g}{\text{mol La}}} = \mathbf{1,207 g \text{ de Ce(NO}_3)_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}}$$

Como se puede observar, las cantidades añadidas en cada uno de los casos fueron siempre las mismas, lo cual tendrá repercusión en la composición de algunos catalizadores como se explicará más adelante.

A mayores hay que indicar que en la síntesis La*-Co-Sep la cantidad de La añadida fue de la mitad de la indicada, es decir, 1.012 g de La(NO₃)₃·6H₂O por cada 10 gramos de sepiolita, con el fin de estudiar la influencia de la cantidad de este aditivo en el comportamiento catalítico.

4. Una vez agregadas las sales se midió el pH de la mezcla y se agregó una disolución básica de NaOH 1M mediante una bomba perfusora de jeringa a un ritmo de 1ml/min controlando el pH en continuo con un pHmetro hasta alcanzar el pH 10, todo ello manteniendo las condiciones iniciales de agitación, al llegar al valor objetivo de pH se anotó la cantidad añadida de NaOH.
5. Una vez alcanzadas las condiciones deseadas se filtró la mezcla mediante un sistema de vacío buchner-kitasato y se dejó secar lo retenido en el embudo en una estufa a 100 °C durante un tiempo aproximado de 12 horas.
6. Tras secarlo el catalizador se molió y se almaceno bajo las siglas SC (Sin Calcinar) para su posterior tratamiento bien de preparación o bien de caracterización.

Prueba de solubilidad a pH 10 y 12

A mayores, se realizó un estudio para observar la solubilidad de los metales al pH objetivo de la síntesis, pH 10, y a uno superior, pH 12, además de la variación del pH con respecto a la adición de sosa con el fin de realizar una gráfica que represente dichas variables.

Este ensayo se realizó mediante la adición de una mezcla de metales como la utilizada en las síntesis de coprecipitación de los tres metales, pero sin haber añadido el soporte de sepiolita. Esto se realizó dos veces, una de ellas llevándolo hasta pH 10, al igual que con las síntesis originales, y otra que se llevó hasta pH 12 mediante el mismo proceso, pero en esta ocasión anotando el pH en lapsos de tiempo de 30 segundos o un minuto en función de la velocidad de variación del pH, lo cual por la configuración de la bomba perfusora supone unos intervalos de 0,5 y 1 ml respectivamente.

Por último, en la prueba a pH 10 la mezcla entera se filtró y se analizaron las aguas madre mediante ICP. Con el ensayo de pH 12 se extrajo una muestra de 100 ml cuando la mezcla se encontraba a dicho pH. Para concluir, se llevó la mezcla de la cual se había extraído ya una muestra hasta pH 13 filtrándola al alcanzar dicho valor. Tras el filtrado se observaron solidos suspendidos en las aguas madre. Por ello, dichas aguas madre ya no se analizaron por ICP.

Impregnación

Para los catalizadores a los cuales se les agregó alguno de los metales por impregnación hubo dos alternativas. Por un lado, se probó la impregnación de los metales sobre el catalizador base sintetizado sin haber sido calcinado. Por otro lado, se realizó también la impregnación en catalizadores base ya calcinados, lo cual supuso la necesidad de llevar a cabo una nueva calcinación tras la impregnación para eliminar los nitratos agregados con los nuevos metales y conseguir que estos estuvieran presentes en forma de óxidos metálicos.

De cualquier manera, en todos los casos se procedió de la misma manera:

1. Primero se midió el volumen de poro del catalizador a impregnar con agua Milli-Q, obteniendo un valor en ml/g.
2. Debido a que el catalizador se encontraba aun en un proceso intermedio fue necesario calcular un factor de corrección para que las composiciones finales fueran las deseadas. Para ello se calculó el porcentaje de pérdida de masa en la calcinación, lo cual permitió calcular la cantidad de masa extra que había antes de la calcinación, este dato se debía tener en cuenta a la hora de impregnar.
A mayores se debió calcular la cantidad de masa adicional presente en forma de óxidos tras la calcinación. Con todo ello se calculó el porcentaje real que había de sepiolita en el catalizador a impregnar.
Una vez obtenido dicho porcentaje se calculó el peso necesario de catalizador para impregnar la cantidad deseada de soporte.
3. Tras estos cálculos se calculó la cantidad de agua aportada por la sal metálica precursora, dado que estas, tal y como se puede ver en la Tabla 4, eran nitratos hexahidratados. Con este dato y el volumen de poro se tenía finalmente la cantidad de agua exacta en la cual se debía disolver la sal.
4. Dicha disolución fue añadida poco a poco con una pipeta de plástico y removiendo con espátula a la cantidad pesada de catalizador base hasta que se hubo añadido todo, momento en el cual se obtuvo una mezcla homogénea y ligeramente fluida, pero sin exceso de humedad externa a dicha mezcla.
5. Tras este proceso se dejaron secar los catalizadores en estufa a 100 grados durante un tiempo aproximado de 12 horas.
6. Una vez seca la mezcla se molió y se almacenó con la correspondiente denominación SC (Sin Calcinar) para proceder a su caracterización y calcinado más adelante.

Calcinación

El siguiente paso en la preparación del catalizador fue la calcinación de este en una mufla con curva de calcinación mostrada en la Figura 7, tras esta calcinación el catalizador se pasa a etiquetar con la sigla C (Calcinado).

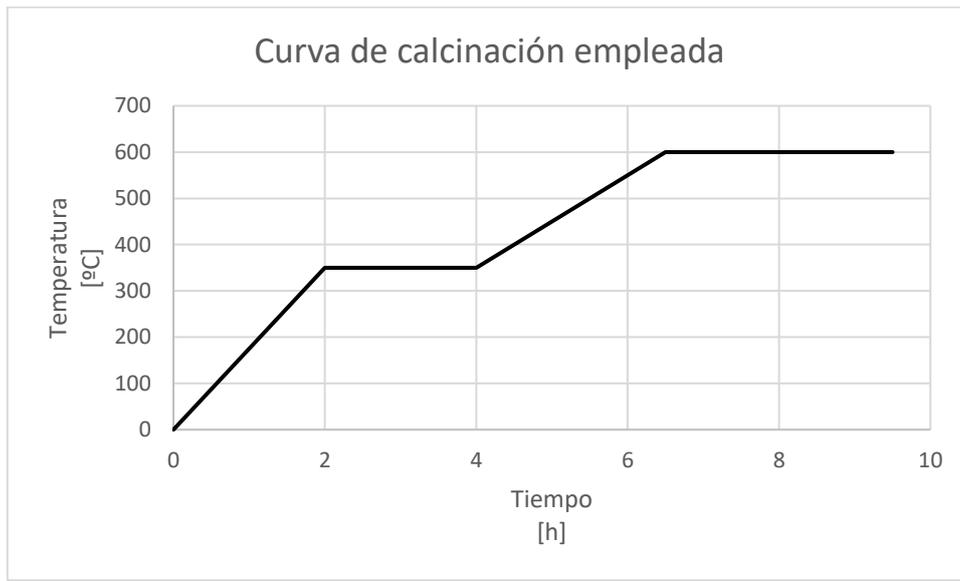


Figura 7. Curva de temperatura respecto al tiempo utilizada para la calcinación de los catalizadores.

Esta calcinación tiene como objetivos por un lado eliminar el agua presente pese al paso por la estufa, mediante una etapa a 350 °C y por otro descomponer las sales precursoras eliminando los nitratos y obteniendo los correspondientes óxidos de los metales. (Co_3O_4 , La_2O_3 , CeO_2).

Estos catalizadores oxidados deben ser reducidos posteriormente para su utilización. En este caso este proceso se llevó a cabo en el interior del propio reactor en un proceso de reducción previo a cada una de las reacciones realizadas.

Como se ha indicado anteriormente este proceso fue siempre el mismo salvo por dos únicos catalizadores en los que al ser impregnados tras la calcinación del producto de síntesis ya calcinado presentan la sepiolita, el Co y, en uno de los casos, el La calcinados todos ellos dos veces, hecho que como se podrá ver más adelante tendrá cierta repercusión en las características del catalizador final.

Formación de pastillas y tamizado

Para su posterior uso en las reacciones, los catalizadores debieron pasar por un proceso de formación de pastillas y tamizado de forma que todas las partículas obtenidas tuvieran un tamaño de 0,2-0,4 mm.

Para ello se procederá de la siguiente manera:

1. Montaje del troquel.
2. Colocar el catalizador en el interior del troquel e introducir el pistón.
3. Posicionar el troquel en la prensa, fijar 4 bar de presión y esperar durante un minuto aproximadamente.
4. Retirar el troquel de la máquina y extraer la pastilla que se ha formado.
5. Moler la pastilla e ir haciendo pasar el catalizador por los tamices de 0,4 y 0,2 mm montados uno sobre otro.
7. Recoger el catalizador que retenido en el tamiz de 0,2 mm.
8. Repetir los pasos del 2 al 6 hasta conseguir la cantidad necesaria.

En la Figura 8 y la Figura 9 se pueden observar las piezas del troquel y los tamices utilizados, respectivamente.



Figura 8. Sistema de troquel utilizado para el empastillado.



Figura 9. Mortero y tamices utilizados en el procedimiento de tamizado.

Lista de catalizadores final.

Teniendo en cuenta todo lo anteriormente indicado finalmente se obtuvieron 11 catalizadores distintos bien en su composición objetivo teórica o bien en su método de obtención. A continuación, se encuentra una lista con todos ellos y una breve descripción de su proceso de síntesis:

- Ce-La-Co-Sep
Catalizador de Co 15 %, La 5 % y Ce 3 % sobre sepiolita. Todos los metales añadidos al soporte mediante el método de coprecipitación.
- Co-Sep
Catalizador de Co 16,3 % sobre sepiolita. El Co en esta ocasión es añadido con el método de coprecipitación.
Con respecto a la cantidad teórica de Co, debido a que este catalizador se sintetiza con el objetivo de impregnarlo posteriormente con La y Ce para llegar a la composición de 15-5-3 % la cantidad neta de Co es la misma que en el resto de los catalizadores, pero su cantidad proporcional es mayor debido a que faltan por añadir otros componentes.

- **La*-Co-Sep**
Catalizador de Cob 15,87 % y La 2.65 % sobre sepiolita. Ambos metales agregados al soporte por coprecipitación.
Con respecto a la cantidad teórica de Co y La, como ocurría en Co-Sep esta se ve aumentado por la ausencia del tercer metal que compondrá la composición final.
- **Ce-La/Co-Sep**
Catalizador de Co 15 %, La 5 % y Ce 3 % sobre sepiolita. En esta ocasión la base es catalizador de Co coprecipitado sobre sepiolita sin calcinar, el Co-Sep, al que se le han impregnado el La y el Ce, calcinando todo a la vez tras la impregnación.
- **Ce/La*-Co-Sep**
Catalizador de Co 15,38 %, La 2,57 % y Ce 3,08 % sobre sepiolita. En esta ocasión la base es catalizador de Co y La coprecipitado sobre sepiolita sin calcinar, el La*-Co-Sep, al que se le ha impregnado el Ce, calcinando todo a la vez tras la impregnación.
- **Ce-La/Co-Sep****
Catalizador de Co 15 %, La 5 % y Ce 3 % sobre sepiolita. Este catalizador es al igual que el Ce-La/Co-Sep una impregnación de la base Co-Sep de Co sobre sepiolita con La y Ce. La diferencia en esta ocasión es que la impregnación ha sido realizada sobre la base ya calcinada debiéndose volver a calcinar el catalizador tras la impregnación para oxidar los aditivos y eliminar los correspondientes nitratos.
- **Ce/La*-Co-Sep****
Catalizador de Co 15,38 %, La 2,57 % y Ce 3,08 % sobre sepiolita. Como ocurría con el Ce-La/Co-Sep**, en esta ocasión se impregnó el Ce sobre la base La*-Co-Sep ya calcinada debiendo volver a calcinar el catalizador tras dicha impregnación.
- **Ce-Co-Sep**
Catalizador de Co 15,78 % y Ce 3.16 % sobre sepiolita. Ambos añadidos mediante coprecipitación.
El igual que pasaba anteriormente, este catalizador fue sintetizado con la intención de impregnarle La posteriormente, por ello la cantidad teórica proporcional de Co y Ce es superior a la inicialmente buscada.
- **La-Co-Sep**
Catalizador de Co 15,46 % y La 5,15 % sobre sepiolita. Ambos metales agregados al soporte por coprecipitación.
En esta ocasión se sintetizó el catalizador con las cantidades completas de La y Co por coprecipitación. Además, como ocurre en otros materiales al ser también un predecesor las cantidades proporcionales están alteradas con respecto a lo deseado.
- **La/Ce-Co-Sep**
Catalizador de Co 15 %, La 5 % y Ce 3 % sobre sepiolita. En esta ocasión la base es catalizador de Co y Ce coprecipitado sobre sepiolita sin calcinar, el Ce-Co-Sep, al que se le impregnó el La, calcinando todo a la vez tras la impregnación.

- Ce/La-Co-Sep

Catalizador de Co 15 %, La 5 % y Ce 3 % sobre sepiolita. En esta ocasión la base es catalizador de Co y La coprecipitado sobre sepiolita sin calcinar, el La-Co-Sep, al que se le ha impregnado el Ce, calcinando todo a la vez tras la impregnación.

A modo de resumen podemos juntarlo todo tal y como se ve en la Tabla 5.

Tabla 5. Listado de catalizadores con sus porcentajes teóricos calculados y el método de adición de cada aditivo.

Nomenclatura	Co	La		Ce	
	% Teórico	% Teórico	Método	% Teórico	Método
Ce-La-Co-Sep	15	5	Coprec	3	Coprec
Co-Sep	16,30	0	-	0	-
La*-Co-Sep	15,87	2,65	Coprec	0	-
Ce-La/Co-Sep	15	5	Impreg	3	Impreg
Ce/La*-Co-Sep	15,38	2,57	Coprec	3,08	Impreg
Ce-La/Co-Sep**	15	5	Impreg	3	Impreg
Ce/La*-Co-Sep**	15,38	2,57	Coprec	3,08	Impreg
Ce-Co-Sep	15,78	0	-	3,16	Coprec
La-Co-Sep	15,46	5,15	Coprec	0	-
La/Ce-Co-Sep	15	5	Impreg	3	Coprec
Ce/La-Co-Sep	15	5	Coprec	3	Impreg

En la Tabla 5 los catalizadores con La* son aquellos con la mitad de La que el resto y aquellos con Sep** son los que fueron calcinados antes de la impregnación y por ello presentan esa base calcinada en dos ocasiones.

2.3. Reacción ESR.

En el presente trabajo se han llevado a cabo tres tipos distintos de reacciones de reformado de etanol con vapor de agua, todas ellas en el mismo reactor, pero bajo distintas condiciones de flujo y temperatura.

2.3.1. Equipo de reacción.

El reactor utilizado para dichos experimentos, del cual se puede ver una fotografía abierto y desmontado en la Figura 10, una fotografía cerrado en la Figura 11 y un plano descriptivo en la Figura 12, es un reactor continuo de lecho catalítico fijo con alimentación superior y controlado por un termopar y un horno cerámico gracias al cual se ha trabajado con temperaturas de entre 400 y 600 °C, todo ello a presión atmosférica.



Figura 10. Reactor ESR desmontado.



Figura 11. Reactor ESR cerrado y listo para la reacción.

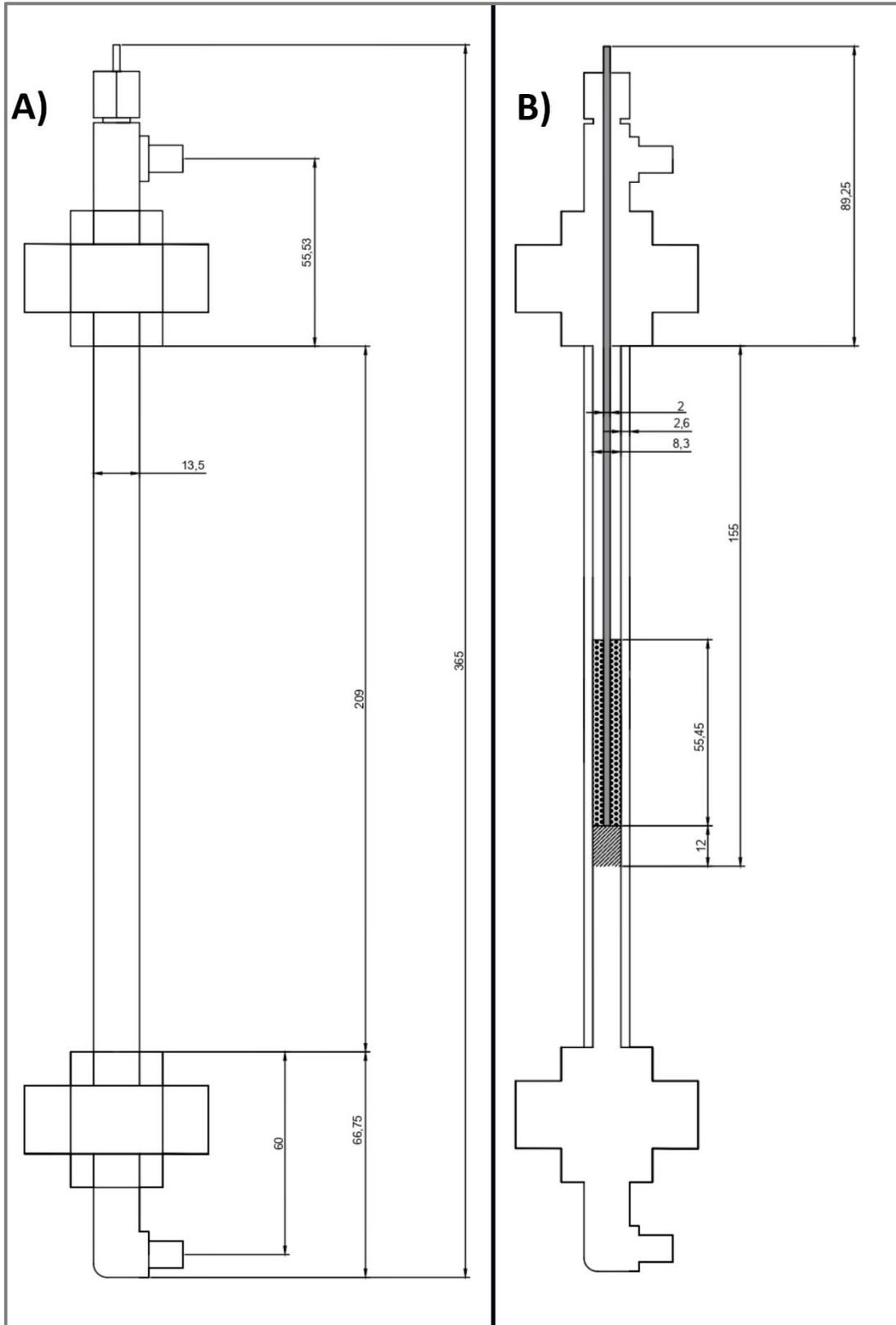


Figura 12. A) Vista exterior lateral del reactor ESR utilizado. B) Corte al medio lateral del reactor ESR utilizado con lleno con lana de cuarzo y lecho catalítico.

Este reactor va montado en un equipo cuyo diagrama se puede ver en la Figura 13 y tiene conectada su salida directamente a un equipo de cromatografía de gases Varian 3800-GC cuyo funcionamiento se explica más adelante.

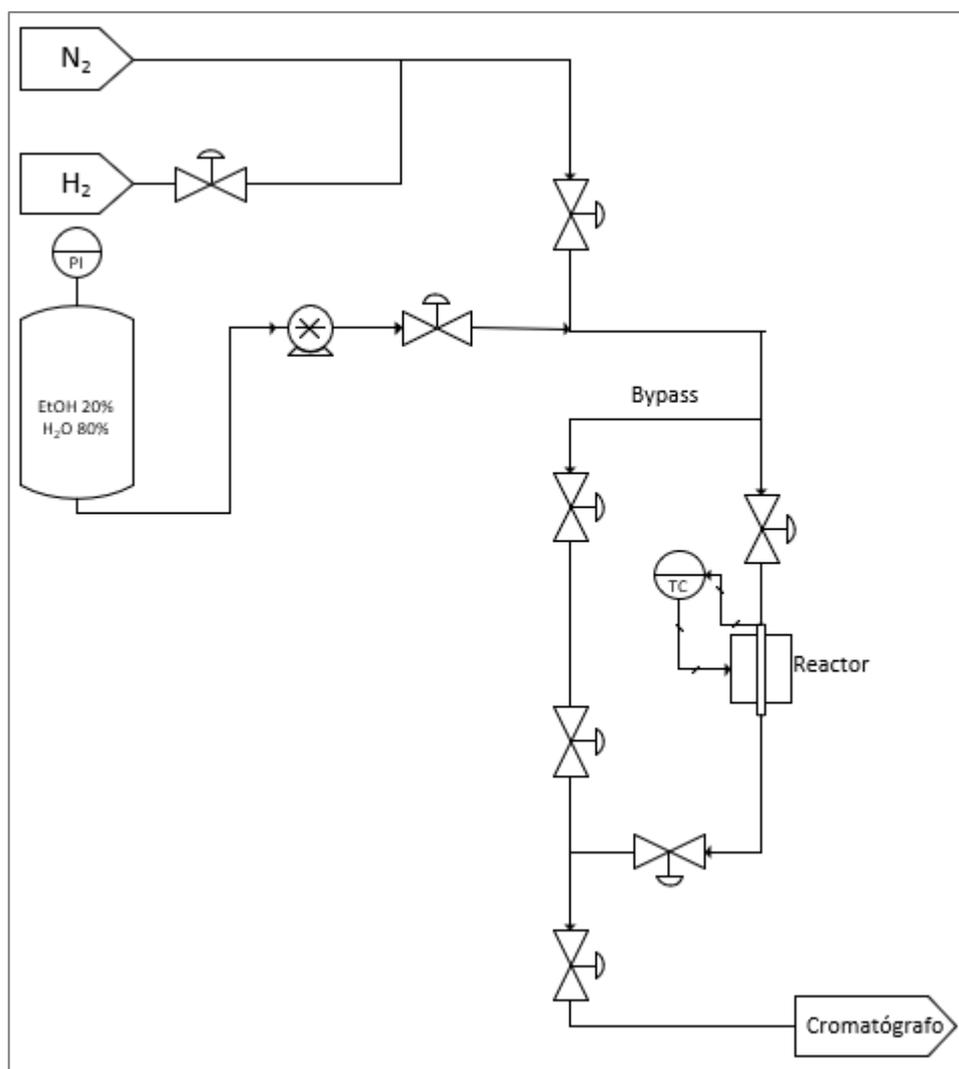


Figura 13. Diagrama de equipos e instrumentos del reactor ESR.

