



UNIVERSITAT  
POLITÈCNICA  
DE VALÈNCIA



UNIVERSITAT POLITÈCNICA DE VALÈNCIA

Instituto Universitario Mixto de Tecnología Química

Desarrollo de catalizadores bifuncionales para la reacción de  
Water Gas Shift (WGS) con adsorción simultánea de CO<sub>2</sub>

Trabajo Fin de Máster

Máster Universitario en Química Sostenible

AUTOR/A: Díaz Díaz, Adrián

Tutor/a: Chica Lara, Antonio

CURSO ACADÉMICO: 2023/2024



UNIVERSITAT  
POLITÈCNICA  
DE VALÈNCIA

*INSTITUTO UNIVERSITARIO MIXTO DE TECNOLOGÍA QUÍMICA*

(UPV-CSIC)



TESIS DE FIN DE MÁSTER  
EN QUÍMICA SOSTENIBLE

# Desarrollo de catalizadores bifuncionales para la reacción de “Water Gas Shift” (WGS) con adsorción simultánea de CO<sub>2</sub>

Alumno:

Adrián Díaz-Díaz

Director de TFM:

Dr. Antonio Chica

Curso académico: 2023/2024



## ***Agradecimientos***

Quiero agradecer en primer lugar a mi director de TFM, Antonio Chica Lara, por darme la oportunidad de realizar este trabajo de fin de máster en el grupo de conversión y almacenamiento de energías, por su paciencia y guía durante el desarrollo del mismo. También quiero agradecer al grupo por toda la ayuda, en especial a Pedro, Eva, Javi y Álvaro por toda la compañía y paciencia brindadas durante el desarrollo de los experimentos y la escritura. Sinceramente pienso que son un grupo de personas excepcionales, que me han ayudado a mejorar mucho como científico y como persona.

Por último, quiero dar las gracias a mi familia y mi pareja por todo el cariño y apoyo que me han dado y siguen dando incondicionalmente. En gran medida, gracias a ello he podido seguir avanzando poco a poco.

Por todo ello, lo único que puedo decir es gracias...

## **RESUMEN**

La creciente conciencia ambiental de la sociedad actual está impulsando la búsqueda de alternativas más económicas y sostenibles a los combustibles fósiles. Una de las opciones energéticas con mayor potencial es el hidrógeno como vector energético. Este puede producirse a partir de fuentes renovables y al utilizarse como combustible no genera contaminantes, ya que su combustión solo produce agua como subproducto.

Con la realización de este TFM se ha intentado explorar la producción del hidrógeno bajo en emisiones, mediante el uso de la reacción de water gas shift (WGS), simulando productos del reformado de biogás como fuente principal para su obtención.

Para ello se han empleado catalizadores de cobalto soportados en hidróxidos dobles laminares con diferentes relaciones Ca:Mg (1:0, 1;1 y 0:1). Estos fueron caracterizados mediante técnicas como DRX, TG, Área BET e ICP. También se realizó una caracterización por adsorción de CO<sub>2</sub> en las mismas condiciones en las que se ha llevado a cabo la reacción de WGS.

Los resultados obtenidos muestran que el material tipo hidrotalcita que contiene solo calcio presenta los mejores resultados, con conversiones de CO >97% a 400°C. Estos resultados parecen estar relacionados con la mayor capacidad de adsorción de CO<sub>2</sub> que presenta este material, debido a la presencia de CaO en mayores cantidades, comparado con el resto de los hidróxidos dobles laminares. Estos resultados abren un camino prometedor para proseguir con el desarrollo y optimización de catalizadores de WGS mediante el empleo de hidróxidos dobles laminares con adsorción simultánea de CO<sub>2</sub>.

## **ABSTRACT**

The growing environmental awareness in today's society is driving the search for more economical and sustainable alternatives to fossil fuels. One of the energy options with the greatest potential is hydrogen as an energy vector. It can be produced from renewable sources, and when used as a fuel, it does not generate pollutants, as its combustion only produces water as a byproduct.

This Master's Thesis aims to explore the production of low-emission hydrogen through the use of the water-gas shift (WGS) reaction, simulating products from biogas reforming as the main source for its production.

Cobalt catalysts supported on layered double hydroxides with different Ca:Mg ratios (1:0, 1:1, and 0:1) were used. These were characterized using techniques such as XRD, TG, BET area, and ICP. Additionally, CO<sub>2</sub> adsorption characterization was performed under the same conditions as the WGS reaction.

The results show that the hydrotalcite-type material containing only calcium presents the best outcomes, with CO conversions >97% at 400°C. These results seem to be related to the higher CO<sub>2</sub> adsorption capacity of this material, due to the greater presence of CaO compared to the other layered double hydroxides. These findings open a promising path for the further development and optimization of WGS catalysts using layered double hydroxides with simultaneous CO<sub>2</sub> adsorption.

# ÍNDICE

1. INTRODUCCIÓN.....	10
1.1 Importancia del hidrógeno .....	10
1.2 Métodos de producción de hidrógeno .....	12
1.3 Reacción de water gas shift.....	14
1.3.1 Desactivación del catalizador .....	15
1.3.2 Fases metálicas activas .....	16
1.3.2.1 Catalizadores basados en hierro .....	16
1.3.2.2 Catalizadores de cobre .....	17
1.3.2.3 Catalizadores basados en metales nobles.....	17
1.3.2.4 Catalizadores basados en níquel.....	17
1.3.2.5 Catalizadores basados en cobalto y molibdeno .....	18
1.3.3 Catálisis bifuncional y water gas shift .....	19
1.3.4 Hidróxido doble laminar .....	20
2. OBJETIVOS .....	23
3. METODOLOGÍA .....	24
3.1 Listados de materiales .....	24
3.2 Síntesis de catalizadores .....	25
3.2.1 Primera calcinación.....	26
3.2.2 Impregnación .....	27
3.2.3 Segunda calcinación .....	28
3.3 Caracterización.....	29
3.3.1 DRX en polvo .....	29
3.3.2 AES-ICP .....	30

3.3.3 Área BET .....	31
3.3.4 TG.....	31
3.3.5 Curvas de adsorción de CO <sub>2</sub> a temperaturas de reacción .....	31
3.4 Reacción.....	34
3.4.1 Equipo de reacción .....	34
3.4.2 Condiciones de reacción .....	35
3.4.3 Etapas de Reacción .....	36
4. RESULTADOS Y DISCUSIÓN.....	37
4.1 Resultados DRX .....	37
4.2 Resultados de TG .....	41
4.3 Resultados de AES-ICP .....	44
4.4 Resultados área BET .....	45
4.5 Resultados de curvas de adsorción de CO <sub>2</sub> a temperaturas de reacción.....	45
4.6 Resultados de Reacción .....	47
4.6.1 Actividad. ....	47
4.6.1 Selectividad .....	49
5. CONCLUSIONES.....	52
6. BIBLIOGRAFÍA.....	53