Hablando de la carga de catalizador introducida en el reactor, en los tres tipos de reacción se ha introducido siempre la cantidad de 0,25 gramos de catalizador diluido con carburo de silicio hasta completar un volumen de 3 ml, esto supone una dilución en volumen de 1/6 aproximadamente. La carga del reactor requería de la introducción previa de un lecho de lana de cuarzo de unos 3 cm de altura sobre el cual se depositaba la mezcla de catalizador y carburo de silicio

Software controlador

El equipo de reacción cuenta con un software de control que controla tanto la entrada de gases H_2 y N_2 , como la de etanol. Además, también controla la temperatura del horno que rodea al reactor. Como se puede ver en la Figura 14 y la Figura 15, el sistema de control permite ajustar el funcionamiento del reactor con multitud de calentadores y controladores y programar la reacción a lo largo del tiempo para que esta funcione de forma autónoma en lo que a cambios de temperatura se refiere.

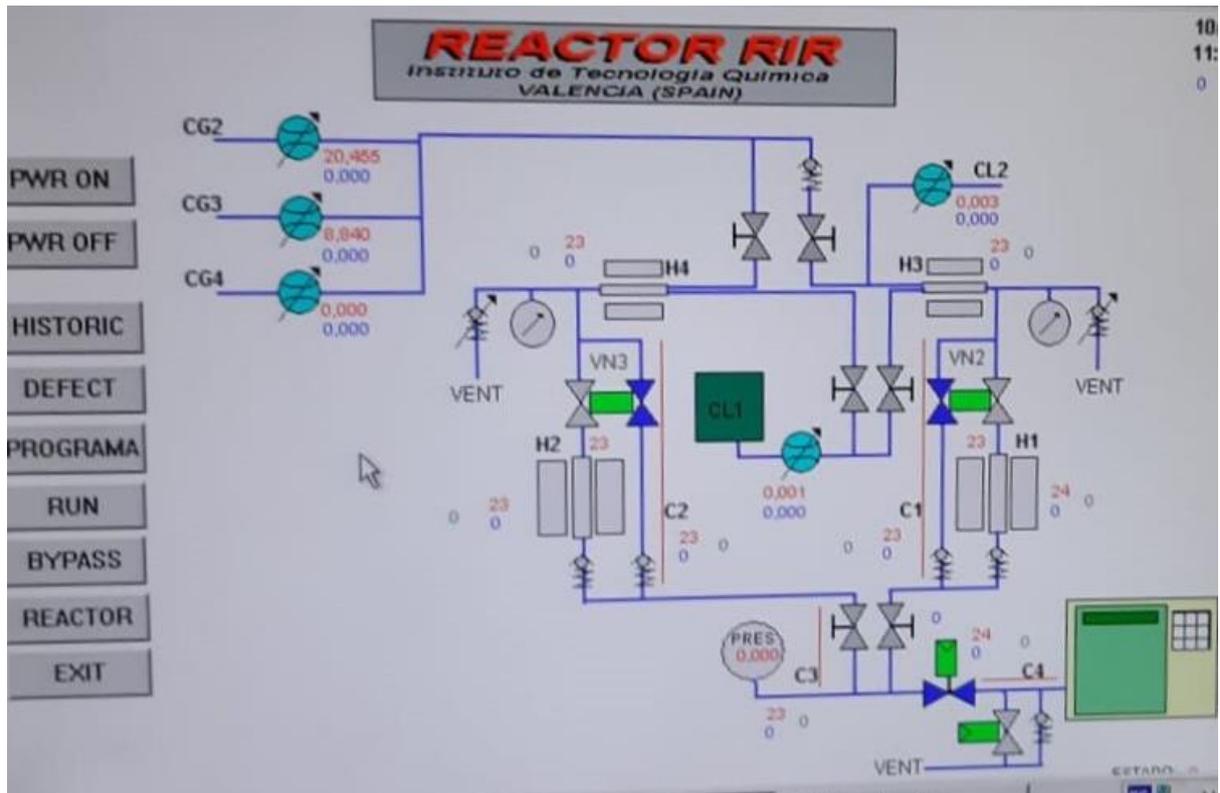


Figura 14. Software controlador del reactor.

MODF

REACTOR RIR
Instituto de Tecnología Química
VALENCIA (SPAIN)

PROGRAMA del REACTOR:

ETAPA	TIEMPO min.	CONFIG 0-BYPA 1-REAC	GAS1 H2S ml/min	GAS2 H2 ml/min	GAS3 N2 ml/min	GAS4 AIRE ml/min	LIQ1 uL/min	PRES Bar	TH1 °C	TH2 °C	TH3 °C	TH4 °C		
1	240	0	0	0	0	100	0	0	600	0	170	170	0	0
2	425	0	0	120	0	0	0	0	400	0	170	170	0	0
3	295	0	0	120	0	0	0	0	500	0	170	170	0	0
4	295	0	0	120	0	0	0	0	500	0	170	170	0	0
5	200	0	0	120	0	0	0	0	400	0	170	170	0	0
6	500	0	0	50	0	0	0	0	50	0	170	170	0	0
7	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0
8	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0
9	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0

Figura 15. Ventana de programación de la reacción en el software controlador.

Cromatografía de gases

La salida del reactor está conectada directamente a la entrada de un cromatógrafo de gases lo que hace posible conocer la composición de la corriente de salida durante todo el proceso de reacción con intervalos de una hora entre cada uno de los pinchazos.

La cromatografía de gases (GC) es una técnica que se basa en volatilizar la muestra a analizar e inyectarla en una columna cromatográfica. La fase móvil (gas inerte) tiene como única función transportar la muestra a través de la columna, es decir, no interacciona con las moléculas del analito, a diferencia de la mayoría del resto de cromatografías. Los diferentes compuestos se van separando según su volatilidad (punto de ebullición y peso molecular) y su afinidad por la fase estacionaria (Universidad de Alicante n.d.).

Para este análisis, el cromatógrafo utilizado, un *Varian 3800-GC*, cuenta con un detector FID (ionización de llama) y un detector TCD (conductividad térmica).

El detector FID se basa en la pirolisis que sufren la mayoría de los compuestos orgánicos a la temperatura de una llama de hidrógeno/aire, produciendo iones y electrones que conducen la electricidad a través de la llama. Por ello, aplicando una diferencia de potencial entre el extremo del quemador y un electrodo colector que se sitúa encima de la llama se mide la corriente que es directamente proporcional a la cantidad de compuesto pirolizado y a la conductividad específica de los iones producidos. De esta manera, comparando la señal producida con la producida por patrones de cada uno de los compuestos que se espera obtener, ya sean productos o subproductos, se puede saber la cantidad de cada una de las especies inyectadas.

En este caso, con el detector FID se medirán compuestos como metano (CH_4), etileno (C_2H_4), propileno (C_3H_6), acetaldehído ($\text{C}_2\text{H}_4\text{O}$), etanol ($\text{C}_2\text{H}_6\text{O}$), acetona ($\text{C}_3\text{H}_6\text{O}$) y ácido acético ($\text{C}_2\text{H}_4\text{O}_2$).

Por otra parte, el detector TCD se basa en los cambios de la conductividad térmica de la corriente de gas causados por la presencia de las moléculas de la muestra. El sensor consiste en un elemento calentado eléctricamente cuya temperatura, a una potencia eléctrica constante, depende de la conductividad térmica del gas. La resistencia de dicho elemento da una medida de la conductividad térmica del gas en cuestión.

En este caso, con el detector TCD se medirán compuestos como hidrógeno (H_2), monóxido de carbono (CO) y dióxido de carbono (CO_2).

Con los resultados de los gases medidos por estos dos detectores se podrá determinar el rendimiento de la reacción y el grado de impurezas que tiene la corriente de salida.

2.3.2. Proceso de reacción.

Cuando todo el sistema estuvo montado y se hubieron realizado todas las comprobaciones de seguridad empezó el proceso de reacción que constó por lo general de tres etapas distintas:

1ª etapa: Reducción

Antes de iniciar la reacción es necesario reducir el catalizador, pues los metales presentes están en forma de óxidos. Por esa razón fue necesaria una reducción y de esa manera transformar el Co_3O_4 en Co. La reducción se lleva a cabo haciendo pasar una corriente de hidrógeno (H_2) de 100 ml/min por el reactor a una temperatura de 600 °C, durante 4 horas.

2ª etapa: Bypass

En la etapa de Bypass se hizo pasar la corriente de alimentación (20 % etanol, 80 % agua) directamente al cromatógrafo de gases. De esta forma se pudo determinar la composición de la alimentación en las condiciones que tendría a la entrada del reactor durante la etapa de reacción y utilizar esta composición como punto de referencia para calcular los resultados de la reacción.

3ª etapa: Reacción

Mediante un cambio en las válvulas de apertura y cierre se empieza a hacer pasar el etanol por el reactor para llevar a cabo la reacción realizando un pinchazo al cromatógrafo cada hora.

Durante la etapa de reacción es cuando se realizaron las modificaciones necesarias para llevar a cabo reacciones con diferentes condiciones de flujo, tiempo y temperatura. Estos tipos de condiciones fueron:

WHSV 0,76 h⁻¹

Esta reacción tiene por condiciones: relación molar $\text{H}_2\text{O}/\text{C}$ de 6,5, WHSV 0,76 h⁻¹, y un rango de temperaturas entre 400 y 600 °C.

El esquema de temperatura de estas reacciones es el mostrado en la Figura 16.

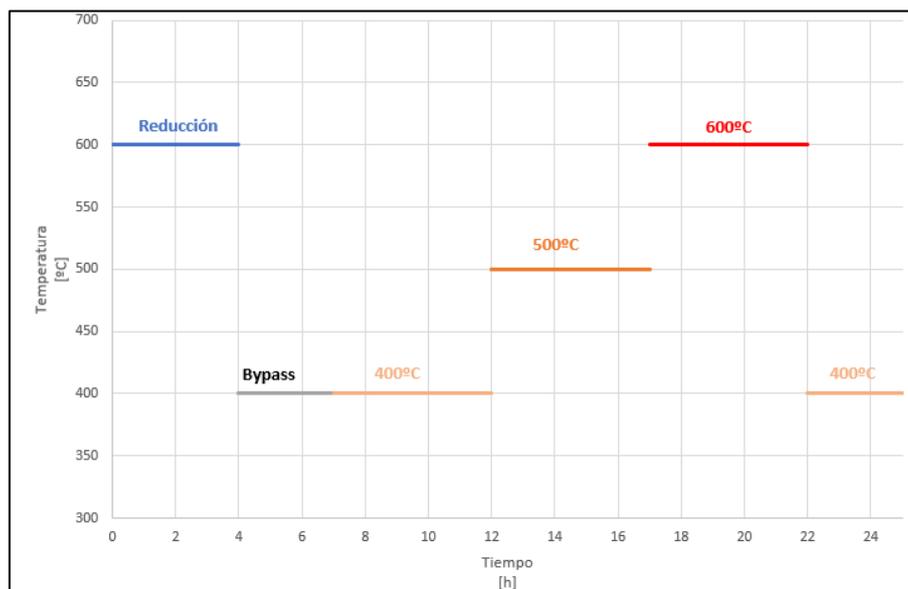


Figura 16. Esquema de temperatura frente al tiempo de la reacción ESR con WHSV 0,76h⁻¹.

WHSV 1,51 h⁻¹ y 3,03 h⁻¹

En estas reacciones se realizó la reacción primero durante 5 horas con el doble de flujo, 0,04 ml/min, y luego durante otras 7 horas con cuatro veces el flujo de las anteriores reacciones, 0,08 ml/min, todo ello a 400 °C. Para esta reacción concreta se realizaron 2 etapas de bypass, una anterior a la reacción con un flujo de 0,04 ml/min y una posterior con 0,08 ml/min tal y como se puede ver en la Figura 17.

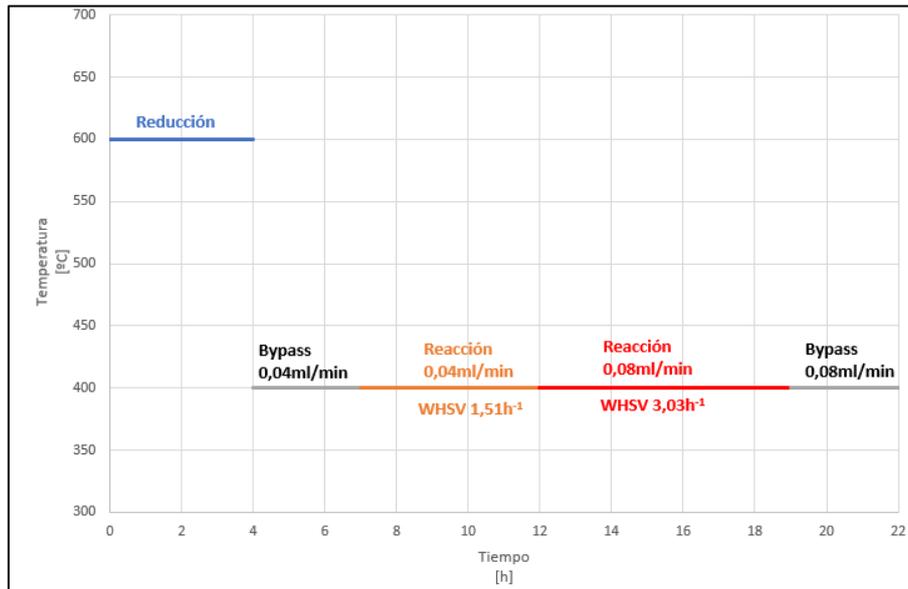


Figura 17. Esquema de temperatura frente al tiempo de la reacción ESR con WHSV 1,51h⁻¹ y 3,03h⁻¹.

Reacciones con alto flujo, WHSV 3,03 h⁻¹.

Por último, se decidió realizar el estudio de las reacciones desde un principio con un flujo de 0,08 ml/min, es decir, un WHSV de 3,03 h⁻¹ a 400 °C.

De esta forma, el esquema de esta reacción será el que se observa en la Figura 18.

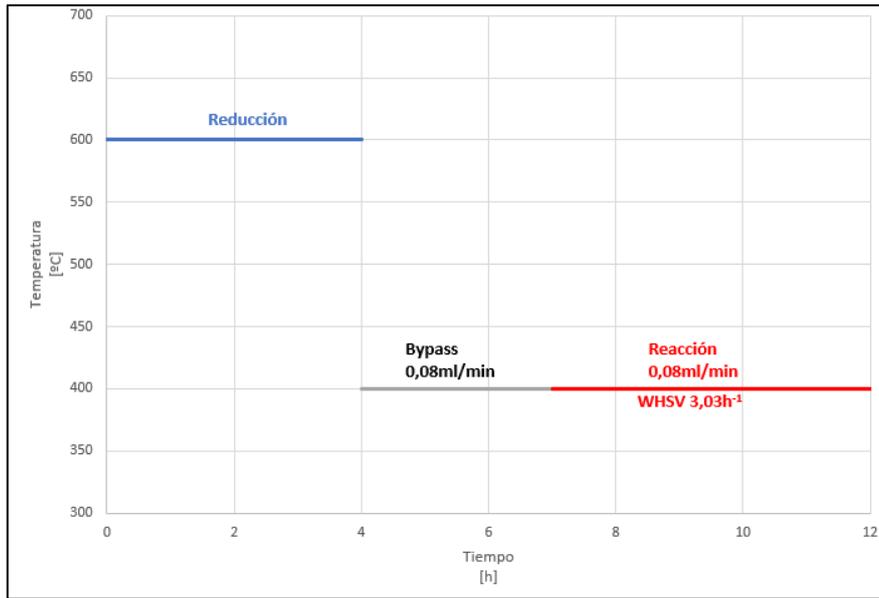


Figura 18. Esquema de temperatura frente al tiempo de la reacción ESR con $WHSV\ 3,03h^{-1}$.

2.4. Caracterización.

Difracción de rayos X (DRX)

La técnica de Difracción de Rayos X (DRX) es una técnica no destructiva fundamental en la caracterización de materiales. Utilizando la difracción se puede obtener información del estado físico de las muestras, tamaño de cristal, parámetros de red, grado de perfección cristalina, y espaciado interplanar, entre otros.

La DRX se fundamenta en la interferencia constructiva que ocurre cuando los Rayos X son difractados por un material sólido cristalino. En condiciones de ordenamiento y periodicidad, existe un dominio coherente de difracción (rango en el cual aparece el ordenamiento periódico), en el que el sólido cristalino se comporta como una rejilla y los átomos ubicados en los planos de reflexión (hkl), separados por una distancia interplanar constante d_{hkl} , actúan como centros dispersores.

Cuando el cristal es irradiado con haz monocromático de Rayos X, de longitud de onda (λ) próxima al espaciado interplanar, se produce un patrón de interferencia constructiva exclusivo de determinadas direcciones de reflexión (θ_{hkl}), resultado que se registra como un difractograma de intensidad (I) frente al ángulo de reflexión (θ_{hkl}). Esta condición de interferencia constructiva y consecuente obtención de difracción es la denominada Ley de Bragg (Ramírez Fernández 2016) (Cristalografía. Dispersión y difracción. Ley de Bragg n.d.) :

$$n\lambda = 2d_{hkl}\text{Sen}(\theta_{hkl})$$

Siendo λ la longitud de onda del haz, θ_{hkl} el ángulo de incidencia, n el orden de difracción y d_{hkl} la distancia interplanar del cristal.

Una representación gráfica de este fenómeno se puede ver en la Figura 19.

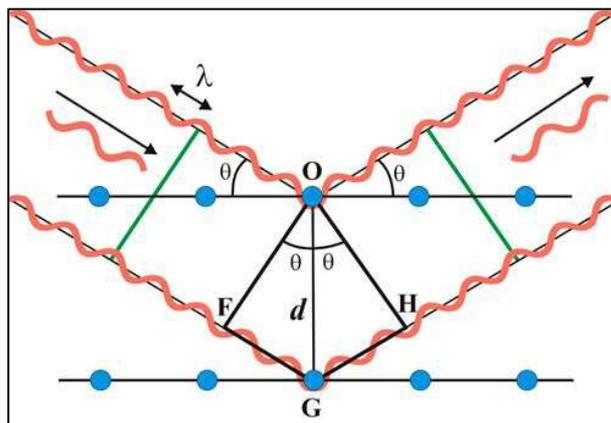


Figura 19. Representación de la ley de Bragg.

Con toda esta base teórica, la técnica experimental consiste pues en hacer incidir un haz de rayos X sobre la muestra en polvo variando el ángulo de incidencia, θ , detectando los rayos difractados. De esta manera se puede registrar un difractograma que represente la intensidad de los rayos X

difractados en función de 2θ , que es la suma del ángulo de incidencia y el de difracción. En este difractograma se observarán picos que serán característicos de la estructura del material.

En este trabajo la técnica de DRX se ha utilizado para analizar las fases cristalinas del soporte de sepiolita, así como de los diferentes metales tanto en su forma inicial de hidróxidos, en su forma calcinada de óxidos y en su forma metálica reducida. Los patrones XRD se han obtenido a temperatura ambiente utilizando un difractómetro Panalytical CubiX con radiación $\text{CuK}\alpha$. La identificación de las fases cristalinas se ha llevado a cabo mediante el software X'Pert HighScore Plus.

Cabe destacar que debido por un lado a la baja concentración y por otro a la baja sensibilidad que presenta esta técnica ante el La y el Ce, el Co ha sido el principal objeto de estudio de esta técnica.

Además de esto, también se ha estudiado el tamaño de partícula para los catalizadores reducidos y usados mediante la utilización de la ecuación de Scherrer, que determinó que la anchura de la línea del pico de difracción varía inversamente con el tamaño de partícula de la muestra, según la siguiente ecuación (Cullity and Stock 2001):

$$\beta = \frac{K\lambda}{L\cos(\theta)}$$

donde λ es la longitud de onda, θ es el ángulo de Bragg, L es el tamaño aparente de la partícula, β es la anchura a media altura del pico (en radianes) y K es la constante de Scherrer, que depende de la forma del cristalito y del método utilizado para calcular el tamaño.

Plasma de acoplamiento inductivo (ICP)

Esta es una técnica de análisis multielemental capaz de determinar y cuantificar la mayoría de los elementos de la tabla periódica, a excepción de C, N, O, H, F, gases nobles, algunas tierras raras y otros elementos poco frecuentes, en concentraciones que van desde % hasta ppb ($\mu\text{g/L}$).

Las muestras son introducidas en forma líquida, transformadas mediante un nebulizador en un aerosol y excitadas mediante un plasma de argón. Las emisiones de los átomos excitados se recogen mediante un sistema óptico basado en un policromador combinado con detectores de carga acoplada, también conocidos como CCD (charge-coupled device), obteniendo espectros de emisión para las líneas seleccionadas en cada elemento.

La espectroscopia de emisión atómica es una técnica versátil, que permite el análisis de una amplia gama de muestras como por ejemplo catalizadores, alimentos, aguas, muestras geológicas, biológicas, clínicas.

Para poder llevar a cabo la transformación de la muestra en especie medible (forma líquida), se puede aplicar la digestión por vía húmeda mediante disolución ácida (microondas) o la mineralización por vía seca mediante fusión alcalina (Instituto de Catálisis y Petroleoquímica (CSIC) n.d.).

Como se ha explicado anteriormente, en este proyecto se han sintetizado catalizadores de CoLaCe soportados sobre sepiolita natural. Los porcentajes en masa teóricos aproximados de los metales en los catalizadores sintetizados son los siguientes en todos los casos estudiados: Co (15 %), La (5 %) y Ce (3 %) y para su análisis se ha utilizado un equipo Varian 715-ES.

Para todos los catalizadores se ha intentado obtener la medida cuantitativa de la cantidad de metales tanto en los catalizadores ya calcinados como en los previos a la calcinación. Además, se analizaron las aguas madre obtenidas tras el proceso de síntesis por coprecipitación para comprobar la ausencia de metales en estas.

Primero de todo hay que resaltar que no fue posible medir las muestras calcinadas debido a que estas no se pudieron disgregar en ningún caso ni con la utilización de la digestión ácida con una mezcla de HF:HNO₃:HCl en proporciones 1:1:3. Esto por tanto imposibilitó su medida e hizo que se optase por confirmar la presencia de metales mediante la medida de las muestras sin calcinar.

Tras esta decisión se observaron los resultados de las muestras sin calcinar viendo por un lado que para el Co se arrojaban resultados acordes a lo esperado, pero tanto el La como el Ce mostraban resultados muy inferiores.

Tras un estudio de las posibles razones de este fenómeno, sobre el cual se hablará en el apartado de resultados, se optó finalmente por utilizar esta técnica únicamente como técnica para confirmar la presencia del Co en el catalizador además de la ausencia de los tres metales en las aguas madre. Como alternativa a esta técnica para la medida del La y el Ce se optó por la espectroscopía de fluorescencia de rayos X, de la cual se habla a continuación.

Espectroscopía de fluorescencia de rayos X (FRX)

La técnica de Fluorescencia de Rayos X se basa en el estudio de las emisiones de fluorescencia generadas después de la excitación de una muestra mediante una fuente de rayos X. La radiación incide sobre la muestra excitando los átomos presentes en la misma, que emiten a su vez radiación característica denominada fluorescencia de rayos X. Esta radiación, convenientemente colimada, incide sobre un cristal analizador (con espaciado interatómico d) que la difracta en un ángulo (θ) dependiente de su longitud de onda (λ) por la anteriormente ya citada ley de Bragg. Un detector que puede moverse sobre un determinado rango de dicho ángulo mide el valor de la intensidad de radiación en un ángulo determinado y por tanto para una longitud de onda específica, que es función lineal de la concentración del elemento en la muestra que produce tal radiación de fluorescencia (Laboratorio de técnicas instrumentales UVA n.d.).

Para esta técnica se necesitó realizar patrones lineales para los materiales con Co, La y Ce previamente y tal y como ocurría con la técnica ICP los resultados para las muestras calcinadas han sido obviados debido a la baja linealidad presentada por la recta de calibrado de los patrones. Por ello, mediante esta técnica se han cuantificado los catalizadores también sin calcinar.

Área superficial

La medida del área superficial de un sólido, expresado generalmente como metros cuadrados de superficie por gramo de sólido (m^2/g) es una de las características físicas más importantes en un catalizador. En este caso, esta propiedad se ha caracterizado mediante la técnica BET. Esta técnica, que recibe su nombre de las siglas de sus inventores, Brunauer, Emmett y Teller, permite determinar la superficie de un sólido basándose en la adsorción de un gas inerte, generalmente N_2 , a baja temperatura (Caracterización y Análisis de Superficies n.d.).

Mediante las mediciones volumétricas de adsorción/desorción de nitrógeno a 77 K, se obtienen las isothermas de adsorción/desorción, es decir, las curvas V_{ads} frente a P/P_0 con ($0 < P/P_0 < 1$), mientras que, si también se mide la desorción, se pueden observar ciclos de histéresis, que dan información sobre la naturaleza de la porosidad. Así, las diversas formas de las isothermas proporcionan información también sobre la fuerza de adsorción y la porosidad.

La ecuación del método BET es la siguiente:

$$P/[V_{\text{ads}}(P_0 - P)] = \frac{1}{V_m C} + (C - 1)P/V_m C P_0$$

donde P es la presión de nitrógeno inferior a la presión de saturación P_0 , y la constante C se puede obtener a partir de las constantes de velocidad de adsorción y desorción. A partir de esta ecuación, se puede calcular el volumen teórico de una capa monomolecular adsorbida (V_m).

Suponiendo el área de la molécula de nitrógeno $\sigma = 16,2 \text{ \AA}^2$, el área superficial del sólido, generalmente normalizada a la masa unitaria del adsorbente que está en m^2/g , se obtiene entonces de la cantidad de nitrógeno adsorbido (Busca 2014).

Raman

La espectroscopía Raman ha resultado una técnica muy adecuada para caracterizar materiales basados en carbono, pues es muy sensible a enlaces covalentes altamente simétricos con momento dipolar pequeño. Los enlaces C-C que componen los alótopos de carbono encajan perfectamente en este criterio, y es por eso que la espectroscopía Raman es capaz de proporcionar una gran cantidad de información sobre sus estructuras.

Esto provoca que, aunque hablemos de materiales que estén compuestos totalmente por átomos de carbono, la orientación de sus enlaces es diferente en cada uno; es por ello que para caracterizar su estructura molecular se requiere una técnica que sea sensible a los cambios de orientación de los enlaces C-C (Hodkiewicz n.d.).

Por esto mismo, esta técnica es utilizada también en caracterización de catalizadores usados para caracterizar el tipo de coque formado pudiéndose distinguir en este caso entre nanotubos de carbono o carbón con estructura amorfa, que es el objetivo de su utilización en este proyecto.

Análisis termogravimétrico

En un análisis termogravimétrico (TGA) se registra la variación de la masa de una muestra en función de la temperatura o el tiempo a medida que aumenta la temperatura de esta (generalmente linealmente con el tiempo), todo ello en una atmósfera controlada. A esta gráfica de masa o porcentaje de masa en función del tiempo se le denomina termograma o curva de descomposición térmica (Skoog, Holler, and Crouch n.d.).

En este caso, los análisis termogravimétricos nos permiten determinar los cambios de la masa del catalizador en función de la temperatura con el fin de poder elegir unas adecuadas condiciones de calcinación y reacción.

Los análisis termogravimétricos se han realizado en equipos Mettler Toledo TGA/SDTA 851 bajo un flujo de aire ($10 \text{ cm}^3/\text{min}$) y calentando a $10 \text{ °C}/\text{min}$ desde temperatura ambiente hasta 900 °C .

Reducción a temperatura programada (TPR)

La reducción a temperatura programada (TPR) es una técnica útil para la caracterización de catalizadores de óxido metálico. Durante un experimento de TPR, el catalizador bajo investigación, en estado calcinado, se coloca en un reactor de lecho fijo y se expone a una mezcla reductora que traspasa continuamente el lecho del catalizador mientras la temperatura se incrementa de forma lineal. La diferencia entre la concentración de entrada y salida de la mezcla de gases se mide en función del tiempo utilizando un detector de conductividad térmica. El perfil TPR resultante contiene información cualitativa sobre el estado de oxidación de las especies reducibles presentes (Chapter 11 Temperature programmed reduction and sulphiding 1993).

Los perfiles de TPR producidos con este método son fundamentales para determinar el uso potencial de un óxido metálico como material catalítico.

La técnica de TPR, permite esclarecer ciertos fenómenos importantes, tales como:

- La interacción del metal-soporte.
- El efecto del pretratamiento sobre la reducibilidad de catalizadores.
- El efecto de aditivos metálicos como promotores de la reducibilidad.

Además de ello, la reducción es un paso imprescindible en la preparación de catalizadores metálicos, por ello, obtener un conocimiento extenso sobre el comportamiento de dicho material en este proceso permite comprender el comportamiento de este en la etapa de reacción.

La reducción a temperatura programada nos permite estudiar fases reducibles cuya concentración puede estar por debajo del límite de detección de difracción de rayos X (DRX).

Análisis elemental.

El análisis elemental es una técnica que proporciona información sobre el contenido total de carbono, hidrógeno, nitrógeno y azufre presente en un amplio abanico de muestras de naturaleza orgánica e inorgánica, tanto sólidas como líquidas.

Este análisis se basa en la combustión en ambiente de oxígeno puro de la muestra a analizar, a una temperatura aproximada de 1000 °C. Con esta combustión se consigue convertir las moléculas orgánicas de la muestra en gases simples (CO_2 , H_2O , N_2 , etc).

Una vez producidos, los gases se separan mediante una columna cromatográfica para ser cuantificados mediante sus diferentes conductividades térmicas 1.

Para este trabajo, el análisis elemental se utilizó para cuantificar la cantidad de coque formado tras la reacción, esta cantidad es directamente proporcional al porcentaje de carbono obtenido en el análisis elemental, pues los catalizadores utilizados son materiales inorgánicos que no presentan átomos de carbono.

TEM

El microscopio electrónico de transmisión (TEM) es un instrumento que aprovecha los fenómenos físico-atómicos que se producen cuando un haz de electrones suficientemente acelerado colisiona con una muestra delgada convenientemente preparada. Cuando los electrones colisionan con la muestra, en función de su grosor y del tipo de átomos que la forman, parte de ellos son dispersados selectivamente, es decir, hay una gradación entre los electrones que la atraviesan directamente y los que son totalmente desviados. Todos ellos son conducidos y modulados por unas lentes para formar una imagen final sobre una CCD que puede tener miles de aumentos con una definición inalcanzable para cualquier otro instrumento. La información que se obtiene es una imagen con distintas intensidades de gris que se corresponden al grado de dispersión de los electrones incidentes (Microscopía electrónica de transmisión : Servicio de Microscopía Electrónica : UPV n.d.).

En este tipo de microscopía la preparación de la muestra es vital, y para el presente proyecto el método elegido fue la dispersión del material en isopropanol utilizando ultrasonidos y la adición de dicha dispersión en pequeñas cantidades sobre rejillas de cobre especiales para ser introducidas en el microscopio.

Para el análisis de las muestras se han utilizado 2 modalidades de TEM, por un lado, la más común, que es el análisis en campo claro, que es el proceso por el cual se han obtenido las fotografías que sirvieron para observar la estructura del material, los efectos de los pasos de pretratamiento y los de la propia reacción.

Este método permite también la observación de la distribución de las partículas metálicas tanto en tamaño como en dispersión, así como observar estructuras como los nanotubos de carbono observados tras la reacción.

En este proceso, se coloca una apertura en el plano focal posterior para seleccionar solo el haz transmitido para formar la imagen. Los haces de dispersión y difracción no están involucrados en la formación de imágenes, con el resultado de que las zonas de difracción aparecen oscuras, mientras que las regiones que no dispersan los electrones parecen más brillantes (Amelinckx and Van Landuyt 2003).

Por otro lado, se han analizado los catalizadores con la técnica STEM, Scanning Transmission Electron Microscopy. Esta técnica permite el análisis de la composición de una muestra mediante escaneo de puntos concretos a elección del usuario o mediante mapeos que dan una idea de cómo se distribuyen los metales en la estructura del catalizador.

3. RESULTADOS Y DISCUSIÓN

3.1. Caracterización de los catalizadores

3.1.1. Resultados ICP

En un primer momento, la intención fue caracterizar todas las muestras completamente mediante ICP. Para ello el primer paso fue el análisis de las aguas madre obtenidas durante el proceso de coprecipitación midiendo en ellas la concentración de Co, La y Ce. El resultado de estos análisis es el mostrado en la Tabla 6.

Tabla 6. Resultados de los análisis de ICP a las aguas madre.

ICP Aguas madre			
Catalizador	Co [ppm]	La [ppm]	Ce [ppm]
Ce-La-Co-Sep	0,620	0,043	0,003
Co-Sep	1,075	-	-
La*-Co-Sep	0,407	-	-
Ce-Co-Sep	0,451	-	0,002
La-Co-Sep	0,209	0,213	-

Como se puede observar, la cantidad de metales en las aguas madre fue siempre muy reducida, tal y como se muestra en la Tabla 7, más aún si se tiene en cuenta que, a diferencia de en la síntesis de Ce-La-Co-Sep, la cantidad de sepiolita sobre la que se coprecipitó en las demás síntesis fue de 20 gramos, es decir, se utilizaron 3 gramos de Co.

Tabla 7. Volumen de líquido y masa de cada metal presente en las aguas madre.

Catalizador	Volumen [L]	Masa total [mg]		
		Co	La	Ce
Ce-La-Co-Sep	0,300	0,186	0,013	0,001
Co-Sep	0,425	0,457	-	-
La*-Co-Sep	0,540	0,220	-	-
Ce-Co-Sep	0,655	0,295	-	0,001
La-Co-Sep	0,420	0,088	0,089	-

Como se puede observar la mayor cantidad de metal perdido es para el Co en la síntesis Co-Sep, en la cual se introdujeron 3 gramos de dicho metal. Esto supone que la pérdida de metal del 0,0152 %, una cifra completamente despreciable.

Hay que comentar que para el catalizador La*-Co-Sep no se realizó medida de La debido a un error en el equipo de análisis, pero que dada la tendencia y resultados que se explicarán a continuación se puede suponer que el valor obtenido habría sido, con casi total seguridad, del mismo orden de magnitud que los demás, es decir, despreciable.

Para continuar se analizaron los catalizadores sin calcinar, pues como ya se comentaba en el capítulo 2, las muestras calcinadas fueron imposibles de disgregar.

Los resultados para los catalizadores Ce-La-Co-Sep, Co-Sep y La*-Co-Sep son los mostrados en la Tabla 8.

Tabla 8. Resultado de los análisis ICP de las muestras sin calcinar.

ICP sólidos sin calcinar				
Catalizador	%Co	%La	%Ce	Porcentajes teóricos
Ce-La-Co-Sep	15,570	0,445	0,740	Co 15 % La 5 % Ce 3 %
Co-Sep	16,960	0,000	0,000	Co 16,3 % La 0 % Ce 0 %
La*-Co-Sep	17,040	0,213	0,000	Co 15,87 % La 2,65 % Ce 0 %

Como se puede ver en la tabla, para el Co se consiguen resultados acordes a lo esperado, en torno a los 160.000 ppm, o lo que es lo mismo, el 16 % aproximado que tienen los catalizadores.

El problema vino a la hora de obtener los resultados del La y el Ce. Para estos metales el porcentaje obtenido fue en las tres muestras muy inferior a lo esperado. Debido a ello se llevó a cabo un estudio sobre el método para comprobar su validez con las muestras y encontrar posibles errores cometidos que justificasen los resultados obtenidos.

Estudio ICP La y Ce

En un primer momento se pensó en un posible error de cálculo, pero tras diversas comprobaciones se confirmó que los cálculos eran correctos.

El siguiente paso fue sospechar del estado de las sales precursoras, por ello se optó por realizar una prueba con disoluciones de cantidad conocida usando tanto sales de los recipientes originales como sales de botes diferentes que había en el propio laboratorio. Esto resultó en los datos obtenidos en la Tabla 9.

Tabla 9. Resultado de los ensayos de ICP a concentración conocida

Prueba	La [ppm]	Ce [ppm]
	Cantidad real 50.000 ppm	Cantidad real 30.000 ppm
Botes antiguos	4.182	7.734
Botes nuevos	4.141	7.762

Como se puede ver ambas disoluciones dan resultados casi idénticos, lo cual suponía que los botes originales estaban en buen estado.

La siguiente posibilidad planteada fue la de la falta de linealidad de la medida en valores tan elevados de concentración, pues la muestra patrón comercial utilizada para el calibrado era de tan solo mil ppm.

Para comprobar esta hipótesis se optó por realizar patrones de las sales de Ce empleadas (de 500, 30.000 y 60.000 ppm), para ver si se obtenían los resultados esperados.

Se analizaron:

- Una muestra de 500 ppm de concentración que dio como resultado 495 ppm.
- Dos muestras de 30.000 ppm que se diluyeron 60 veces, una de ellas se llevó ya diluida y la otra fue diluida antes de la medida por las técnicos del equipo. Aplicando el factor de dilución al resultado estas muestras dieron 28.888 y 30.413 ppm respectivamente.
- Una muestra a 30.000 ppm medida directamente a dicha concentración que arrojó un resultado de 12.187 ppm.
- Tres muestras de 60.000 ppm que se diluyeron 120 veces, una de ellas se llevó ya diluida y las otras dos fueron diluidas antes de la medida por las técnicos del equipo. Aplicando el factor de dilución al resultado estas muestras dieron 48.613, 45.840 y 45.133 ppm respectivamente.
- Una muestra a 60.000 ppm medida directamente a dicha concentración que arrojó un resultado de 13.153 ppm.

Con estos resultados se pudo concluir lo siguiente:

- Es necesario diluir los patrones de La y Ce, para que se mantenga la linealidad porque, tal y como se observa en los puntos anteriores, para disoluciones muy concentradas el equipo satura y no se obtienen los resultados reales.
- A partir de cierto valor (en torno a 40.000 ppm), el Ce no se disuelve correctamente, y da valores algo por debajo de lo esperado. Esta segunda conclusión se confirmó al comparar nuestros resultados con resultados obtenidos de muestras de otros usuarios del equipo.

Por otro lado, miembros del equipo de trabajo que están trabajando con catalizadores de CoLaCe soportados sobre cáscara de huevo bajaron también muestras sólidas de sus propios materiales obteniendo los valores mostrados en la Tabla 10 para catalizadores con la misma concentración de metales, es decir, Co 15 %, La 5 % y Ce 3 %.

Tabla 10. Medidas de análisis ICP para catalizadores de Co 15 %, La 5 % y Ce 3 % sobre cascara de huevo.

Metal	S01 CH		S02 CH	
	Medida sin diluir [%]	Medida diluida [%]	Medida sin diluir [%]	Medida diluida [%]
Co	14,5	13,6	15,6	14,6
La	4,1	4,1	4,5	4,3
Ce	2,3	2,4	2,6	2,5

Como se puede ver, en este caso las medidas para el La y el Ce dan acorde a lo esperado. Esto quiere decir que el problema de los resultados en los catalizadores de Sepiolita, más allá de la falta de linealidad de la medida y la necesidad de dilución, es exclusivo de dichos materiales y puede deberse a que las interacciones del soporte con los metales hagan que estos no se disgreguen correctamente.

Todo ello hizo necesaria la medida de las muestras por otra técnica que nos aportase información sobre su composición y se decidió optar por la técnica de fluorescencia de rayos X.

3.1.2. Resultados FRX

Como ya se indica en el apartado anterior, la imposibilidad de medir las muestras mediante ICP llevó a la necesidad de utilizar la técnica de Fluorescencia para obtener datos sobre la composición de todos los metales.

En este caso fue necesaria la preparación de patrones de calibrado del material a medir en distintas concentraciones que abarcasen desde 0 hasta puntos por encima de la concentración objetivo para cada metal. Para ello se realizaron impregnaciones de los metales sobre sepiolita y se bajaron patrones tanto calcinados como sin calcinar, siendo estos últimos los elegidos para la medida debido a su mejor linealidad.

Los resultados arrojados por los análisis de esta técnica fueron los mostrados en la Tabla 11.

Tabla 11. Resultados de los análisis FRX y contenido teórico de cada uno de los metales para cada catalizador.

Catalizador	Co		La		Ce	
	% Medido	% Teórico	% Medido	% Teórico	% Medido	% Teórico
Ce-La-Co-Sep	15,07	15,00	5,63	5,00	3,46	3,00
Co-Sep	25,27	16,30	0,03	0,00	0,00	0,00
La*-Co-Sep	22,47	15,87	3,71	2,65	0,00	0,00
Ce-La/Co-Sep	16,61	15,00	4,76	5,00	3,31	3,00
Ce/La*-Co-Sep	15,44	15,38	2,55	2,57	2,96	3,08
Ce-La/Co-Sep**	14,27	15,00	4,46	5,00	2,69	3,00
Ce/La*-Co-Sep**	16,91	15,38	2,80	2,57	3,17	3,08
Ce-Co-Sep	21,21	15,78	0,00	0,00	4,45	3,16
La-Co-Sep	18,73	15,46	6,93	5,15	0,00	0,00
La/Ce-Co-Sep	16,45	15,00	5,10	5,00	3,51	3,00
Ce/La-Co-Sep	15,74	15,00	5,86	5,00	3,28	3,00

Como se puede ver, se confirma la presencia de los metales en las proporciones aproximadas a las teóricas en todos los casos, lo que evidencia que el método de incorporación es correcto para el objetivo deseado.

Como matiz, cabe destacar que los catalizadores en los cuales falta alguno de los metales, Co-Sep, La*-Co-Sep, Ce-Co-Sep y La-Co-Sep la precisión se vio muy mermada, seguramente debido a que los patrones realizados fueron patrones conjuntos de los tres metales, y la ausencia de alguno de ellos hizo que la medida de los otros dos resultase considerablemente superior. Sin embargo, se puede confirmar con seguridad que esto es un error en la medida y no en la composición, pues los catalizadores obtenidos tras su impregnación presentaron resultados acordes a lo esperado para todos los metales, incluidos los que habían sido coprecipitados. Con ello se confirma que los catalizadores usados como base si presentaban la composición deseada.

3.1.3. Análisis termogravimétrico (TG)

Una vez se hubo confirmado la presencia en la proporción esperada de cada uno de los catalizadores sintetizados, lo siguiente fue realizar análisis termogravimétricos a los catalizadores con el fin de comprobar la eficacia del proceso de calcinación al que se iban a someter.

En este caso se analizaron todos los catalizadores mediante la técnica de TG siendo los resultados los mostrados en la Figura 20.

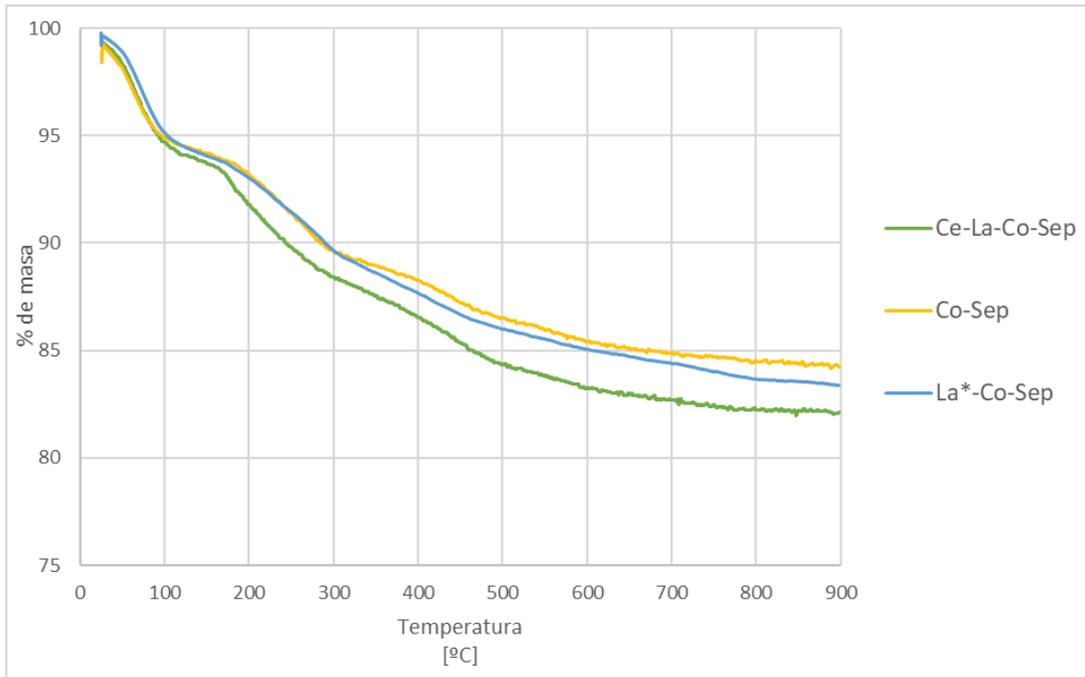


Figura 20. Gráfica de pérdida de masa en función de la temperatura para los catalizadores Ce-La-Co-Sep, Co-Sep y La*-Co-Sep.