# Índice de Ilustraciones, Gráficas, Esquemas y Tablas.

## Ilustraciones:

Ilustración 1: IRENA (2020), Green Hydrogen: A guide to policy making, International Renewable Energy Agency, Abu Dhabi.....	12
Ilustración 2: Efecto de la sinterización (7).....	16
Ilustración 3: Mejora de WGS por adsorción de CO <sub>2</sub> .....	20
Ilustración 4: Estructura de la brucita (27) .....	20
Ilustración 5: Efecto memoria de los hidróxidos dobles laminares (28) .....	22
Ilustración 6: Montaje con bomba perfusora .....	26
Ilustración 7: Fotos reactor PID FR 100 Flow Reactor .....	34
Ilustración 8: Foto cromatógrafo Shimadzu GC-2030 .....	35

## Gráficas:

Gráfica 1: Conversiones de WGS a diferentes relaciones steam:carbon (6).....	15
Gráfica 2: Primera rampa de calcinación.....	27
Gráfica 3: Segunda rampa de calcinación.....	28
Gráfica 4: Flujos empleados en reacción de relación 5:1 steam: carbon .....	37
Gráfica 5: Temperaturas empleadas en reacción de relación 5:1 steam: carbon .....	37
Gráfica 6: de DRX soportes sin calcinar .....	38
Gráfica 7: DRX de soportes calcinados a 600 °C .....	39
Gráfica 8: DRX de catalizadores con cobalto. ....	40
Gráfica 9: DRX de catalizadores con cobalto reducidos. ....	41
Gráfica 10: Termograma de HDL-Mg.....	42
Gráfica 11: Termograma de HDL-MgCa.....	43
Gráfica 12: Termograma de HDL-Ca.....	44
Gráfica 13: Resultado de curvas de adsorción de CO <sub>2</sub> de soportes calcinados a 600°C .....	46
Gráfica 14: Resultado de curvas de adsorción de CO <sub>2</sub> de catalizadores.....	47
Gráfica 15: Comparativa de conversiones de en relación steam:carbon 1:1 .....	48
Gráfica 16: Comparativa de conversiones de en relación steam:carbon 5:1 .....	49
Gráfica 18: Selectividad de 5Co/HDL-Mg .....	50
Gráfica 17: Selectividad de 5Co/HDL-MgCa .....	50
Gráfica 19: Selectividad de 5Co/HDL-Ca .....	51

Esquemas:

Esquema 1: Producción de hidrógeno a partir de biogás.....	14
Esquema 2: Resumen pasos de síntesis .....	29
Esquema 3: Inicio de calentamiento .....	32
Esquema 4: Purga de CO <sub>2</sub> de conductos .....	32
Esquema 5: Inicio del ensayo antes y después del giro de válvula .....	33

Tablas:

Tabla 1: Clasificación de Células de combustible .....	11
Tabla 2: Clasificación de técnicas de reformado de metano .....	13
Tabla 3: Composición de HDL sintetizados .....	25
Tabla 4: Resumen de flujos empleados en reacción 5:1 steam: carbon .....	36
Tabla 5: Resultados de ICP obtenidos por los catalizadores .....	44
Tabla 6: Resultados área BET .....	45

# 1. INTRODUCCIÓN

## 1.1 Importancia del hidrógeno

La sociedad, desde el desarrollo de la industrialización, ha estado ligada al empleo de energías para su progreso. En la actualidad, y con el constante aumento de la población humana, se ha producido el incremento del consumo de combustibles fósiles encareciendo cualquier energía derivada de ellos, provocando así la necesidad de investigar y desarrollar nuevas alternativas.

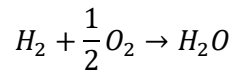
Desde la Unión Europea, a través del acuerdo de París y la agenda 2030 para el desarrollo sostenible, se han propuesto una serie de objetivos para los próximos años, tales como: garantizar el acceso a una energía asequible, fiable, sostenible y moderna para todos, además de garantizar modalidades de consumo y producción, etc.

Es por todo ello que se está intentando alcanzar un desarrollo tecnológico que nos permita la gradual descarbonización de las fuentes de energía, hasta lograr, finalmente, la neutralidad en emisiones de carbono.

Actualmente, el rumbo para solucionar este problema es la apuesta por las energías renovables como: la energía solar, la energía geotérmica, la energía hidroeléctrica o la energía eólica, entre otras. Estas energías poseen el inconveniente de que su generación es intermitente, debido a que dependen de las condiciones meteorológicas. Además, algunas como la energía solar, precisan de grandes áreas de terreno implicando en muchas ocasiones, una gran tala de zonas forestales para construir estas instalaciones.

Una solución eficiente para este problema es la generación de energía a partir del hidrógeno, el cual posee características muy favorables como pueden ser: alta densidad energética másica, no es tóxico, es altamente volátil, es seguro en espacios abiertos y durante la combustión solo produce agua.

El hidrógeno puede ser empleado en múltiples escenarios y situaciones para la obtención de energía. Se puede aplicar en tecnologías más antiguas, como el tradicional motor de combustión. Al contrario que los combustibles tradicionales, la combustión de este generará como producto principal agua, con lo que se evitará la producción de gases de efecto invernadero, que si producen los combustibles fósiles.



El hidrógeno puede ser utilizado en pilas de combustible. Estas son de muchos tipos y pueden ser utilizadas para diferentes propósitos. Se clasifican en función del electrolito empleado y sus diferentes temperaturas de operación, como se muestra en la **Tabla 1**:

Tabla 1: Clasificación de Células de combustible

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

Las pilas de combustible poseen un gran futuro en diferentes campos: desde dispositivos portátiles y vehículos, hasta sistemas estacionarios de generación de calor y energía para empresas, hospitales, zonas residenciales, etc. Destacando el de la automoción, donde es empleada junto con otros procesos de descarbonización, como la electrificación. Esto se ve reflejado en la **Ilustración 1** extraída de IRENA:

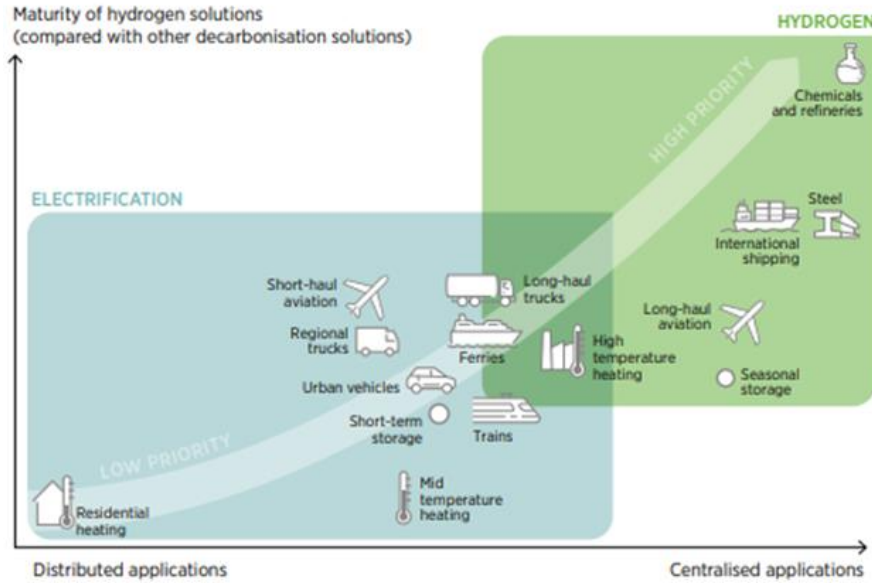
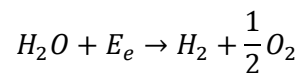


Ilustración 1: IRENA (2020), *Green Hydrogen: A guide to policy making*, International Renewable Energy Agency, Abu Dhabi.