Como se puede observar, hay una ligera diferencia en las pérdidas en la última etapa entre el catalizador Ce-La-Co-Sep, que a partir de 400 °C perdió un 4.41 % y los catalizadores Co-Sep y La*-Co-Sep, que perdieron un 4,04 y un 4.28 % respectivamente. Esto tiene su explicación directa en que debido a la falta de La y Ce no tiene lugar la pérdida de masa correspondiente al proceso de eliminación de nitratos y oxidación de dichos metales. Esto se aprecia de forma más reducida también en la comparación entre Co-Sep y La*-Co-Sep, pues este último sí que tiene La y por ello la pérdida de masa fue ligeramente mayor.

En esta ocasión los cuatro catalizadores mostrados en la Figura 21. cuentan con los tres metales en su composición.

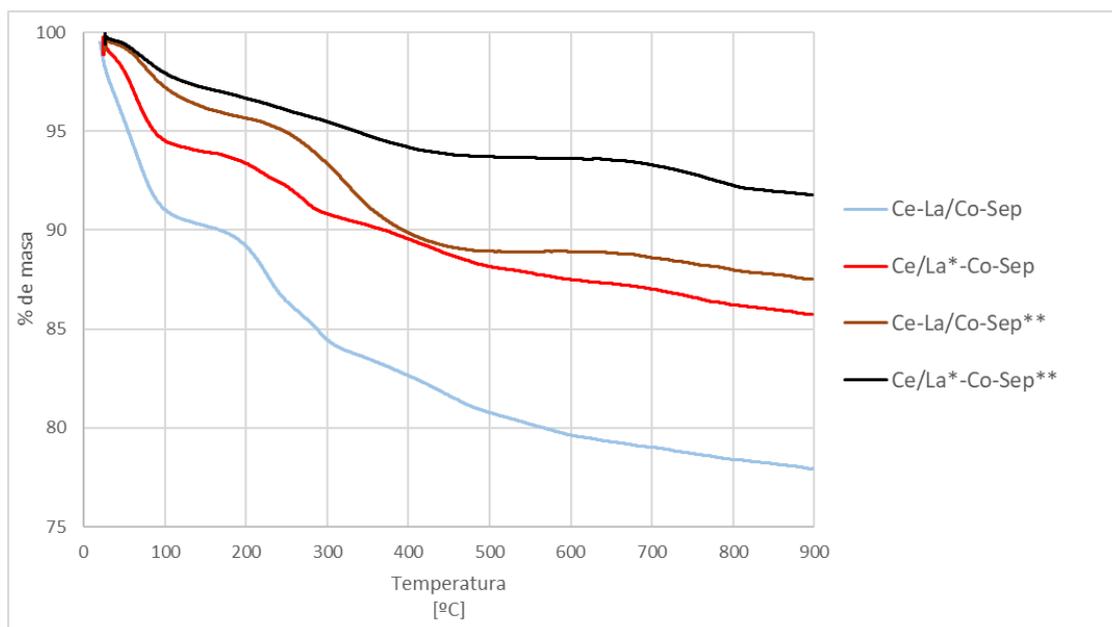


Figura 21. Gráfica de pérdida de masa en función de la temperatura para los catalizadores Ce-La/Co-Sep, Ce/La*-Co-Sep, Ce-La/Co-Sep** y Ce/La*-Co-Sep**.

En el gráfico se puede ver como, por un lado, la síntesis Ce/La*-Co-Sep** pierde mucha menos masa que es resto. Este hecho tiene 2 explicaciones:

Primero, que la pérdida a bajas temperaturas fue significativamente menor que en las demás, esta etapa, tal y como se ha indicado corresponde a la pérdida de humedad, por ello se puede suponer que este catalizador se introdujo más seco en el equipo de medida, esto se puede deber a diversos factores, como por ejemplo la posición del crisol en la estufa en la cual se secó la muestra tras la impregnación.

Por último, en la etapa a temperaturas más elevadas, en las que la pérdida de masa es debida a la eliminación de nitratos y formación de óxidos, por encima de 400 °C la pérdida de masa de este catalizador es de tan solo 2,43 %, esto es principalmente debido a que en ella tanto el Co como el La, además del soporte, ya han pasado por un proceso de calcinación previo tras la coprecipitación, tal y como se indicaba en el capítulo 2. Esto se evidencia al comparar este valor con el de Ce/La*-Co-Sep, que es un catalizador con el mismo proceso, pero en el cual solo varía la ausencia de calcinación previa, en este catalizador la pérdida de masa en la etapa final asciende a un 3,8 %.

En el caso de la comparación entre las síntesis Ce-La/Co-Sep y Ce-La/Co-Sep** ocurre lo mismo, para la Ce-La/Co-Sep se tuvo una pérdida en el tramo final de un 4,69 %, mientras que, en la Ce-La/Co-Sep**, que contaba con el Co y la sepiolita ya calcinados esta pérdida fue únicamente del 2,35 %.

Además de ello podemos observar cómo, al contrario que lo que ocurría con Ce/La*-Co-Sep**, Ce-La/Co-Sep perdió una gran cantidad de masa en la etapa inicial, lo que fue casi con total certeza debido a una mayor presencia de humedad en la muestra. Esto pudo ser debido a un secado más ineficiente por la posición en la estufa o a humedad absorbida del ambiente si la muestra estuvo al aire una cantidad elevada de tiempo.

En esta ocasión en la Figura 22 se encuentran los resultados de Ce-Co-Sep, La-Co-Sep, La/Ce-Co-Sep y Ce/La-Co-Sep.

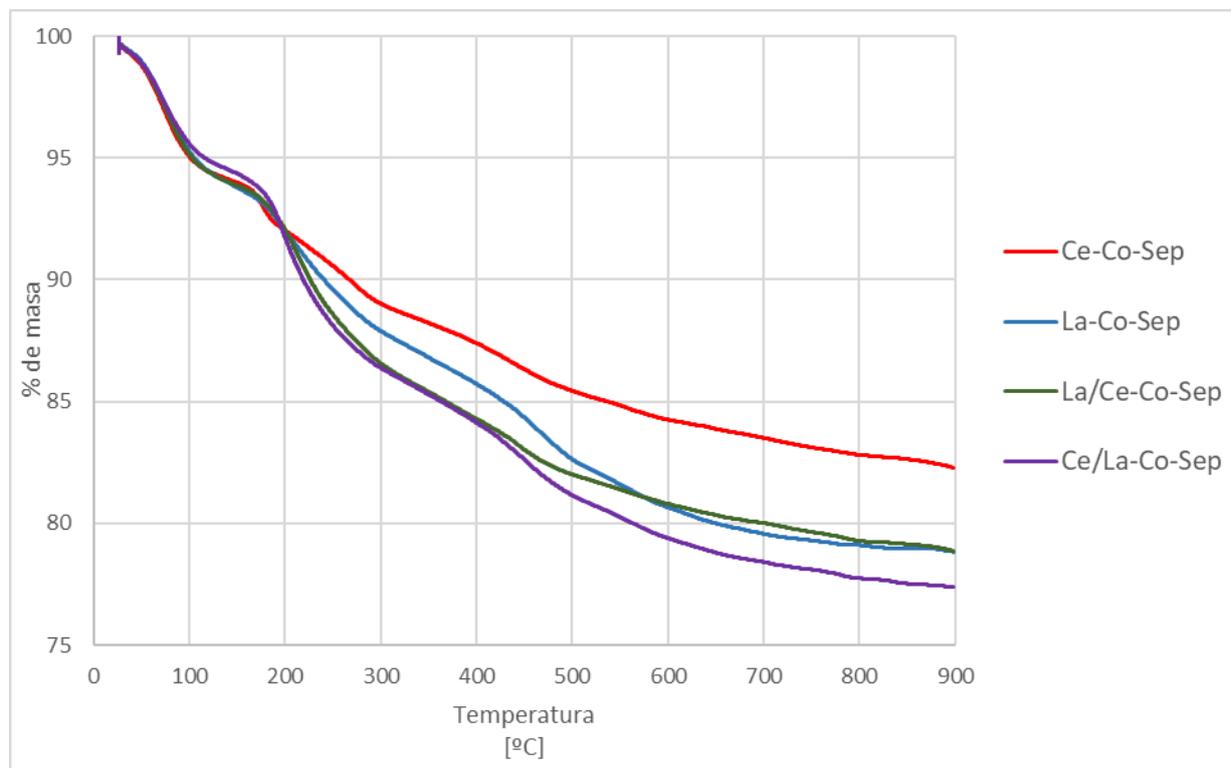


Figura 22. Gráfica de pérdida de masa en función de la temperatura para los catalizadores Ce-Co-Sep, La-Co-Sep, La/Ce-Co-Sep y Ce/La-Co-Sep.

Para la primera etapa se puede observar cómo los 2 catalizadores que han sido impregnados perdieron más masa, esto se puede atribuir al proceso de secado tras la impregnación, que en ambos casos se hizo a la vez, lo cual explica el perfil idéntico que presentan en ese tramo de la gráfica.

En este caso podemos observar que para la etapa de elevadas temperaturas las pérdidas son de 5.11 % para Ce-Co-Sep, 6.89 % para La-Co-Sep, 5,41 % para La/Ce-Co-Sep y 6,72 % para Ce/La-Co-Sep.

En el caso de la comparación se aprecia que los catalizadores Ce-Co-Sep y La/Ce-Co-Sep, ambos provenientes de la misma coprecipitación presentan unas pérdidas ligeramente inferiores en la eliminación de nitratos que sus homólogos La-Co-Sep y Ce/La-Co-Sep. Sin embargo, estas pérdidas se mantienen en el mismo orden de magnitud, lo que resulta acorde con el hecho de que todos ellos han tenido un proceso de preparación bastante similar.

3.1.4. Área de microporo

Tras la comprobación de la efectividad del proceso de calcinación y con los catalizadores ya calcinados, el siguiente paso fue la obtención del valor del área superficial BET, una de las características físicas más importantes en este tipo de catalizadores.

Para la caracterización mediante el área BET los resultados son los mostrados en la Tabla 12.

Tabla 12. Resultados de la caracterización por Área BET.

Catalizador	Área [m ² /g]
Sep	157
Ce-La-Co-Sep	88
Co-Sep	91
La*-Co-Sep	93
Ce-La/Co-Sep	80
Ce/La*-Co-Sep	92
Ce-La/Co-Sep**	73
Ce/La*-Co-Sep**	88
Ce-Co-Sep	98
La-Co-Sep	102
La/Ce-Co-Sep	94
Ce/La-Co-Sep	79

Como se puede observar, en general las áreas son todas del mismo orden de magnitud en las muestras (73-102). Cuando se compara el soporte con los catalizadores se puede observar como el área disminuye (157 a 73-102). Este resultado se podría explicar teniendo en cuenta que la incorporación de la fase metálica y/o los promotores podría tener un efecto de dilución sobre el área superficial del soporte (Sep).

Cuando se incorpora un solo promotor (Ce-Co-Sep, La-Co-Sep y La*-Co-Sep, en este último no es tan acusado por tener menor cantidad de La) a Co-Sep se puede observar como el área superficial aumenta (91 a 98, 102 y 93), lo que podría indicar que la incorporación de un solo promotor conllevaría una mejor dispersión de la fase metálica en el soporte. La incorporación de un segundo promotor en todos los casos conlleva a obtener catalizadores con menor área superficial.

En los catalizadores que han sufrido varias calcinaciones (**), es de esperar una menor área superficial, circunstancia que se confirma en la tabla. Si nos fijamos en el método de incorporación de los promotores cuando se compara coprecipitación (Ce-La-Co-Sep) e impregnación húmeda a volumen de poro (Ce-La/Co-Sep) se observa que se consigue mayor área superficial con el método de coprecipitación.

Los catalizadores La/Ce-Co-Sep y Ce-La-Co-Sep presentan un área superficial elevada teniendo en cuenta que tienen incorporados todos los promotores.

3.1.5. DRX

Catalizadores sin calcinar

En la Figura 23 se exponen los difractogramas de cada uno de los catalizadores sin calcinar.

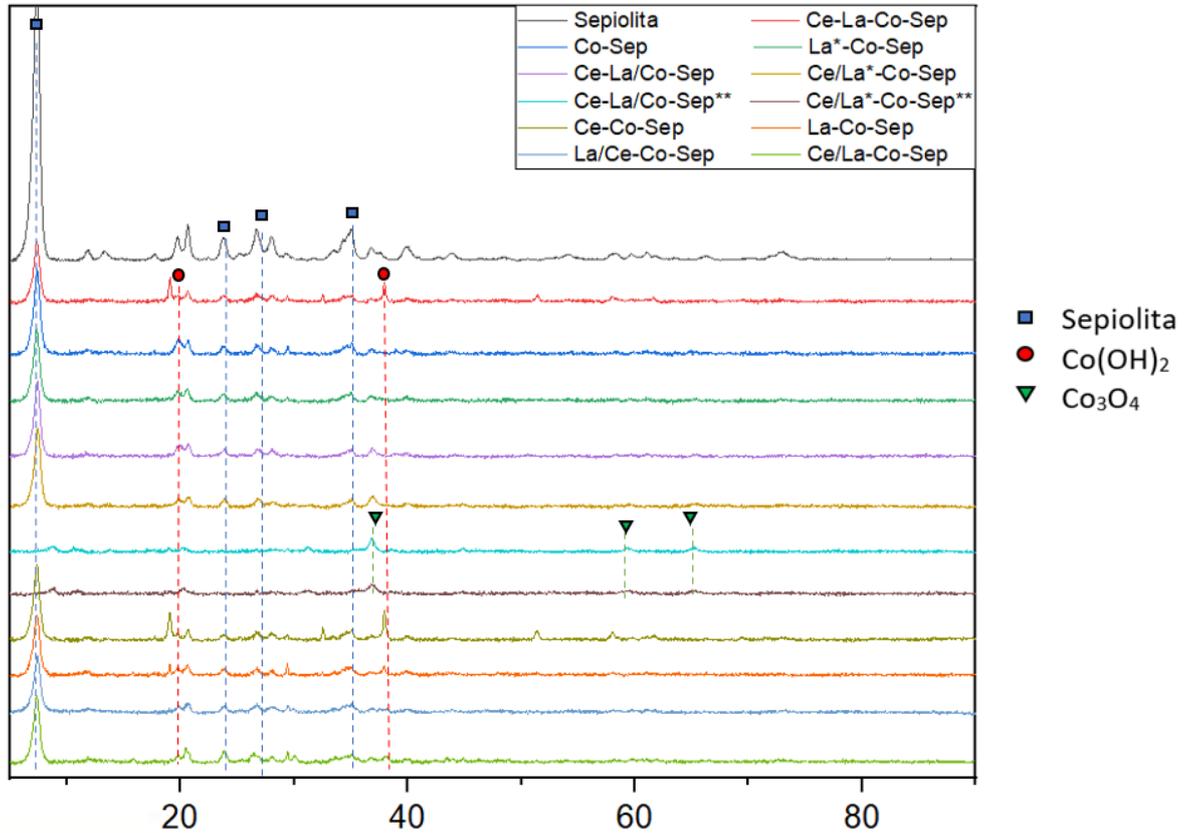


Figura 23. Difractograma de la sepiolita y los catalizadores sin calcinar.

Como se puede observar, todos los difractogramas presentan un perfil muy similar a diferencia de los de Ce-La/Co-Sep** y Ce/La-Co-Sep**, pues aun siendo el catalizador sin calcinar, la base de Co y Sepiolita si lo está, pues fueron calcinados antes de ser impregnados, por ello, pese a que en el resto de catalizadores observamos los picos característicos de la fase de hidróxido de cobalto y de la sepiolita sin calcinar, en esos dos casos se ve que los picos correspondientes a la fase de la sepiolita sin calcinar se han atenuado o han desaparecido y los picos de la fase de hidróxido han sido sustituidos por los de la fase de óxido de cobalto.

Como se puede comprobar en la Figura 23, no se aprecia diferencia entre los catalizadores que presentan La, Ce o ambos y los que no. No se detectan fases correspondientes a ninguna especie de La y Ce, lo que se podría explicar teniendo en cuenta que los porcentajes en peso de los promotores son pequeños (< 5 % en peso), junto a una elevada dispersión de los mismos que dificultaría su detección en el DRX.

Catalizadores calcinados

Para continuar, en la Figura 24 se representan los difractogramas de los catalizadores tras la etapa de calcinación.

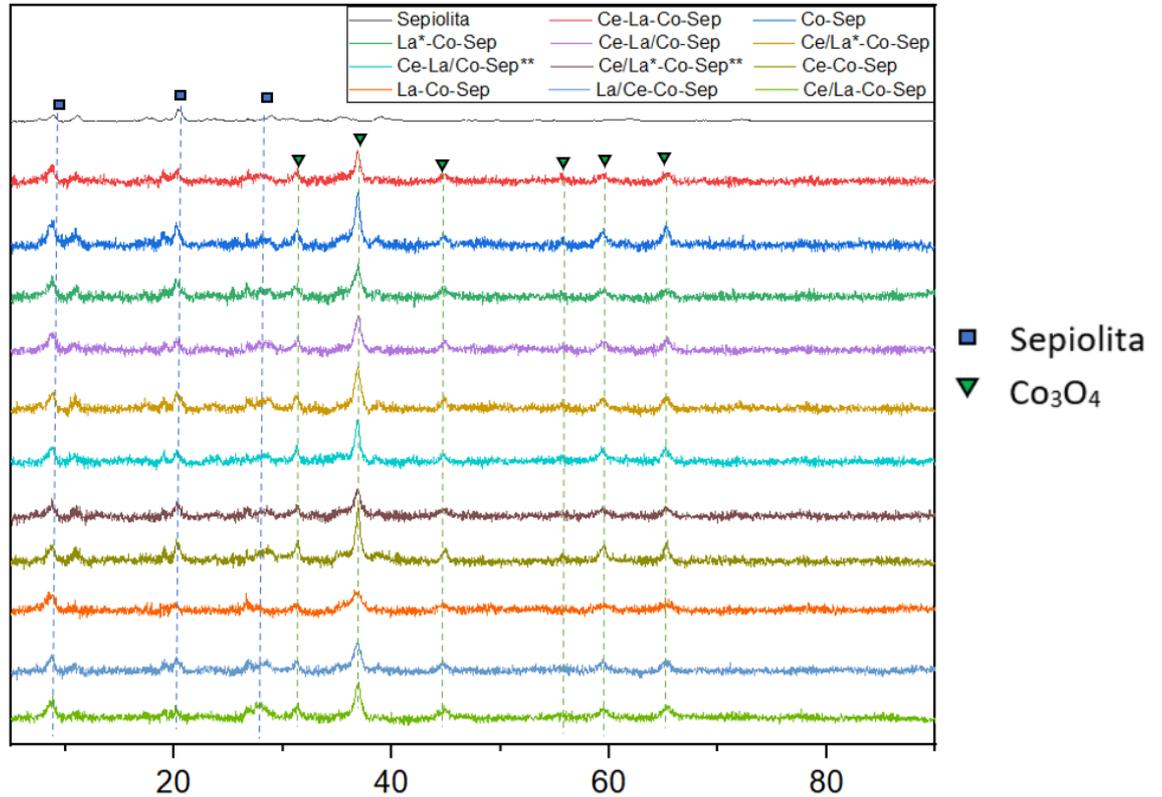


Figura 24. Difractograma de la sepiolita y los catalizadores calcinados.

En esta ocasión, todos los difractogramas son muy similares entre sí, pues todos ellos corresponden a catalizadores ya calcinados en los cuales la fase sepiolita ha desaparecido prácticamente, probablemente se haya destruido durante la calcinación, y los metales están todos presentes en forma de óxidos.

Como se puede comprobar en la Figura 24, solo se aprecian pequeñas diferencias entre los diferentes catalizadores, las cuales están relacionadas con la intensidad de los picos de difracción correspondientes al óxido de cobalto. En este caso tampoco se observan picos de difracción correspondientes a fases de La o Ce, lo que se justifica de la misma manera que el apartado anterior.

Catalizadores reducidos

El siguiente estado del catalizador en su camino hacia la reacción es justo el anterior a esta, tras el proceso de reducción. Los difractogramas de los catalizadores reducidos se pueden observar en la Figura 25.

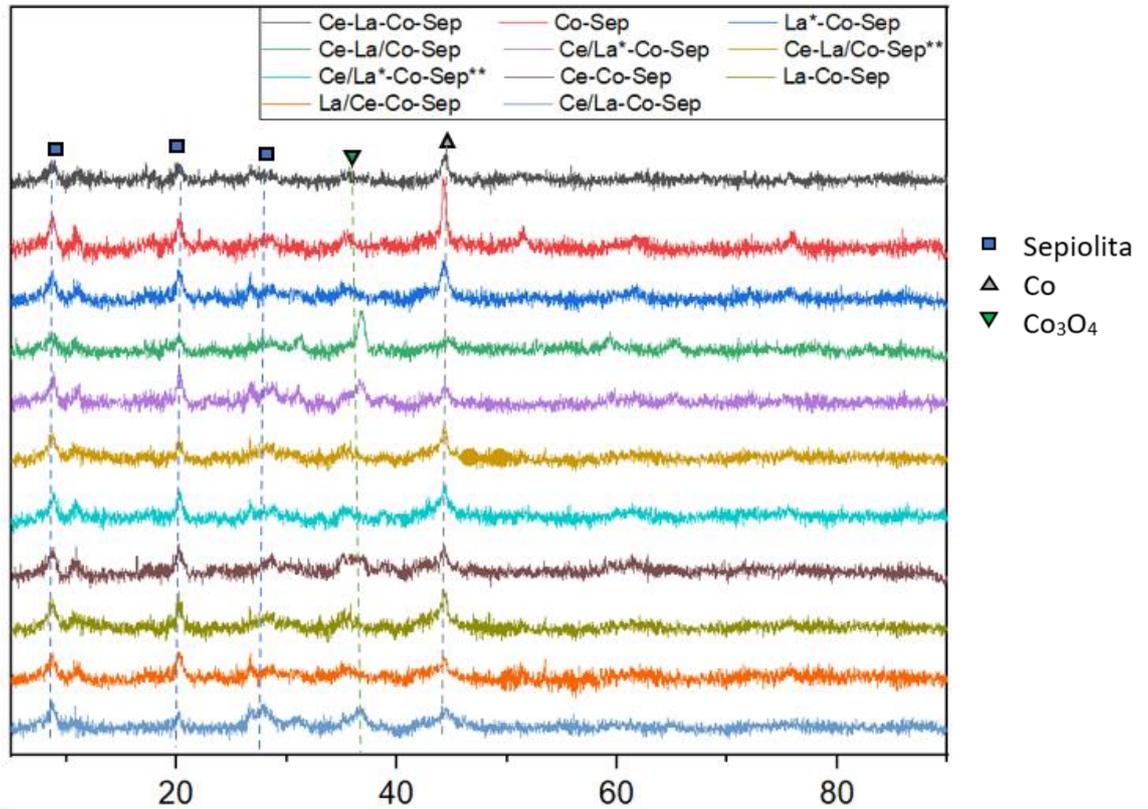


Figura 25. Difractograma de los catalizadores reducidos Ce-La-Co-Sep; Co-Sep y La*-Co-Sep.

Los catalizadores reducidos permiten la observación de los picos correspondientes al Co metálico que a su vez nos dan información sobre el tamaño de las partículas. Cabe resaltar que pese a la aplicación de atmosfera inerte tras la reducción y a los intentos por evitarlo, en algunos de los catalizadores es bastante visible que existe una caída en el pico del Co metálico en favor del óxido de cobalto, proceso que se produce de forma natural al contacto del material con el aire. Esto se observa sobre todo en los catalizadores Ce-La/Co-Sep y Ce/La-Co-Sep.

Tamaño de partícula.

Por último, los DRX proporcionan información sobre el tamaño de partícula del Co metálico mediante la ecuación de Scherrer. Los resultados de este análisis son los mostrados en la Tabla 13.

Tabla 13. Tamaño de partícula medido a partir de los espectros DRX de los catalizadores reducidos.

Catalizador	Tamaño de partícula (nm)
Ce-La-Co-Sep	13,0
Co-Sep	21,2
La*-Co-Sep	13,2
Ce-La/Co-Sep	9,4
Ce/La*-Co-Sep	10,0
Ce-La/Co-Sep**	14,0
Ce/La*-Co-Sep**	13,2
Ce-Co-Sep	15,2
La-Co-Sep	9,6
La/Ce-Co-Sep	11,8
Ce/La-Co-Sep	12,0

Como podemos ver los valores de los tamaños de partícula son de el mismo orden de magnitud en todos los casos, destacando por encima de todos el diámetro del catalizador Co-Sep. Esto sugiere que la adición de los promotores La y Ce provoca una reducción en el tamaño de las partículas de Co.

3.1.6. TEM

La medida por DRX del tamaño de partícula se comprobó posteriormente mediante el estudio de los catalizadores en el microscopio electrónico. Mediante este estudio se obtuvieron varias fotografías como la de la Figura 26 para cada uno de los catalizadores en los estados calcinado, reducido y usado. En dichas fotos, mediante el software ImageJ, se realizó un conteo y medida del diámetro de las partículas obteniéndose para los catalizadores calcinados y reducidos los resultados mostrados en la

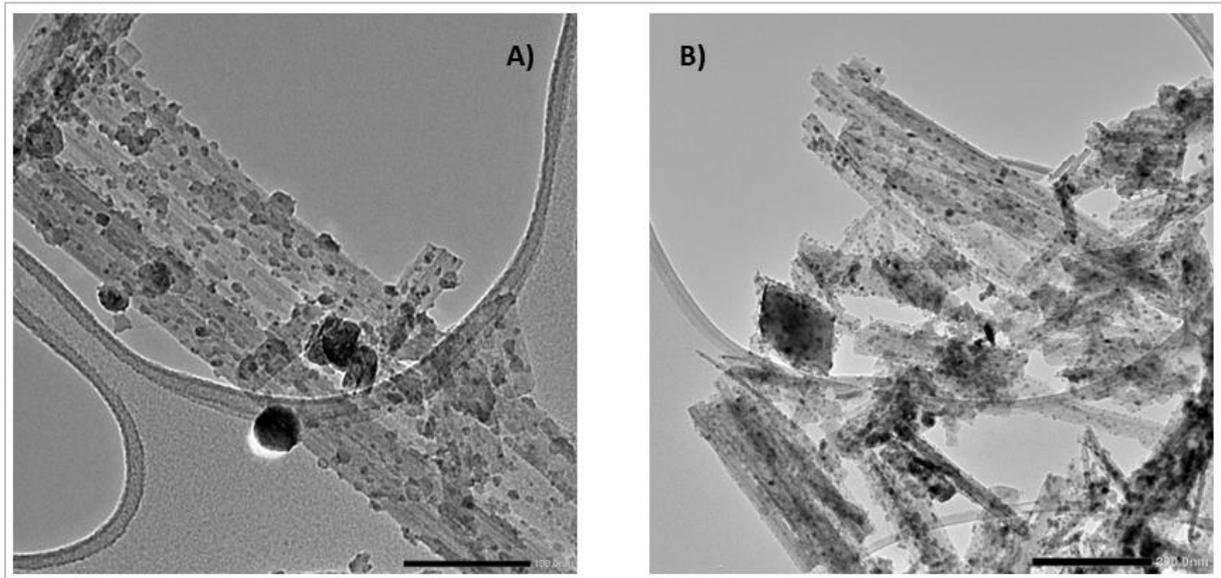


Figura 26. A) Fotografía TEM del catalizador Ce/La*-Co-Sep** en estado calcinado.
B) Fotografía TEM del catalizador Ce/La*-Co-Sep** en estado reducido.

Tabla 14. Resultado del diámetro medio de partícula medido a partir del conteo TEM para los catalizadores calcinados y reducidos.

	Calcinado	Reducido
Ce-La-Co-Sep	5,7	9,1
Co-Sep	9,2	10,5
La*-Co-Sep	8,4	7,0
Ce-La/Co-Sep	13,9	9,6
Ce/La*-Co-Sep	7,6	9,8
Ce-La/Co-Sep**	6,3	8,0
Ce/La*-Co-Sep**	6,8	7,8
Ce-Co-Sep	5,4	7,2
La-Co-Sep	6,5	8,9
La/Ce-Co-Sep	6,1	9,6
Ce/La-Co-Sep	4,5	6,8

Como se puede observar, el diámetro de partícula resulta del mismo orden de magnitud que en el análisis por DRX. Sin embargo, en este análisis resulta ser menor para todos los casos, circunstancia que suele ser habitual por ser una medida directa de las partículas existentes en los catalizadores. En principio se puede observar que la incorporación de los promotores conlleva tamaños de partícula metálica menores, tal como se observó por DRX.

A mayores, la tendencia al comparar estas dos técnicas es que en TEM los diámetros sean menores debido a la mayor precisión de este frente al análisis por DRX.

3.1.7. TPR

A continuación, se muestran los perfiles de TPR de algunos de los catalizadores estudiados. Los resultados de estos estudios fueron los mostrados en la Figura 27.

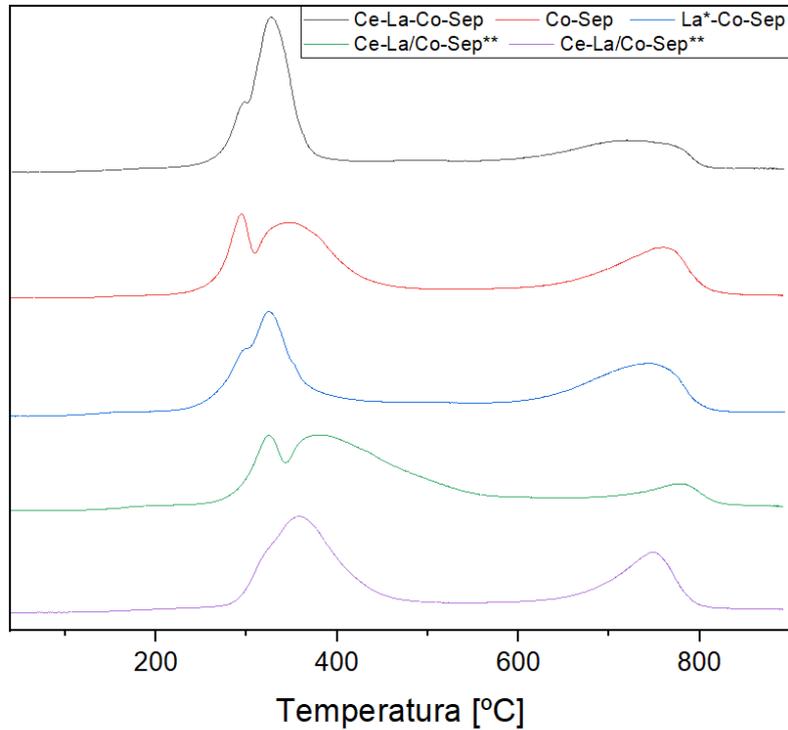


Figura 27. Resultado del análisis TPR.

Para la técnica TPR se analizaron los catalizadores Ce-La-Co-Sep, Co-Sep, La*-Co-Sep, Ce-La/Co-Sep y Ce-La/Co-Sep**. Como se puede ver en la figura anterior los resultados reflejan una primera etapa principal de reducción con un máximo a aproximadamente 325 °C, lo cual supone que la etapa de reducción a 600 °C es suficiente a la hora de realizar la reducción previa a la reacción. Sin embargo, esta reducción como se puede ver no es total, pues las gráficas presentan señal más allá de los 600 °C utilizados.

Integrando el área bajo la curva total y el área bajo la curva entre la temperatura inicial y la temperatura objetivo, 600 °C, se puede obtener el porcentaje de reducción. A mayores, se han identificado los picos característicos de cada uno de los catalizadores para saber la temperatura exacta de cada pico. Todos estos datos están reflejados en la Tabla 15.

Tabla 15. Porcentaje de reducción a 600 °C frente al porcentaje total de reducción a 900 °C para los catalizadores analizados.

Catalizador	% Reducción	T P1 (°C)	T P2 (°C)	T P3 (°C)
Ce-La-Co-Sep	69,4	298	328	721
Co-Sep	65,8	293	349	758
La*-Co-Sep	60,6	299	326	745
Ce-La/Co-Sep	78,6	326	380	776
Ce-La/Co-Sep**	65,0	322	362	752

Lo primero que podemos observar en la tabla es que los porcentajes de reducción son todos, aún con diferencias significativas, de la misma magnitud. A la hora de comparar los catalizadores entre sí, podemos apreciar que, si bien el La y el Ce presentan una muy baja solubilidad a las temperaturas estudiadas, tal y como se puede ver en la literatura (Kobayashi and Flytzani-Stephanopoulos 2002; Pandey et al. 2017), si parecen favorecer la reducción del Co, que es el metal que se ve afectado a estas temperaturas al pasar primero de Co_3O_4 a CoO y después de este último a Co^0 .

De esta forma podemos ver que los catalizadores Ce-La-Co-Sep y Ce-La/Co-Sep son los que mayor porcentaje presentan. Entre estos dos materiales, el catalizador impregnado presenta un 9,2 % más de reducción, lo que sugiere que la impregnación de los aditivos metálicos favorece su actividad como promotores de la reducibilidad.

Por otro lado, Comparando los dos catalizadores impregnados se puede ver una diferencia evidente entre ambos que evidencia que, pese a la presencia de los dos promotores, el doble proceso de calcinado sufrido por el soporte y el Co en el catalizador Ce-La/Co-Sep** provoca una disminución en la reducibilidad del Co.

En el caso de la identificación de los picos, se pueden ver dos picos principales de reducción con máximos entre 250 y 400 grados. Dichos picos están relacionados con el proceso de reducción del Co_3O_4 que inicialmente se reduce a CoO y después a Co^0 (Riva et al. n.d.). En la gráfica también se puede observar un consumo de hidrógeno a unos 750 °C. Este consumo se puede atribuir a la reducción de especies de Co, como el Co_2MgO_4 y Co_2SiO_4 que reducen a mayores temperaturas (Steen n.d.; Wang and Ruckenstein 2002).

Teniendo en cuenta la magnitud del pico de reducción correspondiente a estas especies de Co, que ya fueron detectadas por DRX, parecería que su concentración debería ser mayor en la muestra preparada por precipitación. Este resultado parece indicar que dicho método permite obtener, tras la calcinación, especies de Co más difíciles de reducir.

Observando la posición de los picos en la Tabla 15 podemos apreciar como para los dos catalizadores que han pasado por el proceso de impregnación las temperaturas de los dos primeros picos son apreciablemente superiores al resto. Esto sugiere que el proceso de impregnación aumenta los requerimientos de temperatura necesaria para la reducción del Co_3O_4 . Este suceso se puede atribuir

directamente al proceso de impregnación, que podría estar generando diferentes tipos de interacciones del Co con el soporte y los aditivos presentes. .

A mayores, se puede comentar que comparando los catalizadores coprecipitados se observa una mayor temperatura en el pico 2 del catalizador Co-Sep, lo que sugiere que la presencia de La en los catalizadores Ce-La-Co-Sep y La*-Co-Sep ayuda a la reducción del Co a Co⁰.

3.2. Resultados de reacción

Reacciones con WHSV 0,76 h⁻¹

Las primeras reacciones llevadas a cabo fueron a WHSV 0,76 h⁻¹. Este tipo de reacción fue probado para todos los catalizadores sintetizados. Tras ello se procesaron los resultados y se calculó la conversión de etanol y la selectividad a cada uno de los productos.

Al tratarse de reacciones que ocurrieron a temperatura variable se calculó la media de cada uno de los análisis realizados para cada una de las temperaturas. La secuencia de estudio de temperaturas fue la siguiente:

400-500-600-400 °C, manteniendo la reacción durante 5 horas en cada una de la tres primeras temperaturas y 3 horas en la temperatura final.

De entre los parámetros mencionados, los tomados como de mayor importancia fueron la conversión y las selectividades a hidrógeno, monóxido de carbono, metano, dióxido de carbono y acetaldehído.

Los resultados de conversión y selectividad a productos de la reacción de reformado de etanol con vapor de agua se pueden ver en la Tabla 16.

Tabla 16. Conversión y selectividades a H₂, CO, CH₄, CO₂ y C₂H₄O de los catalizadores Ce/La*-Co-Sep**, Ce-Co-Sep, La-Co-Sep, La/Ce-Co-Sep y Ce/La-Co-Sep para la reacción a temperatura variable y WHSV 0,76 h⁻¹.

Catalizador	T [°C]	Conversión[mol%]	Selectividad [mol%]				
			CH ₄	CO	CO ₂	H ₂	C ₂ H ₄ O
Ce-La-Co-Sep	400	97,09	7,50	12,12	11,15	65,34	3,69
	500	99,30	2,75	2,23	22,06	72,92	0,05
	600	100,00	3,26	4,95	19,18	72,57	0,00
	400	96,28	11,54	19,11	4,95	58,48	5,77
Co-Sep	400	100,00	10,07	15,71	9,99	64,19	0,04
	500	99,94	3,05	2,30	21,53	72,96	0,12
	600	100,00	3,52	4,62	14,50	72,51	0,01
	400	100,00	10,12	18,23	7,54	62,69	1,43
La*-Co-Sep	400	100,00	7,46	14,80	9,42	66,18	1,74
	500	100,00	3,14	2,96	20,75	73,11	0,04
	600	100,00	3,29	4,53	18,63	73,55	0,00
	400	100,00	10,37	18,42	9,68	61,01	0,28
Ce-La/Co-Sep	400	100,00	6,01	5,22	18,20	70,46	0,02
	500	100,00	2,52	3,35	21,48	72,65	0,00
	600	100,00	3,18	3,40	20,04	73,38	0,00
	400	100,00	9,28	17,41	8,21	64,48	0,32
Ce/La*-Co-Sep	400	93,49	6,42	8,93	14,00	66,64	3,81
	500	100,00	2,52	5,00	22,32	69,66	0,44
	600	99,01	3,42	9,12	15,11	70,81	1,48
	400	78,03	8,74	14,81	6,56	61,14	8,57
Ce-La/Co-Sep**	400	100,00	8,52	15,47	10,09	65,44	0,31
	500	100,00	2,86	2,56	21,86	72,72	0,00
	600	100,00	2,77	4,73	19,77	72,73	0,00
	400	100,00	8,65	17,74	9,24	64,04	0,10
Ce/La*-Co-Sep**	400	99,39	10,10	15,78	10,15	62,77	0,65
	500	99,55	3,58	2,80	22,05	71,26	0,22
	600	99,77	3,60	3,04	21,14	70,72	1,00
	400	99,49	10,37	17,23	8,99	62,68	0,48
Ce-Co-Sep	400	100,00	7,27	11,28	12,65	67,41	1,19
	500	100,00	2,64	2,35	22,55	72,47	0,00
	600	99,78	3,11	3,94	19,48	73,43	0,03
	400	99,38	9,79	18,80	6,91	64,03	0,26
La-Co-Sep	400	99,72	8,35	14,73	9,67	63,60	2,91
	500	99,87	3,47	1,90	21,72	72,75	0,13
	600	100,00	2,99	5,40	20,18	71,30	0,04
	400	99,82	10,76	18,14	7,39	61,68	1,63
La/Ce-Co-Sep	400	100,00	8,55	10,29	14,27	65,60	1,04
	500	100,00	3,23	2,89	20,54	73,27	0,04
	600	100,00	3,27	5,18	19,49	71,96	0,02
	400	100,00	11,27	17,07	8,30	60,36	2,83
Ce/La-Co-Sep	400	100,00	8,76	10,63	14,08	65,82	0,18
	500	100,00	3,25	2,01	23,46	71,22	0,04
	600	100,00	3,14	3,37	21,49	71,87	0,03
	400	100,00	9,41	15,06	12,58	62,40	0,00

Como se puede ver, todos los catalizadores convierten por completo el etanol con la única excepción de Ce/La*-Co-Sep, que no presenta conversiones totales, especialmente a bajas temperaturas (400 °C).

En la tabla también se puede observar cómo, a diferencia de lo que ocurre con la conversión, para las selectividades los resultados sí varían con la temperatura, pero se mantienen muy similares entre los diferentes catalizadores. La tendencia observada es que al aumentar la temperatura aumentan a su vez las selectividades a H₂ y CO₂ y disminuyen el resto.

Esto hace indicar que, pese a que el catalizador presenta una elevada actividad en la conversión de etanol, no parece presentar una buena selectividad hacia la producción de hidrógeno, probablemente debido a que hay reacciones secundarias, como la metanación y la reacción de water gas shift, que no se están dando en la extensión adecuada.

Por último, comparando las conversiones y selectividades para cada catalizador en los periodos inicial y final a 400 °C, se puede observar la estabilidad del catalizador con el tiempo de reacción. En general los catalizadores tienen conversiones y selectividades del mismo orden a las temperaturas de 400 °C inicial y final, aunque en algunos casos sí se observan cambios significativos que se pueden explicar con lo visto anteriormente.

De entre los catalizadores utilizados, se optó por el estudio del comportamiento de 4 de ellos a mayores flujos para observar el efecto que las distintas variables de composición y síntesis podían tener.

Por ello, de entre los primeros 7 catalizadores presentes en la lista del capítulo 2, que eran los que ya habían sido sintetizados para el momento de tomar esta decisión, se escogieron:

- Ce-La-Co-Sep por cumplir con tener los 3 metales presentes por coprecipitación.
- Co-Sep como catalizador sin aditivos.
- La*-Co-Sep dado que solo tiene uno de los aditivos.
- Ce-La/Co-Sep para poder comparar el método de adición de aditivos de impregnación frente a coprecipitación.

Estos catalizadores se probaron en reacciones de mayor exigencia tal y como se explica a continuación.

WHSV 1,51 h⁻¹ y 3,03 h⁻¹

Estas reacciones se llevaron a cabo en condiciones de mayor flujo de etanol, 0,04 ml/min durante las primeras 5 horas y 0,08 ml/min durante las 7 horas restantes, y a 400 °C. Los resultados son los mostrados en la Figura 28, la Figura 29 y la Figura 30.

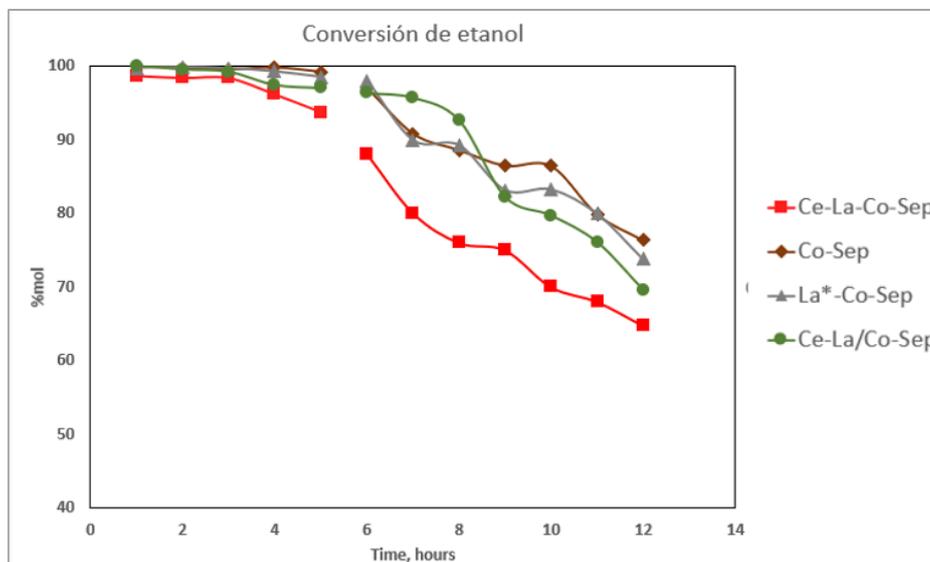


Figura 28. Resultado de la conversión para la reacción con WHSV variable entre 1,51 y 3,03 h⁻¹ a 400 °C.

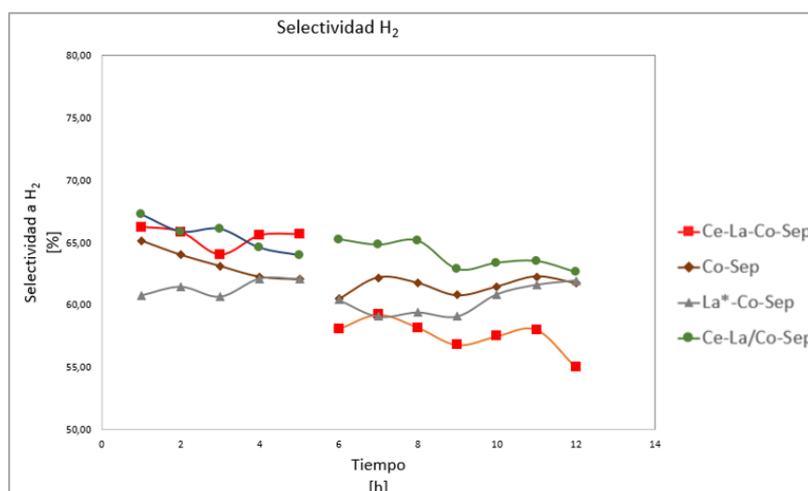


Figura 29. Resultado de la selectividad a H₂ para la reacción con WHSV variable entre 1,51 y 3,03 h⁻¹ a 400 °C.