## 1.2 Métodos de producción de hidrógeno

En la actualidad la mayoría del hidrógeno es producido a partir de fuentes no renovables (gas natural, petróleo, carbono) y esto supone más del 90 % del hidrógeno que se genera a escala mundial. Solo un pequeño porcentaje es producido de manera renovable mediante la electrolisis, que consiste en romper la molécula de agua mediante el uso de una corriente eléctrica (1).



En cuanto a su obtención a partir del metano, se hace a través del reformado de este con vapor de agua (SMR), cuyo principal producto es el gas de síntesis ( $CO + H_2$ ). Análogamente se pueden emplear el método de oxidación parcial por el cual, al hacer reaccionar el metano con oxígeno y emplear catalizadores se produce un proceso exotérmico que precisa de poca energía. Es posible combinar el reformado de metano con vapor con la oxidación parcial de metano, consiguiendo un proceso que compensa las desventajas que poseen entre sí (1).

Por otra parte, se puede utilizar el proceso de reformado seco, por el que el metano reacciona con dióxido de carbono para obtener gas de síntesis. No obstante, este proceso conlleva la desventaja de la producción de coque que se deposita en la superficie del catalizador desactivándolo.

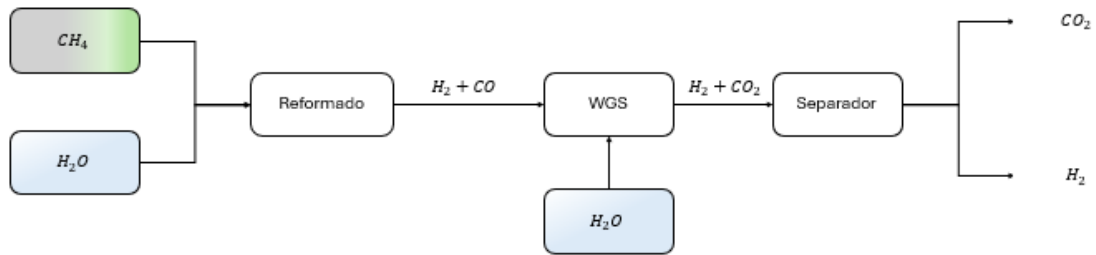
Todos los procesos han sido clasificados en la **Tabla 2**:

Tabla 2: Clasificación de técnicas de reformado de metano

Nombre del proceso	Formula de la reacción	Características
Reformado con Vapor	$CH_4 + H_2O \rightarrow CO + 3H_2$	<ul style="list-style-type: none"> <li>- Muy endotérmico</li> <li>- Se necesita calentar agua</li> <li>- Catalizada con Ni, Co, Fe</li> <li>- Relativamente lenta</li> </ul>
Oxidación parcial	$CH_4 + \frac{1}{2} O_2 \rightarrow CO + 2H_2$	<ul style="list-style-type: none"> <li>- Es exotérmica</li> <li>- No es necesario calentar agua</li> <li>- Rápida (catalizada)</li> <li>- Formación de coque</li> </ul>
Reformado Autotérmico	$CH_4 + \frac{1}{2} H_2O + \frac{1}{4} O_2 \rightarrow CO + \frac{5}{2} H_2$	<ul style="list-style-type: none"> <li>- Balance térmico neutro</li> <li>- Consumo energético menor que SRM</li> <li>- Es un proceso caro y complicado</li> </ul>
Reformado seco	$CH_4 + CO_2 \rightarrow 2CO + 2H_2$	<ul style="list-style-type: none"> <li>- Formación de coque</li> <li>- No precisa agua</li> </ul>

El metano puede ser obtenido a partir de la biomasa a través de residuos urbanos, restos agrícolas, maderas, etc. Aunque el empleo de la biomasa como fuente de energía sigue produciendo emisiones de CO<sub>2</sub>, se pueden considerar procesos de bajas emisiones de carbono. Debido a que el CO<sub>2</sub> emitido proviene de los seres vivos, que a su vez capturan posteriormente él mismo en su desarrollo.

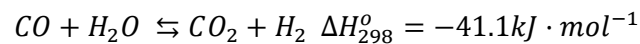
Como hemos dicho anteriormente, la corriente de gases que obtenemos al terminar con el reformado de metano es CO+ H<sub>2</sub>, donde la corriente puede estar más enriquecida en mayor o menor medida en H<sub>2</sub>, según el tipo de técnica de reformado que haya sido empleada. Si queremos enriquecer en hidrógeno, podemos hacer uso de la reacción de water gas shift (WGS) y un posterior uso de un separador, como este ilustrado en el **Esquema 1**:



Esquema 1: Producción de hidrógeno a partir de biogás

### 1.3 Reacción de water gas shift

Fue descubierta en 1780 por el italiano Felice Fontana. Esta se basa en la combinación del monóxido de carbono con vapor de agua para generar dióxido de carbono e hidrógeno (2). WGS es una reacción química exotérmica reversible.



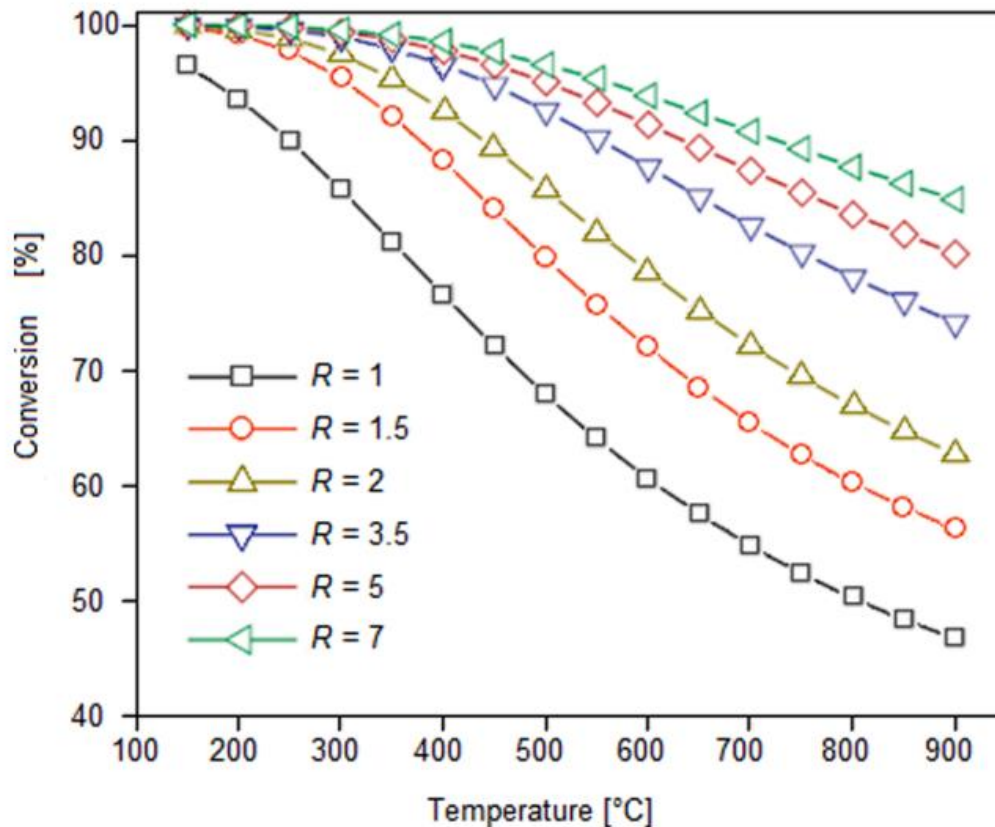
En cuanto a las temperaturas de reacción, existen en la actualidad dos rangos:

- WGS a alta temperatura (300-500 °C): En esta etapa se puede conseguir disminuir la concentración de CO hasta un 2 % y además se disminuye el tamaño de lecho (3).
- WGS a baja temperatura (150-250 °C): El contenido de CO a la salida en esta etapa puede ser del 0,05-0,1 % (4).

En este trabajo hemos optado por la reacción a altas temperaturas, debido a que la disminución del tamaño del lecho implica una menor cantidad de catalizador empleado en la reacción y esto frente a un posible panorama futuro de escalado a nivel industrial de esta reacción, sería favorable a nivel económico.

Además de la temperatura, es importante la influencia de la composición de la alimentación. La relación de vapor y carbono (steam:carbon) es un factor determinante en la mejora de las conversiones de la reacción de WGS. Normalmente se suelen emplear relaciones steam:carbon superiores a las estequiométricas (R=1). La constante de equilibrio decrece a medida que la temperatura se vuelve más alta.

Además, como se puede observar en el **Gráfico 1**, el empleo de una relación muy baja de steam:carbon puede producir una gran merma en las conversiones, y estas conllevan el aumento de productos no deseados como metano o carbón. Las relaciones recomendadas para un desarrollo efectivo de la reacción son entre 3 y 4 (5).



Gráfica 1: Conversiones de WGS a diferentes relaciones steam:carbon (6)

### 1.3.1 Desactivación del catalizador

La desactivación del catalizador de la reacción de WGS suele ser por dos causas principales;

- Sinterización térmica: es el fenómeno fisicoquímico por el cual se produce la disociación, emisión, difusión y captura de átomos y cristalitas metálicos. La velocidad de sinterización depende principalmente de la temperatura y del tiempo de reacción. Es un proceso irreversible que produce la pérdida de área de superficie catalítica debido al colapso de poros en cristalitas y al crecimiento cristalino de la fase activa, además de la pérdida de área de soporte debido al colapso del soporte como se puede apreciar en la **Ilustración 2**.



- El envenenamiento catalítico: suele ser definido como una fuerte quimisorción de reactivos, productos o impurezas, lo cual produce la desactivación de la fase activa. La presencia de gases como el sulfuro de hidrógeno tiene tendencia a producir el envenenamiento de metales de transición y metales nobles. También son importantes los compuestos clorados, como por ejemplo cloruro de hidrógeno (HCl). Los compuestos de cloro promueven la sinterización y el crecimiento del grano en metales y soportes, como el cobre, la magnesia y la titanía.

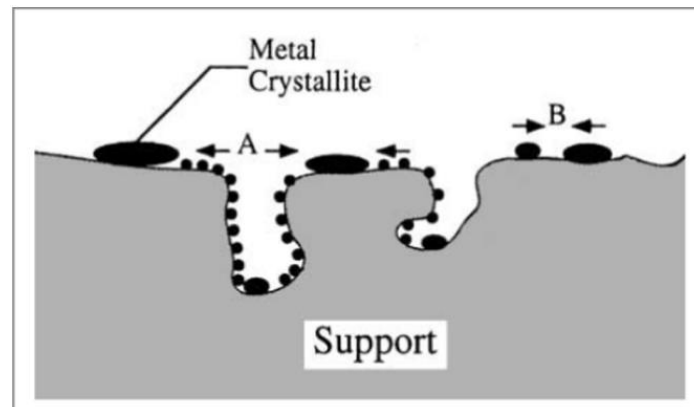


Ilustración 2: Efecto de la sinterización (7)

## 1.3.2 Fases metálicas activas

### 1.3.2.1 Catalizadores basados en hierro

Las pruebas en la reacción de WGS a altas temperaturas tienden a emplear catalizadores con hierro, los cuales contienen óxido de hierro y óxido de cromo, usualmente  $\text{Fe}_2\text{O}_3\text{-Cr}_2\text{O}_3$ . El cromo actúa como promotor estructural, ya que aumenta la actividad catalítica intrínseca del óxido de hierro debido a un aumento de la tensión de la red, causado por la sustitución de  $\text{Fe}^{3+}$  por  $\text{Cr}^{3+}$  en la red de magnetita y al aumentar el área superficial del óxido de hierro. Por lo tanto, el cromo es responsable de la actividad y la estabilidad a largo plazo del catalizador. Pueden poseer diferentes tipos de promotores catiónicos como  $\text{Mg}^{2+}$ ,  $\text{Mn}^{2+}$ ,  $\text{Co}^{2+}$ ,  $\text{Ni}^{2+}$  y  $\text{Zn}^{2+}$  (8,9).

Hay que resaltar que el cromo hexavalente ( $\text{Cr}^{6+}$ ) es un contaminante que se produce principalmente por procesos industriales y que se clasifica como carcinógeno humano, además de ser un contaminante de muchos sistemas ambientales. A pesar de que los catalizadores industriales de Fe-Cr suelen contener cromo en forma de  $\text{Cr}^{3+}$ , el catalizador puede contener bajos contenidos de  $\text{Cr}^{6+}$ .

### *1.3.2.2 Catalizadores de cobre*

Son empleados comúnmente en la reacción de WGS a temperaturas bajas porque en estas presentan una buena actividad (10). Sin embargo, los catalizadores de Cu están fácilmente sujetos a la sinterización térmica y al envenenamiento químico, principalmente por compuestos de azufre y cloro (11). Los más empleados son los ternarios de Cu/ZnO/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, preparados por el método de coprecipitación que consisten en una mezcla de aurichalcita, hidrotalcita o malaquita. El papel del Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> es el de un agente de dispersión, lo que significa que la distribución de fase en el precursor estructural se ve muy afectada por el contenido de Al. En cuanto al papel del ZnO, aún no está claro si funciona simplemente como separador o si favorece la formación y estabilización de Cu<sup>+</sup> que actuaría por sí mismo como centro activo (9).