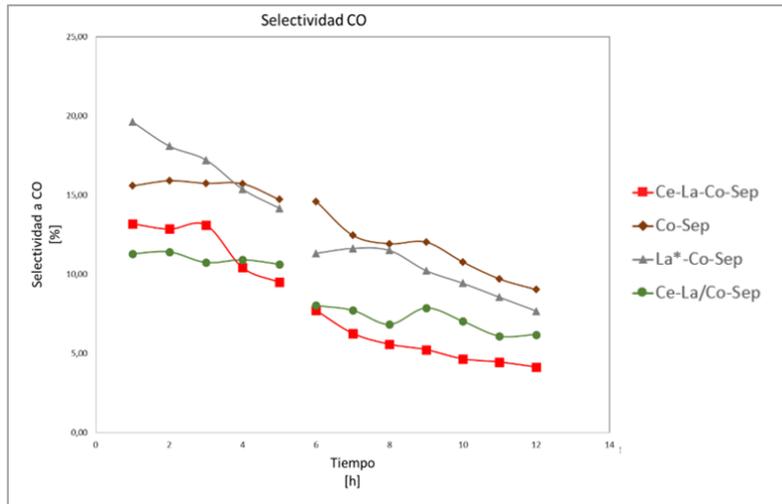


Figura 30. Resultado de la selectividad a CO para la reacción con WHSV variable entre 1,51 y 3,03 h⁻¹ a 400 °C

Como se puede ver en las gráficas el catalizador Ce-La-Co-Sep presenta los peores resultados de conversión cuando el flujo aumenta a 0,08 ml/min, a partir de las 4 horas de reacción. Los resultados de selectividad de la reacción a H₂ también son peores que el resto, sin embargo, para el monóxido de carbono los resultados de selectividad son algo más bajos, lo cual si es positivo.

El resto de los catalizadores presenta unas curvas de conversión y selectividad similares, destacando ligeramente Ce-La/Co-Sep pues presenta una conversión similar, pero es, de ellos 3, el que mejor resultado arroja en lo que a selectividades se refiere, con una selectividad mayor para el hidrógeno y menor para el monóxido de carbono.

WHSV 3,03 h⁻¹

Por último, los catalizadores fueron puestos a prueba con un flujo de 0,08 ml/min desde el principio durante 5 horas. El resultado de estas reacciones se puede ver en la Figura 31, la Figura 32 y la Figura 33.

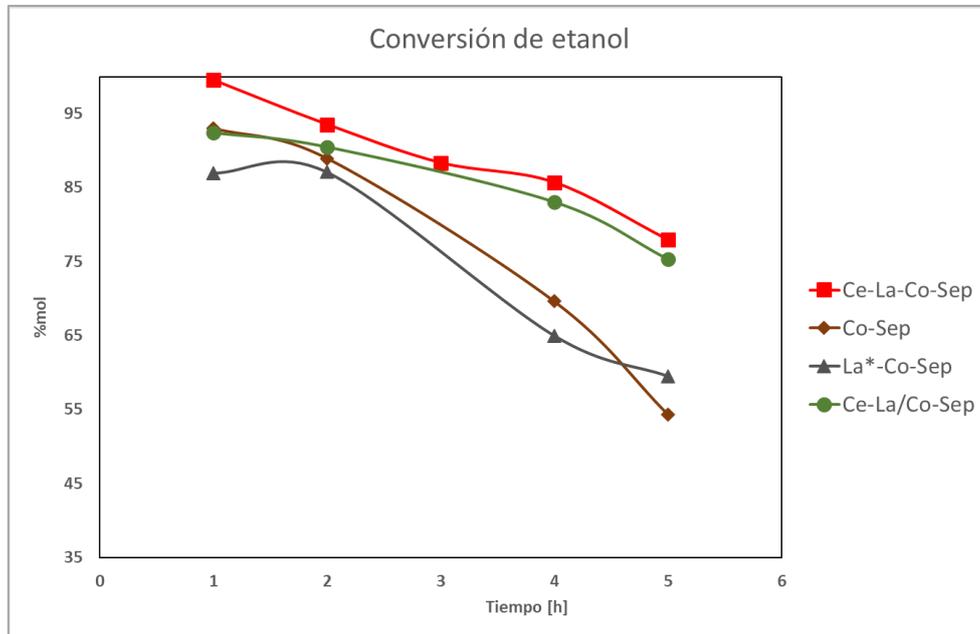


Figura 31. Resultado de la conversión para la reacción con WHSV 3,03 h⁻¹ a 400 °C.

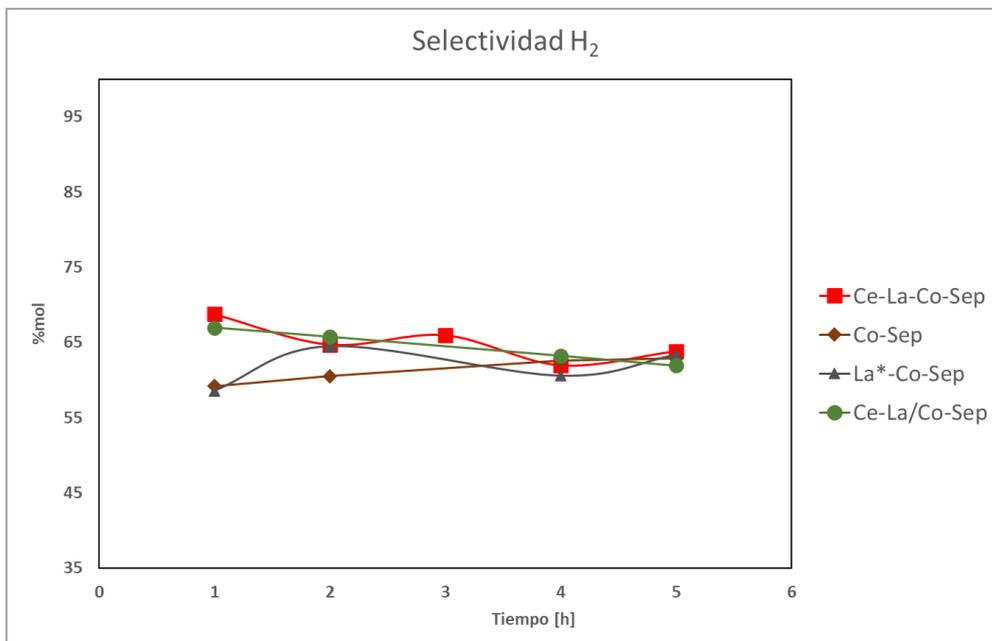


Figura 32. Resultado de la selectividad a H₂ para la reacción con WHSV 3,03 h⁻¹ a 400 °C

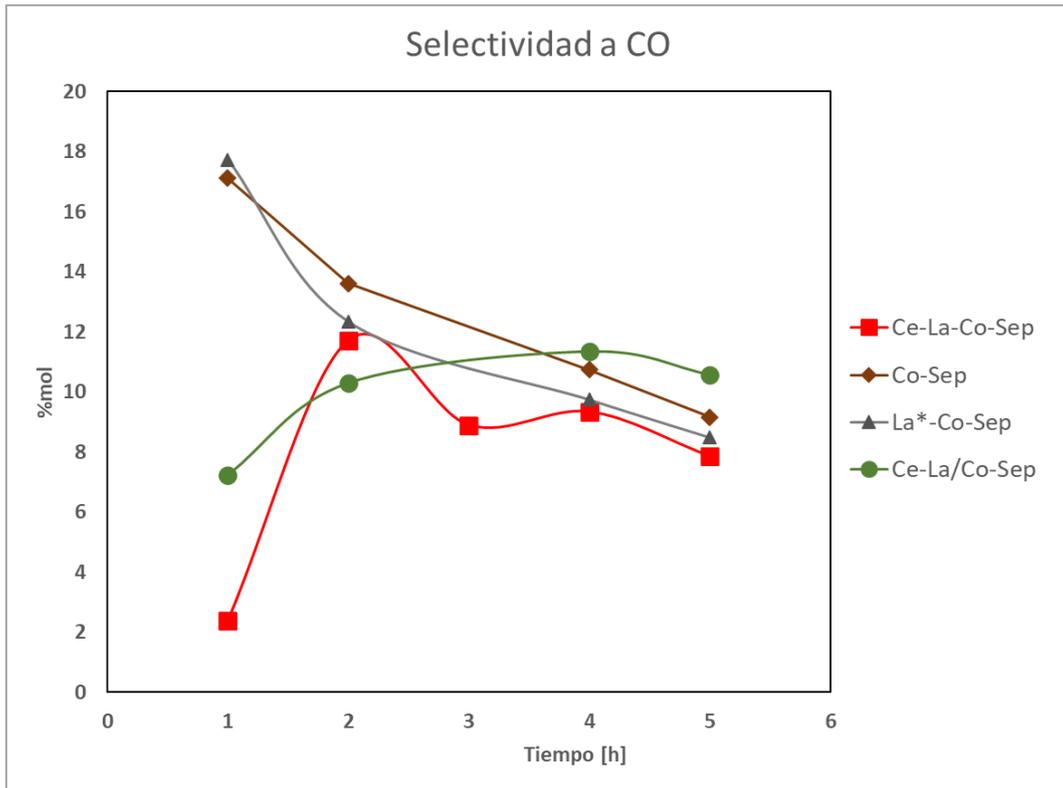


Figura 33. Resultado de la selectividad a CO para la reacción con WHSV 3,03 h⁻¹ a 400 °C.

En esta ocasión se puede ver como el catalizador Ce-La-Co-Sep es el que mejor resultado arroja para la conversión y la selectividad de CO seguido en el caso de la conversión por el catalizador Ce-La/Co-Sep.

Para la conversión se puede ver como claramente Co-Sep y La*-Co-Sep presentan una desactivación evidente en el tramo final de la reacción.

En el caso de la selectividad de CO, pese a que el valor final es ligeramente superior con el catalizador Ce-La/Co-Sep, todos los valores finales resultan similares. Para la selectividad a hidrógeno los 4 catalizadores presentaron también unos resultados muy similares y constantes a lo largo de toda la reacción.

Comparación de reacciones a 400 °C.

A mayores de todo lo anterior, para comparar los 4 catalizadores en distintas condiciones, en la Figura 34 se pueden observar los resultados de conversión tras 5 horas de reacción a 400 °C con distintos flujos utilizando catalizador nuevo en cada ocasión.

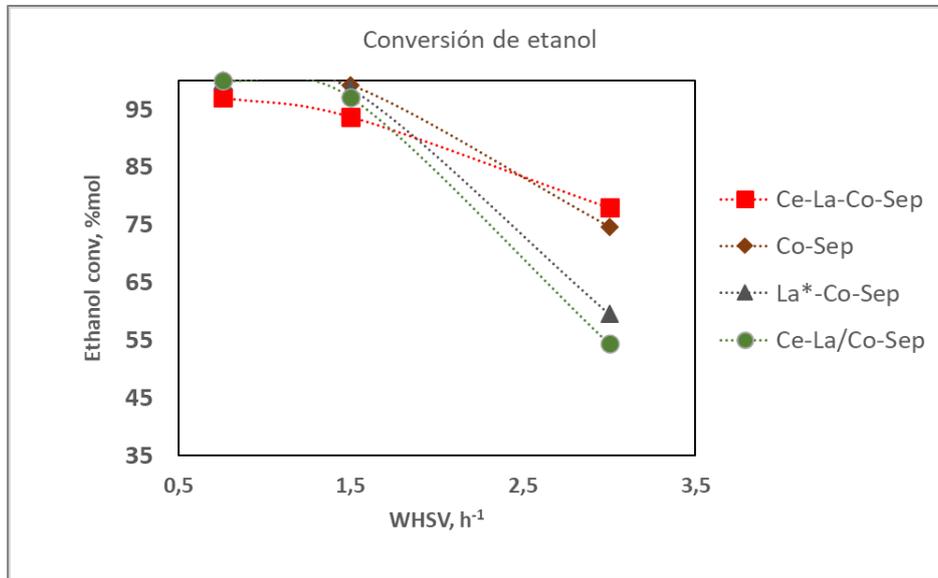


Figura 34. Conversión de etanol tras 5 horas de reacción a distintos WHSV para los 4 catalizadores probados.

Como podemos ver, para la conversión, el catalizador Ce-La-Co-Sep presenta resultados peores para los dos primeros flujos, pero para la reacción con flujos altos desde el principio resulta ser el que mejor resultado arroja seguido muy de cerca por Co-Sep y por Ce-La/Co-Sep.

Por otra parte, los otros tres catalizadores presentan unas conversiones casi totales para las dos primeras condiciones de flujo, pero ven reducido este parámetro al aumentar su caudal a 0,08 ml/min, sobre todo Co-Sep y La*-Co-Sep.

Llama la atención sobre todo el comportamiento del catalizador Ce-La-Co-Sep que presenta el mejor comportamiento a $3,03 \text{ h}^{-1}$ cuando el catalizador está nuevo, pero, sin embargo, cuando se utilizó ese flujo tras una etapa previa de reacción a 0,04 ml/min la conversión fue menor y algo irregular, como se puede ver en la Figura 28.

Para las selectividades a H₂ y CO, que se pueden ver en la Figura 35 y Figura 36 se obtienen resultados dispares.

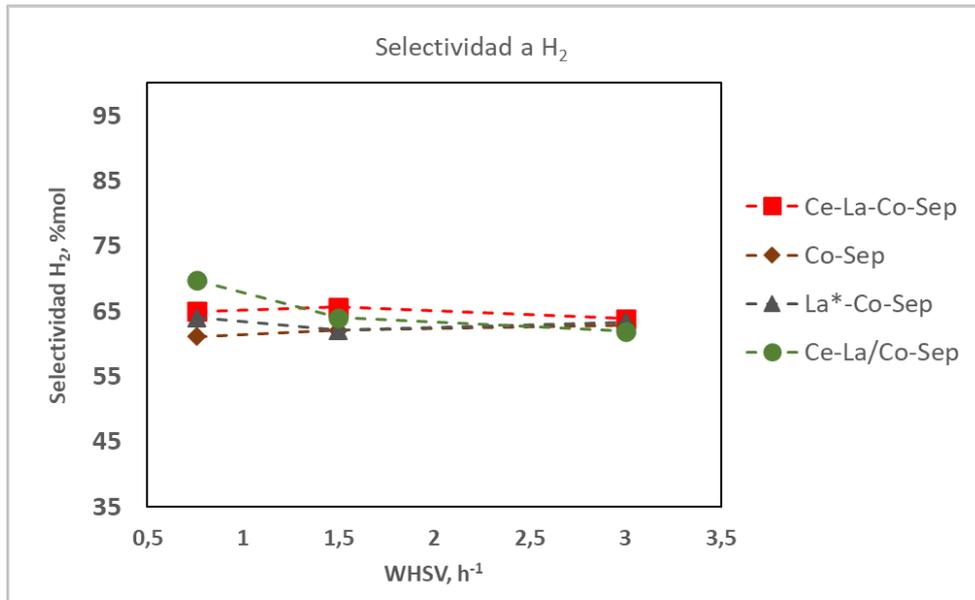


Figura 35. Selectividad a H₂ tras 5 horas de reacción a distintos WHSV para los 4 catalizadores probados.

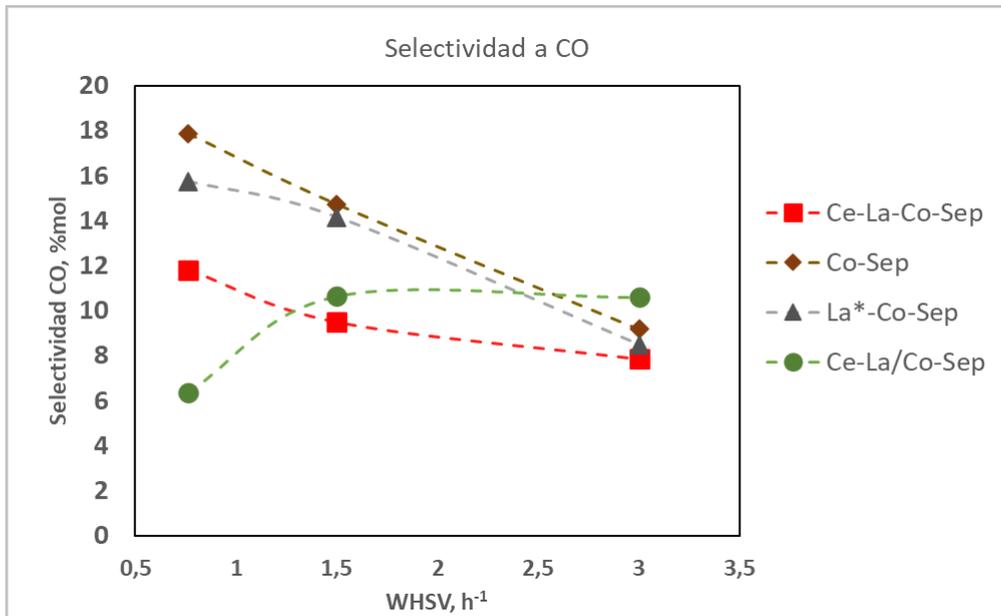


Figura 36. Selectividad a CO tras 5 horas de reacción a distintos WHSV para los 4 catalizadores probados.

Por un lado, la selectividad a H₂ se mantiene muy similar para todos los catalizadores y todos los tiempos de contacto.

Por otro lado, para la selectividad a CO el catalizador Ce-La/Co-Sep presenta un comportamiento distinto al resto aumentando su selectividad al disminuir el tiempo de contacto, presentando una selectividad mucho menor al resto para WHSV 0,76 h⁻¹ y ligeramente superior para WHSV 3,03 h⁻¹.

En vista de todo lo anterior podemos concluir que el catalizador Ce-La/Co-Sep, se presenta como la mejor opción en general, pues presenta los mejores resultados en la reacción a WHSV variable, sobre todo en las selectividades de H₂ y CO. En las otras dos reacciones presenta unos resultados que similares al resto e incluso ligeramente mejores con WHSV 0,76 h⁻¹.

3.3. Caracterización de los catalizadores tras la reacción

3.3.1. Coque depositado

La primera variable a caracterizar tras la utilización de un catalizador con el objetivo de estudiar su degradación es la deposición de coque sobre el mismo. Para este cometido se realizaron dos análisis a cada catalizador, el análisis elemental, que proporciona información sobre la cantidad total de carbono depositado, y análisis RAMAN, que caracteriza dicho carbono en carbono amorfo y carbono en forma de nanotubos.

Análisis elemental:

Esta técnica nos permitió analizar la cantidad presente en cada catalizador de Carbono, Hidrógeno y Azufre.

En este caso la cantidad de Carbono fue el principal dato de interés, dado que la misma corresponde a la formación de coque, que contribuye en gran medida a la desactivación del catalizador.

Los resultados para cada uno de los catalizadores son los mostrados en la Tabla 17.

Tabla 17. Resultados del análisis elemental tras la reacción para los catalizadores a distintos tiempos de contacto.

	Metales	%C	%H	%S
WHSV 0,76 h ⁻¹	Ce-La-Co-Sep	15,095	0,407	0,000
	Co-Sep	19,981	0,380	0,000
	La*-Co-Sep	9,867	0,305	0,000
	Ce-La/Co-Sep	12,790	0,372	0,000
WHSV 1,51 y 3,03 h ⁻¹	Ce-La-Co-Sep	16,572	0,438	0,000
	Co-Sep	39,363	0,554	0,000
	La*-Co-Sep	28,577	0,436	0,000
	Ce-La/Co-Sep	28,899	0,378	0,000

En la tabla anterior podemos ver 2 partes. Primero los resultados de los análisis elementales tras la reacción de bajo flujo. Tras ello, podemos ver los resultados tras las reacciones realizadas con el fin de estudiar la desactivación.

Lo primero que podemos ver es que el catalizador Co-Sep presenta una deposición de coque mucho mayor que el resto en ambas reacciones, el principal motivo podría ser la ausencia de La o Ce, metales que, como ya se comentaba en el capítulo 1, tienen como uno de sus objetivos precisamente evitar este suceso. Sin embargo, esto no parece tener una alta influencia en los resultados de reacción, pues no se aprecia una desactivación especialmente alta para este material, sobre todo en la reacción a flujo variable, donde vemos que hubo una deposición de coque muy alta pero el comportamiento catalítico del material es similar al del resto.

Para la reacción a WHSV variable el catalizador Ce-La-Co-Sep, que muestra un resultado discreto en las reacciones de bajo flujo presenta una deposición de coque significativamente menor al resto y

prácticamente idéntica a la que presento tras la reacción a mayor tiempo de contacto. Pese a esto, y en consonancia con lo mencionado en el párrafo anterior, esta baja deposición de coque no va unida a un comportamiento catalítico mejor en la reacción, pues como ya se vio, este catalizador es el que menores resultados de conversión y selectividad a H₂ arrojó para esta reacción.

Por desgracia, catalizadores usados en la reacción a WHSV 3,03 h⁻¹ no pudieron ser caracterizados como el resto tras su uso en esta reacción debido a la tardanza de estos análisis, limitándose su caracterización a análisis por DRX cuyos resultados veremos más adelante.

RAMAN:

Tras la comprobación de la cantidad de Carbono presente en los catalizadores, la técnica RAMAN nos permitió caracterizar dicho carbono. En este caso el carbono analizado se podía observar en dos formas distintas, una estructura amorfa o una estructura ordenada en nanotubos de carbono.

Para caracterizarlo se analizaron los diagramas extraídos y por integración se extrajo el área mostrado por cada tipo, que es directamente proporcional a la cantidad. Con este área se expresó la relación ID/IG entre ambos de la forma:

$$\frac{ID}{IG} = \frac{Area C_{Ordenado}}{Area C_{Amorfo}}$$

En este caso, en vez de usar las áreas se utilizó la media de las áreas obtenidas en varios mapeos diferentes, dado que al solicitar la caracterización se realizaron varios.

Los resultados son los mostrados en la Tabla 18.

Tabla 18. Resultado de la relación entre carbono en nanotubos y carbono amorfo para cada uno de los catalizadores.

Catalizador	Media	
	WHSV 0,76 h ⁻¹	WHSV 1,51-3,03 h ⁻¹
Ce-La-Co-Sep	0,904	0.826
Co-Sep	0,877	0.804
La*-Co-Sep	0,939	0.851
Ce-La/Co-Sep	-	0.873

En primer lugar, hay que comentar que el catalizador Ce-La/Co-Sep no presenta resultados para la reacción a WHSV 0,76 h⁻¹ debido a que los mapeos salieron mal. Los técnicos del equipo sugirieron como posible causa de este problema la presencia de alguna especie que emitiese fluorescencia.