### *1.3.2.3 Catalizadores basados en metales nobles*

Los metales nobles sobre óxidos metálicos son empleados en la industria en múltiples aplicaciones, como hidrogenación, oxidación y varias aplicaciones de escape automotriz. Entre los catalizadores de metales nobles más estudiados se encuentran el Pt, Au, Rh, Ru y Pd, soportados en óxidos parcialmente reducibles, como CeO<sub>2</sub>, ZrO<sub>2</sub>, TiO<sub>2</sub>, Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> y óxidos mixtos (12,13).

Además, en las últimas décadas, el Au y el Pt han ganado mucha atención como candidatos prometedores para el procesamiento de combustibles debido a su alta actividad en WGS de temperatura media-baja y su estabilidad potencial en atmósferas oxidantes (14). Los catalizadores de Pt están activos en el rango de temperatura de 250-350 °C, mientras que los de Au son más activos a temperaturas más bajas en el rango de 150-250 °C (15,16). Aunque hay que resaltar que los metales nobles son metales escasos y, por lo tanto, económicamente costosos.

### *1.3.2.4 Catalizadores basados en níquel*

El níquel ya se ha utilizado con éxito como "sustituto del cromo" en los intentos de crear catalizadores activos con Fe (17). Estos han demostrado tener una alta superficie específica y actividad en WGS. Varios estudios han constatado que los catalizadores de Ni y promovidos con lantano mostraron una buena actividad catalítica. Además, se publicó que pequeñas cantidades de aluminio tienen un efecto positivo en las propiedades del catalizador, ya que aumentan la superficie específica y la actividad. Por el contrario, las altas cantidades de aluminio afectan negativamente a las propiedades del catalizador, por las fuertes interacciones del aluminio con el níquel (18). El hecho de que los catalizadores de Ni sean muy activos en la reacción de metanación plantea la necesidad de hacerlo más selectivo para WGS.

Kim et. al (19) estudiaron el comportamiento del níquel metálico como catalizador. A pesar de la mejora de la actividad de eliminación de CO, el catalizador no demostró ser selectivo para la generación de hidrógeno, ya que también se formaron cantidades considerables de metano. Los catalizadores con níquel obtenidos a partir de materiales similares a la hidrotalcita han mostrado una buena actividad.

#### *1.3.2.5 Catalizadores basados en cobalto y molibdeno*

Desde la década de los setenta se ha empleado óxido de cobalto, óxido de molibdeno y acetato de cesio soportados en alúmina. Esta familia de catalizadores se denomina Aldridge. En este rango están muy establecidos el MoS<sub>2</sub> promovidos con Co. El efecto del contenido de Co en un catalizador de CoMo sulfurado y soportado sobre Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> ha sido estudiado en varios trabajos (20,21). Se ha observado que el Co aumenta modestamente la velocidad de reacción (entre un 20 y un 30 %). El papel más notable del Co es el de estabilizar los grupos hidroxilo en relación con los grupos “-tiol” a concentraciones de vapor más altas, esto permite que las superficies oxidadas participen más fácilmente tanto en los pasos de adsorción de vapor como en los de desorción de hidrógeno.

Al comprobar el rendimiento de estos catalizadores promovidos y sin promover observaron que el Co cambia la configuración de adsorción y reduce las energías de activación, facilitando así la reacción de WGS.

Los catalizadores con cobalto se han investigado como catalizadores de WGS potencialmente tolerantes al azufre, pero no dependientes del azufre (21). Los catalizadores de óxido de cobalto y manganeso no son sensibles a la presencia de impurezas de azufre en el rango de 220 a 240 ppm y son particularmente efectivos para la conversión de altas concentraciones de CO y, por lo tanto, se consideran catalizadores de WGS adecuados (2,22). Asimismo, la reacción de WGS en presencia de catalizadores con Co presenta también el inconveniente de que son activos para la reacción de metanación. Por lo cual es un verdadero reto dentro de la catálisis con Co evitar la formación de este gas. Varios catalizadores fueron utilizados para intentar resolver este problema usando como soporte CeO<sub>2</sub> y Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> (23).

Una vez vistas las diferentes fases activas que se emplean en la reacción de WGS, se ha decidido en este TFM emplear catalizadores basados en cobalto, debido a sus propiedades catalíticas y a su precio que no es muy elevado comparado con el resto de los metales, punto muy importante para un posterior escalado a nivel industrial.

### 1.3.3 Catálisis bifuncional y water gas shift

La reacción de WGS mejorada mediante captura de  $\text{CO}_2$  es una de las reacciones más prometedoras en la actualidad. No solo permite la captura de  $\text{CO}_2$ , y por ende una reducción de este durante el proceso. Además, se aumenta la concentración de hidrógeno (5).

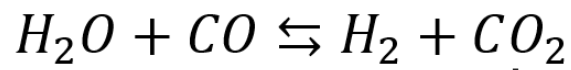
Se realizaron experimentos con respecto a la WGS mejorada por adsorción, utilizando hidrotalcitas de magnesio promovidas por diferentes metales alcalinos, como por ejemplo el potasio. La capacidad de adsorción de  $\text{CO}_2$  es atribuida a la formación de carbonato de magnesio  $\text{MgCO}_3$  (24,25).

Además de hidrotalcita de magnesio, Muller et al. (26) probaron cuatro adsorbentes de  $\text{CO}_2$  con  $\text{CaO}$ , incluidos dos naturales (piedra caliza y dolomita) y dos sintéticos (acetato de calcio y magnesio, abreviado como CMA, y mayenita dispersa de  $\text{CaO}$  mediante una técnica de hidrólisis) para la mejora de WGS (26), detectaron que el CMA era la mejor opción para la producción de  $\text{H}_2$ ; sin embargo, el problema del desplazamiento de  $\text{CO}_2$  también fue el máximo para el CMA, porque WGS se desplazó hacia la generación de productos.

Para los experimentos cíclicos, el CMA ofreció la mejor estabilidad después de varios ciclos (adsorción de  $\text{CO}_2$  y regeneración por calcinación). Los otros adsorbentes disminuyeron la generación de  $\text{H}_2$  a lo largo de varios ciclos, especialmente la piedra caliza. Al final de la prueba de WGS, la producción de  $\text{H}_2$  se alejó mucho del valor teórico. Después de la adsorción, el  $\text{CaO}$  se transformaría en  $\text{CaCO}_3$ . El  $\text{CaO}$  mostró la capacidad de catalizar la reacción de WGS, mientras que el  $\text{CaCO}_3$  no mostró actividad.