Sobre los resultados arrojados, se observa que todos fueron bastante parejos presentando siempre una cantidad de carbono amorfo algo superior a la cantidad de carbono ordenado.

Comparando entre las distintas reacciones, se puede observar como para todos los casos la cantidad de carbono amorfo es superior en la reacción a menor tiempo de contacto.

3.3.2. Sinterización:

La otra característica a estudiar en lo que a la degradación de los catalizadores se refiere es su sinterización, es decir, el aumento del tamaño de partículas metálicas. Para caracterizar esto se utilizaron por un lado el análisis por DRX y por otro el estudio de los catalizadores por TEM.

DRX

Catalizadores usados

En el caso de los catalizadores usados se estudiaron los difractogramas de los catalizadores tras los 3 tipos de reacción llevados a cabo, los cuales se pueden ver en la Figura 37, la Figura 38 y la Figura 39.

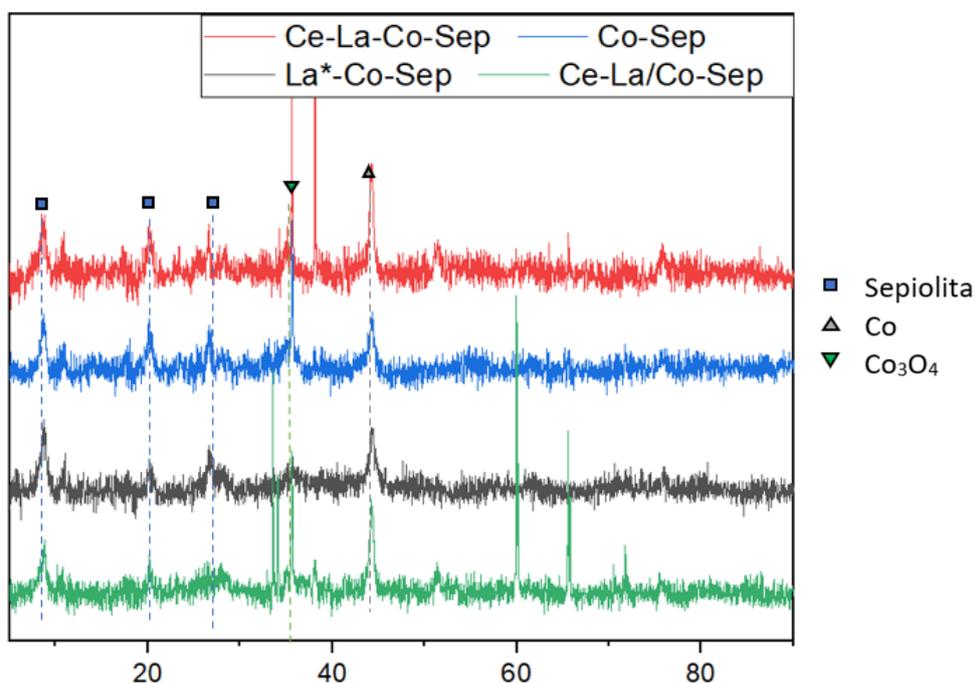


Figura 37. Difractogramas DRX de los catalizadores tras la reacción Ce-La-Co-Sep; Co-Sep, La*-Co-Sep y Ce-La/Co-Sep a WHSV 0,76 h⁻¹.

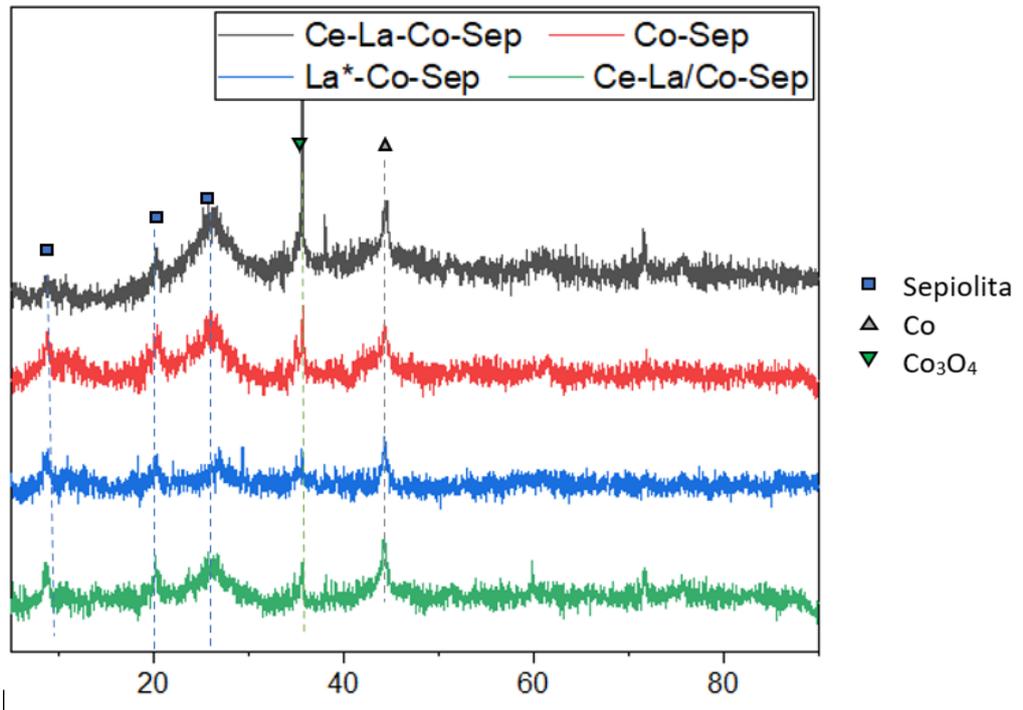


Figura 38. Difractogramas DRX de los catalizadores Ce-La-Co-Sep; Co-Sep, La*-Co-Sep y Ce-La/Co-Sep tras la reacción a 400 °C y WHSV variable entre 1.51 y 3.03 h⁻¹.

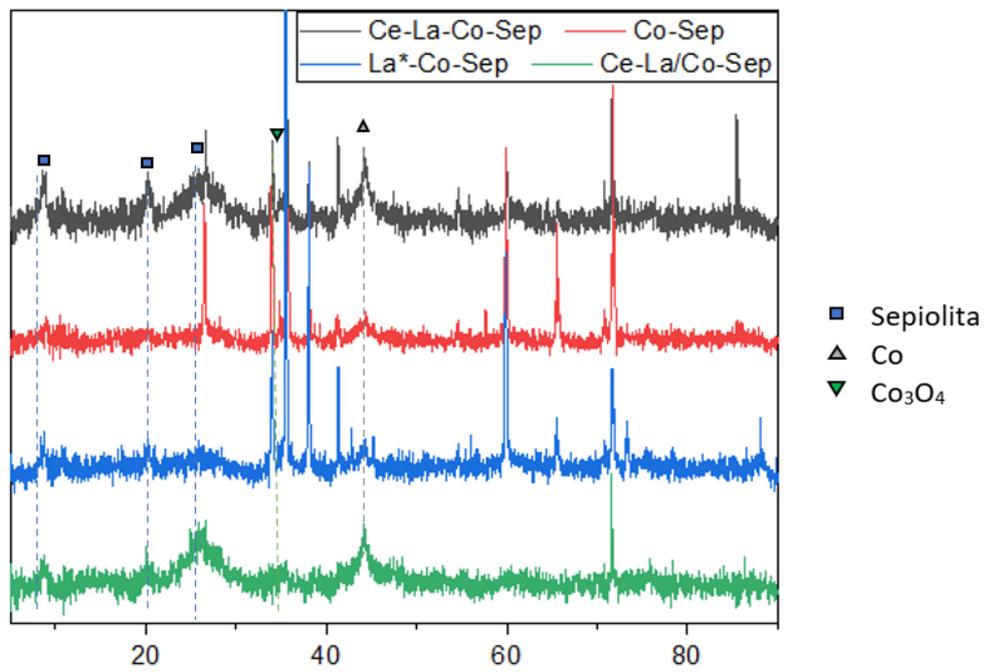


Figura 39 Difractogramas DRX de los catalizadores Ce-La-Co-Sep; Co-Sep, La*-Co-Sep y Ce-La/Co-Sep tras la reacción a WHSV 3.03 h⁻¹.

En la Figura 37 se presentan primero los resultados de DRX tras la reacción a bajo caudal. Estas reacciones son poco exigentes acorde a lo visto en los resultados de conversión, por ello, tal y como podemos observar, la estructura de los catalizadores se mantiene bastante parecida a la que presentaban los materiales reducidos, con un marcado pico para el Co metálico.

Sin embargo, para las otras reacciones vemos como el catalizador se degrada más y mantiene menos la intensidad del pico correspondiente al Co metálico. Esto es bastante evidente en el caso de la reacción a mayor WHSV ($3,03 \text{ h}^{-1}$), pues en ella se observa que para los catalizadores Co-Sep y La*-Co-Sep el pico del Co metálico se reduce drásticamente.

A mayores, en los catalizadores usados cabe resaltar que se aprecia la presencia de múltiples picos muy finos e intensos. Estos picos que no se aprecian en los demás difractogramas se atribuyen a posibles restos de lana de cuarzo y carburo de silicio, materiales que son introducidos en el reactor junto al catalizador y que pese al tamizado se aprecian a simple vista como contaminantes de la muestra una vez esta es extraída del reactor.

Tamaño de partícula.

Por último, los DRX proporcionan información sobre el tamaño de partícula mediante la ecuación de Scherrer. Los resultados de este análisis son los mostrados en la Tabla 19.

Tabla 19. Tamaño de partícula medido a partir de los espectros DRX de los catalizadores reducidos y tras su utilización en los tres tipos de reacciones.

	Tamaño de partícula (nm)			
	Reducido	Usado $0,76 \text{ h}^{-1}$	Usado $1,51-3,03 \text{ h}^{-1}$	Usado $3,03 \text{ h}^{-1}$
Ce-La-Co-Sep	13	12,1	30.1	17,1
Co-Sep	21,2	23,6	18.4	67
La*-Co-Sep	13,2	16	14.1	20,7
Ce-La/Co-Sep	9,4	20	14,5	14,8

Tras esto, se calculó el porcentaje de sinterización para cada catalizador a partir de estos datos obteniéndose lo mostrado en la Tabla 20.

Tabla 20. Porcentaje de sinterización de las partículas metálicas después de cada tipo de reacción.

	% Sinterización		
	Usado 0,76 h ⁻¹	Usado 1,51-3,03 h ⁻¹	Usado 3,03 h ⁻¹
Ce-La-Co-Sep	-6,9	131,5	31,5
Co-Sep	11,3	-13,2	216,0
La*-Co-Sep	21,2	6,8	56,8
Ce-La/Co-Sep	112,8	54,3	57,4

Como se puede ver en las tablas, para la reacción a bajo flujo el aumento del tamaño de partícula varía sobre todo en el caso del catalizador Ce-La/Co-Sep, Esto pese a que puede parecer grave, al comprobar los tamaños a que menor diámetro de partícula reducida tenía. Esto hace que, pese a la sinterización, el tamaño final de las partículas fuese reducido. Esto hace suponer que se tiene una buena resistencia de los materiales en estas condiciones.

Por el contrario, para las reacciones a mayor exigencia, es decir, a mayor flujo, se ve como claramente la degradación del catalizador Ce-La-Co-Sep es muy elevada para la reacción a flujo variable, lo cual se atribuye a una sinterización bastante grave que puede ser la causa de que este catalizador presente una menor conversión al resto en el tramo final de reacción como se veía en la **¡Error! No se encuentra el origen de la referencia.** Sin embargo, el aumento de tamaño es bastante menor en la reacción a alto flujo inicial.

De entre los demás materiales, Ce-La/Co-Sep, parece degradarse mucho menos que los otros para ambas reacciones a alto flujo, ya que Co-Sep y La*-Co-Sep presentan un aumento en el tamaño de partícula bastante significativo, sobre todo Co-Sep, para la reacción a WHSV 3,03 h⁻¹.

Esto último sugiere que la sinterización es un problema crítico en los catalizadores sin los tres metales que provoca que se desactiven para la reacción a alto flujo inicial tal haciendo que, pese a que a las demás condiciones se puedan equiparar al resto, al aumentar la exigencia presentan un comportamiento bastante peor, tal y como se puede ver en la Figura 34.

Lo cual indica que en lo que a mantenimiento de las partículas metálicas se refiere, Ce-La/Co-Sep es con diferencia el mejor de los 4 catalizadores probados en todas las reacciones.

TEM

Por último, el análisis por microscopía electrónica nos proporciona información diversa. Para empezar, mediante el conteo de partículas y su medida se puede establecer una distribución de los tamaños de estas, además de establecer un valor medio, que se puede ver en la Tabla 21.

Tabla 21. Resultado del diámetro medio de partícula medido a partir del conteo TEM para catalizadores reducidos, usados a WHSV 0,76 h⁻¹ y a WHSV variable de 1,51 a 3,03 h⁻¹.

	Reducido	Usado	Usado 400
Ce-La-Co-Sep	9,08	10,98	9,29
Co-Sep	10,50	8,73	5,82
La*-Co-Sep	7,01	12,25	6,91
Ce-La/Co-Sep	9,61	12,69	7,01

Llama la atención es el hecho de que para la reacción a 400 grados y WHSV variable el diámetro medio se reduce con respecto al diámetro tras su uso normal y en estado reducido. Esto se explica más que como una reducción del diámetro en sí, como una imposibilidad de contar muchas de las partículas de mayor tamaño, pues tras estas reacciones la formación de coque resultó más elevada y este se depositó mayoritariamente sobre las partículas de Co, que son las que hacen subir la media calculada. Como se puede ver, este suceso es mucho menos evidente en el catalizador Ce-La-Co-Sep, el cual sufrió mucha menos deposición de coque, tal y como veía en los resultados del análisis elemental.

Retomando resultados anteriores y ante estos datos, el comportamiento anómalo de Ce/La*-Co-Sep en la reacción a WHSV 0,76 puede tener relación con el aumento de tamaño observado en la microscopía TEM, pues mientras que en el análisis DRX el aumento de tamaño es mínimo, en TEM se observa como el tamaño medio si aumenta considerablemente.

La otra información que nos aporta la microscopía es sobre la distribución de las diferentes especies que conforman el material dentro de la estructura del catalizador. De esta forma, tal y como podemos ver en la Figura 26, a nivel nanométrico los catalizadores de sepiolita tienen una estructura alargada en forma de bastones de soporte con los metales presentes en forma de partículas redondeas de distintos tamaños que se distribuyen por toda la superficie del mineral. También se presentan agregados de material en forma de partículas mayores formadas por acumulación de metal, normalmente Co, en algunas zonas.

Como se puede ver, el catalizador no presenta cambios visibles en su estructura durante el proceso de reducción. Esto es debido a que este proceso tiene por único cometido reducir los óxidos que en estado calcinado se encuentran en una forma estructural igual a la que presentan los metales en estado reducido y estas dos estructuras no son distinguibles entre sí por este método.

Sin embargo, donde si se pueden distinguir evidentes cambios estructurales es en los catalizadores que ya han sido utilizados en reacción.

Tal y como se puede ver en la Figura 40 los catalizadores usados presentan, por un lado, estructuras de carbono en forma de nanotubos que salen de la estructura del soporte, estas estructuras se pueden observar en el centro de la imagen. Por otro lado, también se observa acumulación de coque amorfo sobre el catalizador que se ve en la imagen como zonas oscurecidas por la acumulación de materia en ellas.

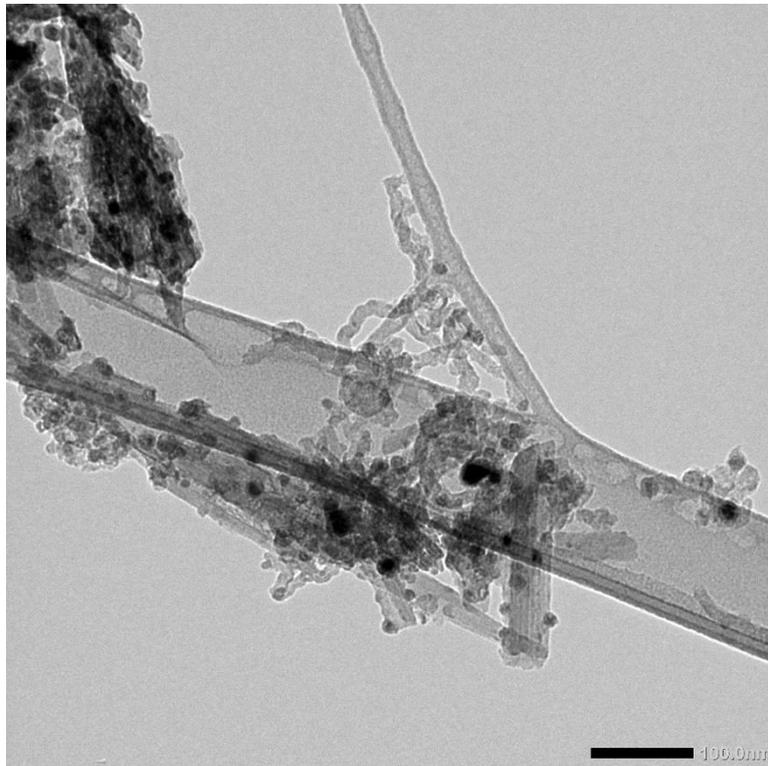


Figura 40. Fotografía TEM del catalizador Ce-La/Co-Sep usado en reacción con WHSV 0,76h⁻¹.

Análisis STEM

Por último, el análisis de TEM permite realizar también estudios sobre la composición de la muestra en cada zona eligiendo puntos concretos para analizar sobre fondo oscuro la composición del material. Estos análisis pueden ser útiles a la hora de comprender como se distribuye cada una de las distintas especies añadidas al catalizador a nivel nanométrico.

En la Figura 41 se puede ver una imagen del catalizador Ce-La/Co-Sep tomada sobre fondo oscuro con la indicación de los puntos donde se ha analizado la composición, la cual está indicada en la Tabla 22.

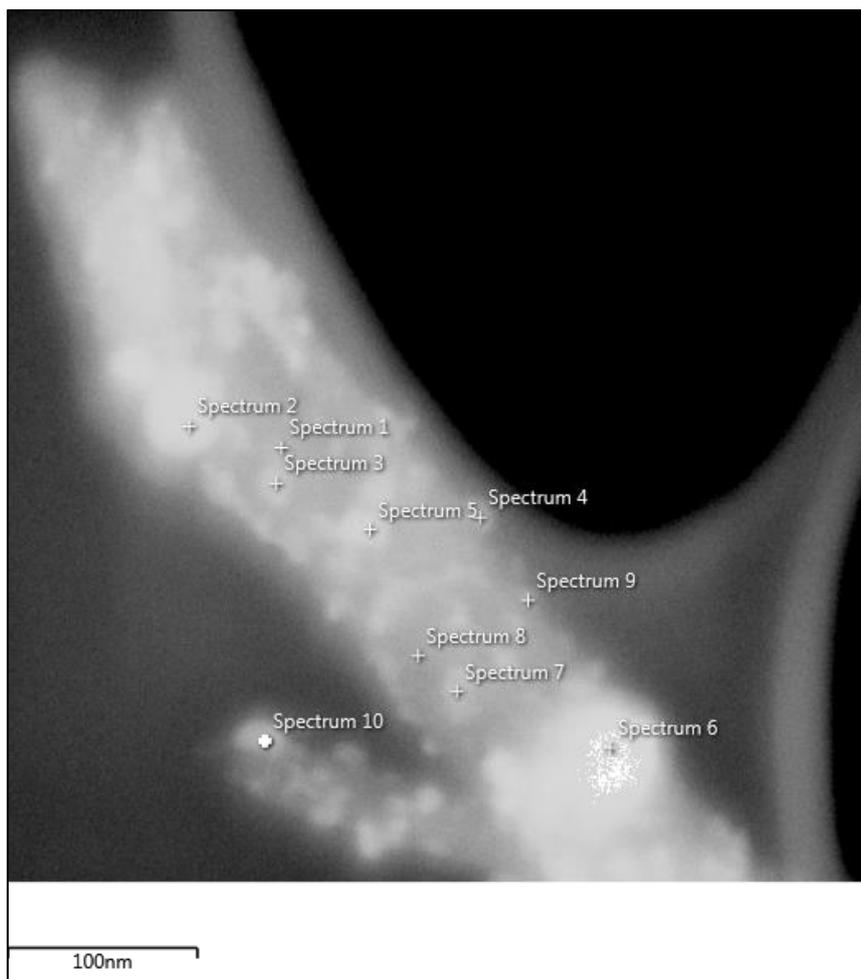


Figura 41. Imagen de TEM sobre fondo oscuro del catalizador Ce-La/Co-Sep reducido y la distribución de puntos elegidos para la realización del análisis de la composición.

Tabla 22. Resultado del análisis de composición de los espectros especificados en la Figura 41.

	Espectro 1	Espectro 2	Espectro 3	Espectro 4	Espectro 5
Mg	43,45	47,43	46,90	0,00	47,09
Si	54,90	44,14	51,59	87,56	51,87
Co	0,51	7,28	1,02	3,20	0,82
La	0,58	0,82	0,46	4,26	0,18
Ce	0,55	0,25	0,04	4,98	0,00
	Espectro 6	Espectro 7	Espectro 8	Espectro 9	Espectro 10
Mg	45,64	47,46	48,47	29,57	31,10
Si	37,79	47,96	49,46	60,77	37,96
Co	13,03	0,30	0,35	5,07	9,99
La	0,92	1,92	0,80	3,06	12,09
Ce	2,62	2,32	0,92	1,53	8,86

Como se puede ver, las zonas internas del material presentan una menor cantidad de metales, que se pueden apreciar más claramente en la zona exterior, donde estas partículas se ven de perfil, lo que permite su medida sin tanta presencia de sepiolita debajo.

Además, pese a que este catalizador es fruto de la impregnación de La y Ce sobre catalizador de Co coprecipitado, podemos encontrar puntos en los cuales se aprecian partículas compuestas por los 3 metales en proporciones similares, como los espectros 4 y 10. Sin embargo también encontramos puntos en los cuales hay aglomerados únicamente de Co (Espectro 2) o de La y Ce (Espectro 7). Esto indica que, pese a que la distribución es correcta, no todas las partículas presentan los tres metales.

4.CONCLUSIONES

En vista de lo expuesto en el apartado anterior se puede concluir:

- Se han conseguido sintetizar catalizadores soportados en sepiolita con Co promovidos con La y Ce en distintas proporciones y mediante distintos métodos de adición para su posterior empleo en la reacción de reformado con vapor de agua.
- En cuanto a los resultados de reacción, primero de todo que las propiedades fisicoquímicas de los catalizadores antes de la reacción resultan muy similares entre sí sin importar su método de preparación. La única diferencia que se puede encontrar es en el área de microporo donde se observa un área ligeramente mayor en los catalizadores que no tienen los tres metales añadidos. De todas maneras, estas diferencias no parecen suponer un factor a tener en cuenta en vista de que todas las áreas son de la misma magnitud y los resultados de reacción son parejos.
- El La y el Ce coprecipitados contribuyen a evitar la deposición de coque , esto se aprecia sobre todo en las reacciones a alta exigencia al comparar el Ce-La-Co-Sep con el resto de los catalizadores probados a WHSV alto. Sin embargo, esto no parece afectar a la conversión, pues los catalizadores Co-Sep, La*-Co-Sep y Ce-La/Co-Sep presentan rendimientos superiores a Ce-La-Co-Sep en la reacción WHSV variable, pese a que este es con bastante diferencia el que menos deposición de coque presenta. También se puede observar sobre este aspecto que todos los catalizadores, sin importar su composición o método de síntesis, presentan más cantidad de carbono amorfo que en nanotubos, aunque ambas cantidades están en el mismo orden de magnitud.

Sería interesante ver a WHSV 3,03 h⁻¹ la deposición de coque es aún mayor en estos tres catalizadores. De ser así, se confirmaría que esto no influye en el rendimiento de conversión, pues Ce-La/Co-Sep presentaría también deposición, pero se observan buenos resultados.

- Lo que más afecta a la conversión, aunque no a las selectividades, es la sinterización, pues Ce-La-Co-Sep da peor resultado en la reacción a WHSV 1,51 y 3,03 h⁻¹ donde según se ve en los DRX sufre sinterización. Esto mismo ocurre con los catalizadores Co-Sep y La*-Co-Sep en la reacción a WHSV 3,03 h⁻¹, donde la sinterización resulta un factor diferencial en las conversiones finales.

BIBLIOGRAFÍA

- Akande, Abayomi J., Raphael O. Idem, and Ajay K. Dalai. 2005. "Synthesis, Characterization and Performance Evaluation of Ni/Al₂O₃ Catalysts for Reforming of Crude Ethanol for Hydrogen Production." *Applied Catalysis A: General* 287(2): 159–75.
- Amelinckx, S., and J. Van Landuyt. 2003. "Transmission Electron Microscopy." In *Encyclopedia of Physical Science and Technology*, Academic Press, 53–87. <https://linkinghub.elsevier.com/retrieve/pii/B0122274105007894> (August 16, 2021).
- Asociación española del hidrógeno. "AEH." <https://www.aeh2.org/hidrogeno/>.
- Auprêtre, Fabien, Claude Descorme, and Daniel Duprez. 2002. "Bio-Ethanol Catalytic Steam Reforming over Supported Metal Catalysts." *Catalysis Communications* 3(6): 263–67.
- Baruah, Renika et al. 2015. "Advances in Ethanol Autothermal Reforming." *Renewable and Sustainable Energy Reviews* 51: 1345–53.
- BP. 2020. "Statistical Review of World Energy." : 8–12. <https://www.bp.com/content/dam/bp/business-sites/en/global/corporate/pdfs/energy-economics/statistical-review/bp-stats-review-2020-full-report.pdf>.
- Busca, Guido. 2014. *Heterogeneous Catalytic Materials: Solid State Chemistry, Surface Chemistry and Catalytic Behaviour*. Elsevier.
- "Caracterización y Análisis de Superficies." <https://www.uv.es/uvweb/instituto-ciencia-materiales-icmuv/es/icmuv/tecnicas-disponibles/caracterizacion-analisis-superficies-1285931283308.html> (August 15, 2021).
- Cerdá-Moreno, C., J. F. Da Costa-Serra, and A. Chica. 2019. "Co and La Supported on Zn-Hydrotalcite-Derived Material as Efficient Catalyst for Ethanol Steam Reforming." *International Journal of Hydrogen Energy* 44(25): 12685–92. <https://riunet.upv.es/handle/10251/159607> (July 2, 2021).
- "Chapter 11 Temperature Programmed Reduction and Sulphiding." 1993. In *Studies in Surface Science and Catalysis*, Elsevier, 401–17.
- Chen, Mingqiang et al. 2019. "Hydrogen Production from Ethanol Steam Reforming: Effect of Ce Content on Catalytic Performance of Co/Sepiolite Catalyst." *Fuel* 247: 344–55.
- Chica, Antonio, and Salvador Sayas. 2009. "Effective and Stable Bioethanol Steam Reforming Catalyst Based on Ni and Co Supported on All-Silica Delaminated ITQ-2 Zeolite." *Catalysis Today* 146(1–2): 37–43.
- Contreras, J. L. et al. 2014. "Catalysts for H₂ Production Using the Ethanol Steam Reforming (a Review)." *International Journal of Hydrogen Energy* 39(33): 18835–53.
- Corma, Avelino, Sara Iborra, and Alexandra Velty. 2007. "Chemical Routes for the Transformation of Biomass into Chemicals." *Chemical Reviews* 107(6): 2411–2502. <https://doi.org/10.1021/cr050989d>.
- da Costa Serra, Javier Francisco, Antonio (dir. tes) Chica Lara, and Miguel Ángel (tut. tes) Miranda Alonso. 2016. "Desarrollo de Nuevos Catalizadores de Reformado de Bioetanol Para La

- Producción Sostenible de H2.”
<https://dialnet.unirioja.es/servlet/tesis?codigo=115165&orden=0&info=link>.
- “Cristalografía. Dispersión y Difracción. Ley de Bragg.”
https://www.xtal.iqfr.csic.es/Cristalografia/parte_05_5.html (August 13, 2021).
- Cullity, B D, and Stuart R Stock. 2001. *Elements of X-Ray Diffraction*. Upper Saddle River, NJ: Prentice Hall.
- Deluga, G. A., J. R. Salge, L. D. Schmidt, and X. E. Verykios. 2004. “Renewable Hydrogen from Ethanol by Autothermal Reforming.” *Science* 303(5660): 993–97.
<https://science.sciencemag.org/content/303/5660/993> (July 1, 2021).
- Española., Real academia de la lengua. “Definición de Biomasa.” <https://dle.rae.es/biomasa>.
- Fundación Endesa. “¿Qué Es La Biomasa?” <https://www.fundacionendesa.org/es/centrales-renovables/a201908-central-de-biomasa>.
- García Muñoz, Begoña. 2020. “Síntesis de Catalizadores de Co-La-Ce Soportados Para El Reformadocatalítico de Residuos Alcohólicos. Estudio Comparativo Del Reformado Con Vapor de Agua, Reformado Seco y Reformado Autotérmico.” Universitat Politècnica de València.
<https://riunet.upv.es/handle/10251/151930> (July 1, 2021).
- Hernández-Soto, M.C. et al. 2019. “Valorization of Alcoholic Wastes from the Vinery Industry to Produce H2.” *International Journal of Hydrogen Energy* 44(20): 9763–70.
<https://linkinghub.elsevier.com/retrieve/pii/S0360319918339995> (July 2, 2021).
- Hodkiewicz, Joe. “Characterizing Carbon Materials with Raman Spectroscopy.” *Thermo Fisher Scientific*.
- Hou, Tengfei et al. 2015. “Hydrogen Production from Ethanol Reforming: Catalysts and Reaction Mechanism.” *Renewable and Sustainable Energy Reviews* 44: 132–48.
- IEA. 2019. *The Future of Hydrogen*. https://iea.blob.core.windows.net/assets/9e3a3493-b9a6-4b7d-b499-7ca48e357561/The_Future_of_Hydrogen.pdf.
- . 2020. “World Energy Outlook 2020.” <https://www.iea.org/reports/world-energy-outlook-2020>.
- Instituto de Catálisis y Petroleoquímica (CSIC). “ESPECTROSCOPÍA DE EMISIÓN ATÓMICA ICP-OES.”
- IRENA. 2020. “Global Renewables Outlook: Energy Transformation 2050.” https://www.irena.org/-/media/Files/IRENA/Agency/Publication/2020/Apr/IRENA_Global_Renewables_Outlook_2020.pdf.
- Kobayashi, Makoto, and Maria Flytzani-Stephanopoulos. 2002. “Reduction and Sulfidation Kinetics of Cerium Oxide and Cu-Modified Cerium Oxide.”
- Laboratorio de técnicas instrumentales UVa. “Espectrometría de Fluorescencia de Rayos X.” <https://laboratorioteccnicasinstrumentales.es/analisis-quimicos/espectrometra-de-fluorescencia-de-rayos-x> (August 14, 2021).
- Larminie, James. 2003. *Fuel Cell Systems Explained*. ed. Andrew Dicks. Place of publication not identified: John Wiley & Sons Incorporated. book.
- Lazar, Mihaela D., Lacrimioara Senila, Monica Dan, and Maria Mihet. 2019. “Crude Bioethanol

- Reforming Process: The Advantage of a Biosource Exploitation.” In *Ethanol: Science and Engineering*, Elsevier, 257–88.
- Linares Hurtado, José Ignacio., and Beatriz Yolanda Moratilla Soria. 2007. “El Hidrógeno Como Vector Energético (II/II).” *Anales de mecánica y electricidad*. 84(3): 5–11.
- MAN. 2020. “MAN PRESENTA UNA HOJA DE RUTA DE CERO EMISIONES.” <https://www.man.eu/es/es/sobre-nosotros/prensa-y-medios/news/man-presenta-una-hoja-de-ruta-de-cero-emisiones-28611.html>.
- Menor, M., S. Sayas, and A. Chica. 2017. “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: 351–58.
- “Microscopia Electrónica de Transmisión: Servicio de Microscopía Electrónica: UPV.” <http://www.upv.es/entidades/SME/info/753329normalc.html> (August 16, 2021).
- O’Hayre, Ryan, Suk-Won Cha, Whitney Colella, and Fritz B. Prinz. 2005. *Fuel Cell Fundamentals*. eds. Ryan O’Hayre, Suk-Won Cha, Whitney Colella, and Fritz B. Prinz. Hoboken, NJ: John Wiley & Sons. book.
- Ogo, Shuhei, and Yasushi Sekine. 2020. “Recent Progress in Ethanol Steam Reforming Using Non-Noble Transition Metal Catalysts: A Review.” *Fuel Processing Technology* 199: 106238.
- ONU. 2015. *Acuerdo de Paris*. https://unfccc.int/sites/default/files/spanish_paris_agreement.pdf.
- Pandey, Aman et al. 2017. “Nonreducible, Basic La₂O₃ to Reducible, Acidic La₂-XSb_xO₃ with Significant Oxygen Storage Capacity, Lower Band Gap, and Effect on the Catalytic Activity.” *Journal of Physical Chemistry C* 121(1): 481–89.
- Pérez, J. G. 2011. “Reformado Con Vapor de Agua de Bioetanol Utilizando Catalizadores de Cobalto. Influencia Del Método de Incorporación Del Cobalto.” Universidad Politécnica de Valencia., https://riunet.upv.es/bitstream/handle/10251/15712/PROYECTO_MASTER_QS_JJGONZALEZ.pdf?sequence=1.
- Ramírez Fernández, Mario. 2016. “Estudio de La Cristaloquímica y Cuantificación Por Difracción de Rayos X En Materiales Tipo Hidrotalcita Procedentes de La Química Del Cemento.” <https://repositorio.uam.es/handle/10486/672349> (August 13, 2021).
- Riva, Roberto, Hans Miessner, Roberto Vitali, and Gastone Del Piero. “Metal–Support Interaction in Co/SiO₂ and Co/TiO₂.” *Applied Catalysis A: General* 196(1): 111–23. https://www.academia.edu/9287849/Metal_support_interaction_in_Co_SiO_2_and_Co_TiO_2 (September 14, 2021).
- Santiago, Oscar. 2018. “¿Es El Hidrógeno Peligroso?” *Apilados*. <http://apilados.com/blog/es-el-hidrogeno-peligroso/>.
- Skoog, Douglas A., F. James Holler, and Stanley R. Crouch. *Principles of Instrumental Analysis*. Seventh edition.
- Staffell, Iain et al. 2019. “The Role of Hydrogen and Fuel Cells in the Global Energy System.” *Energy & Environmental Science* 12(2): 463–91. <http://dx.doi.org/10.1039/C8EE01157E>.
- Steen, E. “TPR Study on the Preparation of Impregnated Co/SiO₂Catalysts.” *Journal of Catalysis* 162(2): 220–29. https://www.academia.edu/47589679/TPR_Study_on_the_Preparation_of_Impregnated_Co_Si

O₂Catalysts (September 14, 2021).

Universidad de Alicante. "TEMA 3. CROMATOGRFÍA DE GASES ." *Repositorio institucional de la universidad de Alicante*. <https://rua.ua.es/dspace/bitstream/10045/8247/4/T3gascromat.pdf> (September 10, 2021).

Le Valant, Anthony et al. 2011. "Effect of Higher Alcohols on the Performances of a 1%Rh/MgAl₂O₄/Al₂O₃ Catalyst for Hydrogen Production by Crude Bioethanol Steam Reforming." *International Journal of Hydrogen Energy* 36(1): 311–18. <https://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S0360319910018264>.

Wang, H. Y., and E. Ruckenstein. 2002. "Formation of Filamentous Carbon during Methane Decomposition over Co–MgO Catalysts." *Carbon* 40(11): 1911–17.

Yu, Jie, José A Odriozola, and Tomas R Reina. 2019. "Dry Reforming of Ethanol and Glycerol: Mini-Review." *Catalysts* 9(12).

PRESUPUESTO

1. REACTIVOS

El presupuesto de reactivos contiene tanto los materiales utilizados para la síntesis de los catalizadores como los materiales necesarios para llevar a cabo todos los experimentos de reacción de los que consta el trabajo.

El precio de cada producto y la cantidad utilizada de cada uno se muestra en la Tabla 23 mostrada a continuación. Los precios han sido consultados en los catálogos online de Sigma-Aldrich y Labbox.

Tabla 23. Presupuesto de reactivos.

Reactivos				
Producto	Cantidad	Base imponible	Iva 21%	Coste final
Sepiolita	150 g	0,99 €/kg	0,21 €/kg	0,18 €
Carburo de silicio tamizado	100 g	9,60 €/kg	2,02 €/kg	1,16 €
Hidróxido de sodio	48 g	89,26 €/kg	18,74 €/kg	5,18 €
Nitrato de cobalto (II) hexahidratado	130 g	757,02 €/kg	158,98 €/kg	119,08 €
Nitrato de lantano (III) hexahidratado	15 g	401,65 €/kg	84,35 €/kg	7,29 €
Nitrato de Cerio (III) hexahidratado	10 g	3041,32 €/kg	638,68 €/kg	36,80 €
Ácido nítrico	5 ml	200,46 €/L	42,10 €/L	1,21 €
Agua Milli-Q	4 L	1,67 €/L	0,35 €/L	8,08 €
N ₂	3124,8 L	0,05 €/L	0,01 €/L	172,14 €
H ₂	504 L	0,05 €/L	0,01 €/L	32,39 €
EtOH	0,10416 L	19,50 €/L	4,10 €/L	2,46 €
Total				385,98 €

2. EQUIPO DE REACCIÓN

Este equipo se trata de un equipo que ya estaba en uso antes de la realización de este trabajo y que se seguirá utilizando por otros usuarios para posteriores trabajos. Por esta razón, el presupuesto de este equipo se calcula como amortización del coste total.

Se define amortización (A) como:

$$A = \frac{1,5 * p * t * a}{T}$$

Siendo:

P→ Coste total del equipo [€]

t→ Periodo de trabajo [años]

a→ Porcentaje de utilización [tanto por uno]

T→ Vida útil del equipo [años].

En el caso de los equipos de reacción se estima un periodo de trabajo de 0,5 años, un porcentaje de utilización de un tercio y una vida útil de 20 años.

En la siguiente Tabla 24 se muestra el precio total del equipo proporcionado por el taller al que le fue encargada su fabricación y el precio del cromatógrafo de gases y su software de control que también forman parte del equipo de reacción.

Tabla 24. Presupuesto del equipo de reacción.

Equipo de reacción				
Equipo Unidades	Base imponible	IVA (21%)	Precio total	Amortización
Reactor	24.793 €	5.207 €	30.000 €	371 €
Cromatógrafo	23.140 €	4.860 €	28.000 €	347 €
Software controlador	2.479 €	521 €	3.000 €	37 €
			Total	754,88 €

3. EQUIPOS AUXILIARES

El presupuesto de los equipos auxiliares, mostrado en la Tabla 25 engloba los equipos e instrumentos necesarios tanto para la síntesis de los catalizadores como para su pretratamiento. Se trata de componentes existentes en el laboratorio antes de la realización de este trabajo y utilizados por todos los usuarios. Por esta razón, y al igual que el apartado anterior, el presupuesto de estos equipos se calcula como amortización del coste total.

En este caso el tiempo de vida útil se ha estimado para cada equipo en función de su naturaleza, durabilidad y fragilidad frente a accidentes. El tiempo de uso se ha estimado también de 0,5 años y el porcentaje de uso se ha estimado en función de la cantidad de usuarios y de la frecuencia de utilización.

Tabla 25. Presupuesto de equipos auxiliares.

Equipos auxiliares							
Equipo	Base imponible	IVA (21%)	Cantidad [uds]	Porcentaje de uso	Tiempo de amortización [Años]	Amortización	
Espátula	1,40 €	0,30 €	4	0,33	3	0,56	€
Vaso de precipitados de vidrio 250ml	1,08 €	0,23 €	3	0,1	3	0,10	€
Vaso de precipitados de poliprop. 500ml	0,79 €	0,17 €	1	0,1	3	0,02	€
Probeta de vidrio 10ml	2,07 €	0,44 €	1	0,1	3	0,06	€
Probeta de vidrio 1 L	15,25 €	3,20 €	1	0,1	3	0,46	€
Imán 40mm	2,00 €	0,42 €	1	0,33	3	0,20	€
Embudo Büchner	10,57 €	2,22 €	1	0,1	3	0,32	€
Matraz kitasato vidrio 3L	41,31 €	8,67 €	1	0,1	3	1,25	€
Mortero de porcelana 100ml	3,83 €	0,81 €	1	0,1	5	0,07	€
Tamiz 0,2mm	60,40 €	12,68 €	1	0,1	5	1,10	€
Tamiz 0,4mm	60,40 €	12,68 €	1	0,1	5	1,10	€
Fondo Tamiz	33,55 €	7,05 €	1	0,1	5	0,61	€
Agitador magnético	225,65 €	47,39 €	1	0,1	5	4,10	€
pH-metro	387,83 €	81,45 €	1	0,1	5	7,04	€
Bomba perfusora	413,22 €	86,78 €	1	0,1	5	7,50	€
Balanza analítica	693,39 €	145,61 €	1	0,1	5	12,59	€
Bomba de vacío	325,88 €	68,43 €	1	0,1	10	2,96	€
Prensa-pastilladora	368,38 €	77,36 €	1	0,1	10	3,34	€
Estufa	1.175,21 €	246,79 €	1	0,1	15	7,11	€
Horno mufla	1.603,44 €	336,72 €	1	0,33	15	32,01	€
Total						82,49	€

4. MATERIAL FUNGIBLE

El presupuesto de material fungible contiene los materiales que se consumieron con su uso durante todo el proceso experimental del trabajo.

El precio de cada material y la cantidad utilizada de cada uno se muestra en la Tabla 26, donde los precios han sido consultados en el catálogo online de Labbox.

Tabla 26. Presupuesto del material fungible.

Material fungible				
	Base imponible	IVA (21%)	Cantidad [uds]	Total
Vial de vidrio 30	1,08 €	0,23 €	3	3,91 €
Pipeta pasteur vidrio	0,03 €	0,03 €	30	2,02 €
Pipeta pasteur Polietileno	0,66 €	0,66 €	30	39,60 €
Jeringa de plástico 2ml	0,17 €	0,17 €	25	8,50 €
Jeringa de plástico 50ml	1,20 €	1,20 €	5	12,00 €
Papel de filtro 150mm	0,04 €	0,04 €	7	0,49 €
Tubo Eppendorf	0,02 €	0,02 €	100	3,00 €
Rollo cinta teflón	12,79 €	12,79 €	1	25,58 €
Bata	20,91 €	20,91 €	1	41,82 €
Gafas	4,64 €	4,64 €	1	9,28 €
Guantes de nitrilo (100uds)	0,20 €	0,20 €	200	80,00 €
Mascarilla FFP3	8,00 €	8,00 €	1	16,00 €
Mascarilla FFP2	0,25 €	0,25 €	150	75,00 €
Total				317,20 €

5. PERSONAL

El presupuesto de personal contiene las horas dedicadas de cada una de las personas que han formado parte de este trabajo.

El coste de cada una de las personas implicadas junto con la cantidad de horas dedicadas y el presupuesto total, ambos estimados de forma aproximada, se muestran en la Tabla 27.

Tabla 27. Presupuesto de personal.

Persona	Tiempo [h]	Precio [€/h]	Total [€]
Alumno realizando TFM	400	15	6000
Profesor tutor	20	45	900
Profesor cotutor	50	30	1500
Especialista técnico de laboratorio	50	20	1000
		Total [€]	9400

6. COSTES INDIRECTOS

Los costes indirectos del proyecto han sido calculados mediante la estimación de que suponen un 10% de los costes directos del mismo y han sido desglosados como:

- Un 4% en concepto de gastos de electricidad.
- Un 1% en concepto de gastos de agua corriente.
- Un 5% en concepto de servicios auxiliares.

Con estas estimaciones, el presupuesto de gastos indirectos resulta por tanto el visto en la

Tabla 28. Presupuesto de los costes indirectos.

Costes indirectos			
	Coste	IVA (21%)	Total [€]
Electricidad	437,62	91,90	529,52
Agua	109,41	22,98	132,38
Servicios auxiliares	547,03	-	547,03
		Total	1208,93

7. PRESUPUESTO TOTAL

La suma de todo lo anteriormente expuesto conduce al presupuesto total, que se puede ver en la .

Tabla 29. Presupuesto total.

Presupuesto total	
	Total [€]
Reactivos	385,98
Equipo de reacción	754,88
Equipos auxiliares	82,49
Material fungible	317,20
Personal	9400,00
Gastos Indirectos	1208,93
Total	12149,46

Por tanto, el presupuesto total de este proyecto es de DOCE MIL CIENTO CUARENTA Y NUEVE CON CUARENTA Y SEIS EUROS.