En consecuencia, la carbonatación del  $\text{CaO}$  podría reducir la capacidad de catálisis, aunque también ayudó a que el equilibrio de la reacción se desplazara hacia la generación de productos debido al principio de Le Châtelier (5).

Principio de Le Châtelier

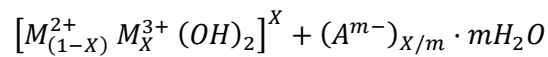


↓  
Captura de  
CO<sub>2</sub>

Ilustración 3: Mejora de WGS por adsorción de CO<sub>2</sub>

### 1.3.4 Hidróxido doble laminar

Los hidróxidos dobles laminares o también llamadas arcillas aniónicas, poseen la siguiente fórmula general:



M<sup>2+</sup> son cationes divalentes (Mg, Ca, Zn, Ni, Co), M<sup>3+</sup> son cationes trivalentes (Al, Fe, Co, ...) y A<sup>m-</sup> representa el anión interlaminar (CO<sub>3</sub><sup>2-</sup>, SO<sub>4</sub><sup>2-</sup>, NO<sub>3</sub><sup>-</sup>, Cl<sup>-</sup>, ...) (28).

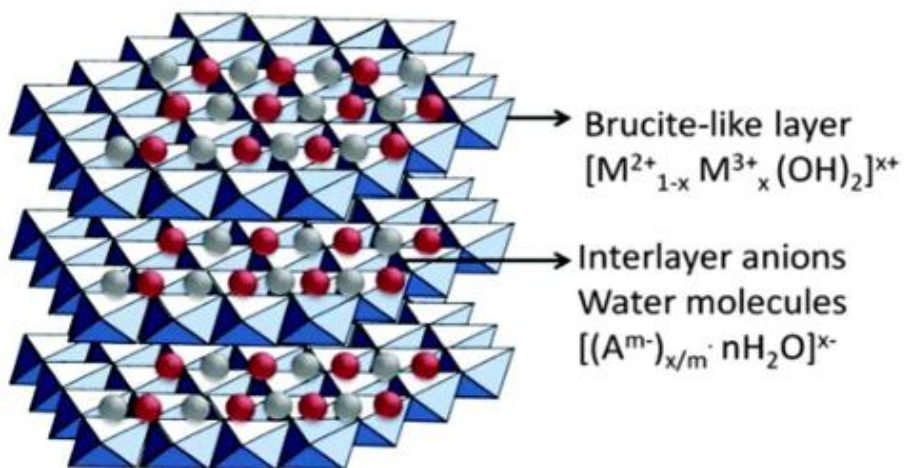


Ilustración 4: Estructura de la brucita (27)

La estructura de HDL es análoga a la de la brucita  $Mg(OH)_2$ , como se puede apreciar en la **Ilustración 4**, en dicha estructura el  $Mg^{2+}$  está localizado en el centro y coordinado octaédricamente por seis grupos  $OH^-$ , donde cada catión  $Mg^{2+}$  comparte cargas con los seis aniones.

Cuando se produce una sustitución isomórfica de los cationes  $Mg^{2+}$  se genera un residuo de carga positiva en las láminas, la cual se compensa con la presencia de aniones interlaminares. Las moléculas de agua generalmente están incrustadas entre las capas de hidróxidos durante el proceso de síntesis. Normalmente, el valor de X varía en un rango entre 0,20 y 0,33, donde la fracción X del catión trivalente determina la carga electrostática de las láminas (28).

Algunos minerales naturales contienen un valor fijo de  $X=0,33$ . Aunque es posible sintetizar HDL con valores de X fuera de este rango, es más probable que se encuentren arreglos diferentes y la cristalinidad disminuya. El valor de X también influye en la dimensión del espacio interlaminar y en la capacidad de intercambio iónico.

Cabe resaltar que, a pesar de lo mencionado anteriormente, los cationes no están limitados únicamente a cationes divalentes o trivalentes, siendo posible el uso de cationes monovalentes como  $Na^+$ , cationes tetravalentes como  $Pb^{4+}$ , incluso en casos particulares cationes hexavalentes como  $Cr^{6+}$  (28).

El tamaño de los radios catiónicos  $M^{2+}$  y  $M^{3+}$  es crucial en la síntesis de los HDL. Por lo general, las sustituciones isomórficas se guían por consideraciones como el tamaño iónico y suelen involucrar metales con radios catiónicos similares. Sin embargo, esta no es una regla estricta ya que la estructura de los HDL es lo suficientemente flexible como para acomodar cualquier catión  $M^{3+}$  con un rango de radio iónico de 0,67 Å ( $Al^{3+}$ ) a 0,93 Å ( $In^{3+}$ ). Por otro lado, los HDL se vuelven inestables cuando el radio iónico del catión  $M^{2+}$  es menor a 0,6 Å (29).

En cuanto a los métodos de síntesis, los materiales tipo hidrotalcitas pueden ser sintetizados de diferentes maneras. Las formas más típicas serían: coprecipitación, método de la urea, reconstrucción (efecto memoria), hidrólisis inducida, técnica sol-gel, electro síntesis, y por métodos asistidos con tratamiento hidrotermal, ultrasonido y microondas.

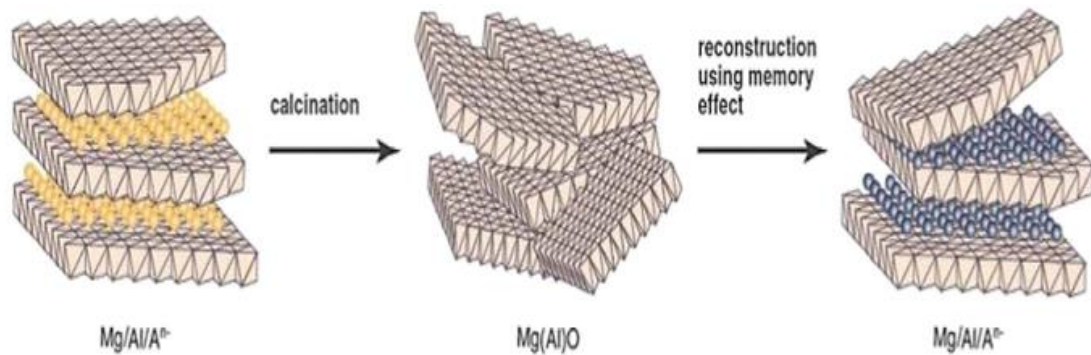
El método empleado en este trabajo sería la coprecipitación, con él se pueden llegar a sintetizar hidróxidos dobles laminares con un alto grado de cristalinidad y mayor superficie específica.

Para el método de coprecipitación hay que tener en cuenta varios factores, los cuales van a afectar de manera crucial a la síntesis. Estos son: la temperatura, pH, concentración de las sales

metálicas en la solución, solubilidad, velocidad de flujo de reactantes, convección al titular, lavado, secado y envejecimiento del precipitado.

Cuando calcinamos una hidrotalcita se produce una transición de composición a un óxido mixto. Esto produce la deshidratación de moléculas de agua interlaminar (a mayores temperaturas se produce la deshidroxilación de las láminas y descomposición de contraiones como el carbonato, produciendo el colapso de la estructura) (30).

Una característica clave de los hidróxidos dobles laminares es el efecto huella o memoria, representado en la **Ilustración 5**, por el cual al entrar en contacto la estructura colapsada con una disolución de aniones producirá la reconstrucción de la estructura original. La capacidad de adsorción de estos aniones depende de factores como su naturaleza y radio iónico.



*Ilustración 5: Efecto memoria de los hidróxidos dobles laminares (28)*

Los hidróxidos dobles laminares han demostrado ser muy útiles en el desarrollo de catalizadores heterogéneos y tienen aplicación en el campo de la eliminación de contaminantes y han sido empleadas en múltiples ocasiones y composiciones para llevar a cabo la reacción de WGS con adsorción de  $CO_2$  (27,30,31).

## 2. OBJETIVOS

### **Objetivo general**

Desarrollar nuevos catalizadores de WGS bifuncionales que incorporen tanto centros de reacción como de adsorción de CO<sub>2</sub>. Con este objetivo general se intentará retirar CO<sub>2</sub> del medio, lo que permitirá desplazar la reacción hacia la producción de H<sub>2</sub> al tiempo que se disminuyen sus emisiones.

### **Objetivos secundarios**

- Realizar la síntesis de catalizadores bifuncionales para la reacción de WGS, basados en Co, empleando como soporte hidróxidos dobles laminares.
- Comprobar cómo afectan los parámetros de síntesis a los catalizadores (diferentes contraiones, lavado, diferentes relaciones Ca:Mg)
- Caracterizar los catalizadores y soportes mediante las técnicas de TG, ICP, DRX, Área BET y comprobar la capacidad de adsorción de CO<sub>2</sub> de los catalizadores, a la temperatura de mayor conversión.
- Realizar un estudio del rendimiento de los catalizadores sintetizados en la reacción de WGS.



## 3. METODOLOGÍA

### 3.1 Listados de materiales

#### Reactivos:

- Nitrato de cobalto hexahidratado  $\text{Co}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$
- Nitrato de calcio tetrahidratado  $\text{Ca}(\text{NO}_3)_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$
- Nitrato de magnesio hexahidratado  $\text{Mg}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$
- Nitrato de aluminio nonahidratado  $\text{Al}(\text{NO}_3)_3 \cdot 9\text{H}_2\text{O}$
- Cloruro de magnesio  $\text{MgCl}_2$
- Nitrato de sodio  $\text{NaNO}_3$
- Cloruro de aluminio hexahidratado  $\text{AlCl}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$
- Hidróxido de sodio  $\text{NaOH}$
- Cloruro de sodio  $\text{NaCl}$
- Aire comprimido (Abelló-Linde).
- Mezcla de gases patrón:  $\text{N}_2$  (80 %),  $\text{CO}_2$  (4 %),  $\text{H}_2$  (10 %),  $\text{CH}_4$  (3 %),  $\text{CO}$  (1 %), (Abelló-Linde)

#### Material:

- EPI's (bata, gafas, guantes, mascarilla FFP3, etc.)
- Jeringuillas de 50 ml (aprox.)
- Agitador RCT basic-IKA laboratechnik.
- pHímetro Mettler Toledo Seven Easy
- Equipo de filtración Buchner-Kitasato
- Mortero de porcelana (Haldenwanger)
- Balanza analítica (Sartorius).
- Vaso de precipitados de polipropileno 500 ml (Vidra Foc)
- Vaso de precipitados de vidrio de 250 ml (Vidra Foc).
- Espátulas de acero (Vidra Foc).
- Mufla a 600 °C (SNOL 80/1100 LSF01).
- Estufa pSelecta
- Probeta de vidrio 1 L (Vidra Foc).
- Probeta de vidrio 100 ml (Vidra Foc).

- Tamices de 0,2 y 0,4 mm (Filtro Vibración)
- Prensa pastilladora y troqueles (Specac).
- Bomba de vacío (Vacubrand)
- Bomba perfusora (KdScientific).

## 3.2 Síntesis de catalizadores

En los siguientes apartados se expondrá con detalle la síntesis de los catalizadores empleados durante el desarrollo de este trabajo. Estos poseen soportes tipo hidrotalcita, como ha sido mencionado anteriormente. Se probaron catalizadores con diferentes rangos de relación de calcio y magnesio. Debido a que el calcio puede tener implicaciones importantes en la catálisis de la reacción de water gas shift.

Paralelamente también se procedió a la síntesis de soportes con dos familias diferentes de contraiones para comprobar su efecto en los mismos.

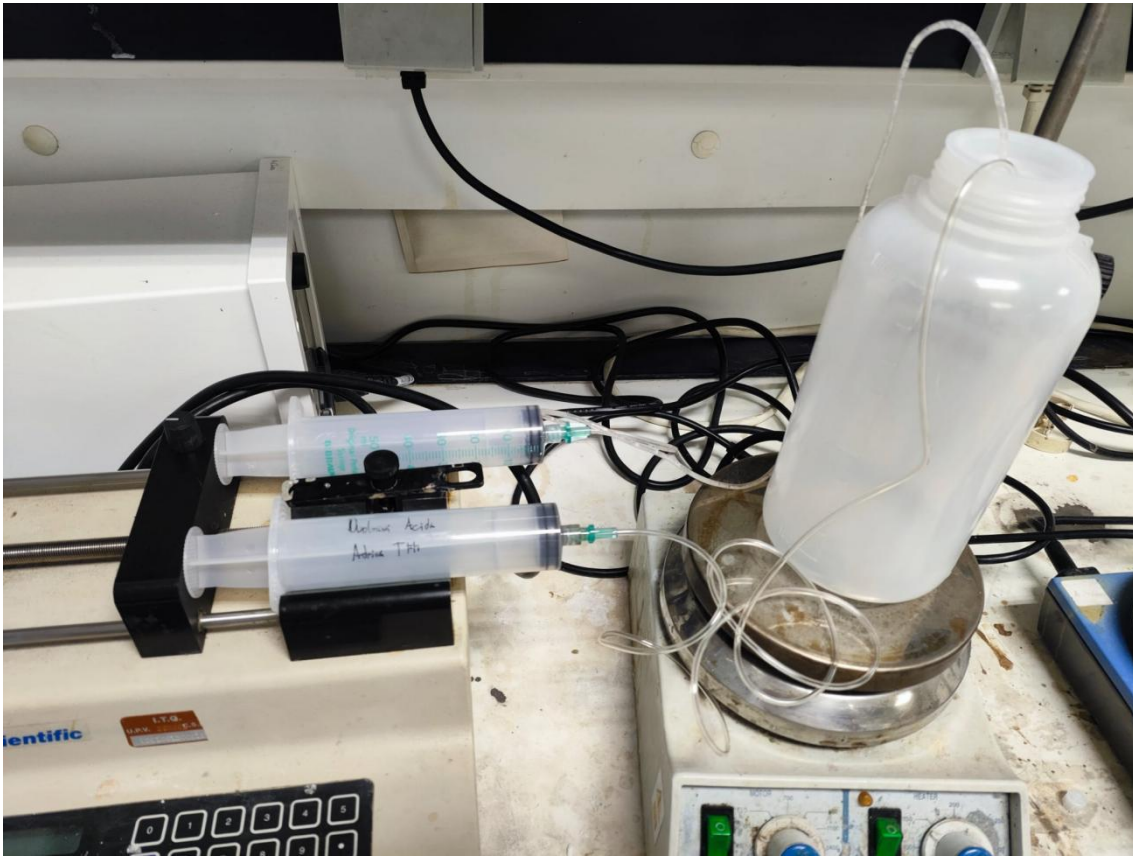
Los soportes de la **Tabla 3** fueron sintetizados a partir de dos disoluciones; una ácida y otra alcalina. La disolución ácida contiene nitrato de calcio tetrahidratado, nitrato de magnesio hexahidratado y nitrato de aluminio nonahidratado. Para el caso de la disolución alcalina se empleó hidróxido de sodio y nitrato de sodio. Las cantidades de cada uno de los compuestos se han ajustado para obtener las relaciones molares de Ca: Mg de 1:0, 1:1 y 0:1.

Para el caso de la síntesis del hidróxido doble de magnesio, esta estaba optimizada por parte del grupo de investigación, donde se desarrolló este trabajo de fin de máster, mediante el empleo de cloruros como contraión. Es por ello por lo que la disolución ácida contiene cloruro de magnesio y cloruro de aluminio. Para el caso de la disolución alcalina se utilizó hidróxido de sodio y cloruro de sodio.

*Tabla 3: Composición de HDL sintetizados*

HDL-Mg	Hidróxido doble laminar de magnesio sintetizada a partir de cloruros
HDL-MgCa	Hidróxido doble laminar de relación 1:1 calcio magnesio sintetizada a partir de nitratos
HDL-Ca	Hidróxido doble laminar de calcio sintetizada a partir de nitratos

Las dos disoluciones son introducidas a dos jeringuillas y son añadidas mediante el empleo de una bomba perfusora, mediante el montaje mostrado en la **Ilustración 6**. Las disoluciones se adicionan a una velocidad de 1 ml/min, a su vez la disolución debe ser agitada constantemente durante el tiempo de adición, esto será por medio del uso de un agitador magnético.

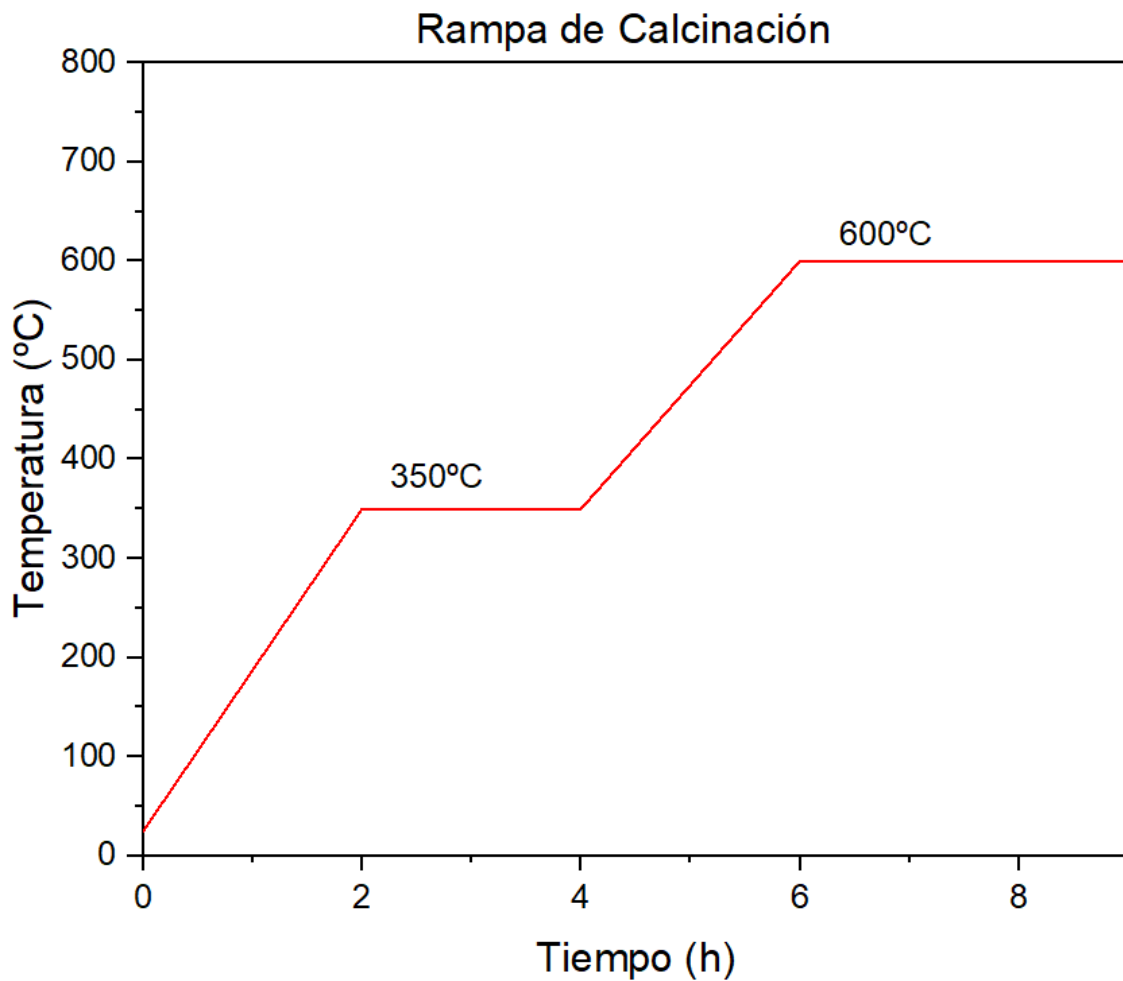


*Ilustración 6: Montaje con bomba perfusora*

Una vez son añadidas ambas disoluciones, se procede a realizar una etapa de envejecimiento del gel. Para esta fase, se debe dejar reposar durante 18-24 horas a 60 °C sin agitación. Una vez es dejado reposar, es filtrada y lavada con agua destilada. Posteriormente el sólido es secado en una estufa a 100 °C durante 18-24 horas.

### 3.2.1 Primera calcinación

Una vez el HDL ha sido secado, se procederá a realizar la calcinación del soporte. Para obtener una buena calcinación, la muestra debe tener el menor tamaño de partícula posible, así que la molturaremos hasta obtener un polvo fino y se deja durante 3 h en una mufla a 600 °C, siguiendo la rampa de calcinación que se muestra en la **Gráfica 2**.



Gráfica 2: Primera rampa de calcinación

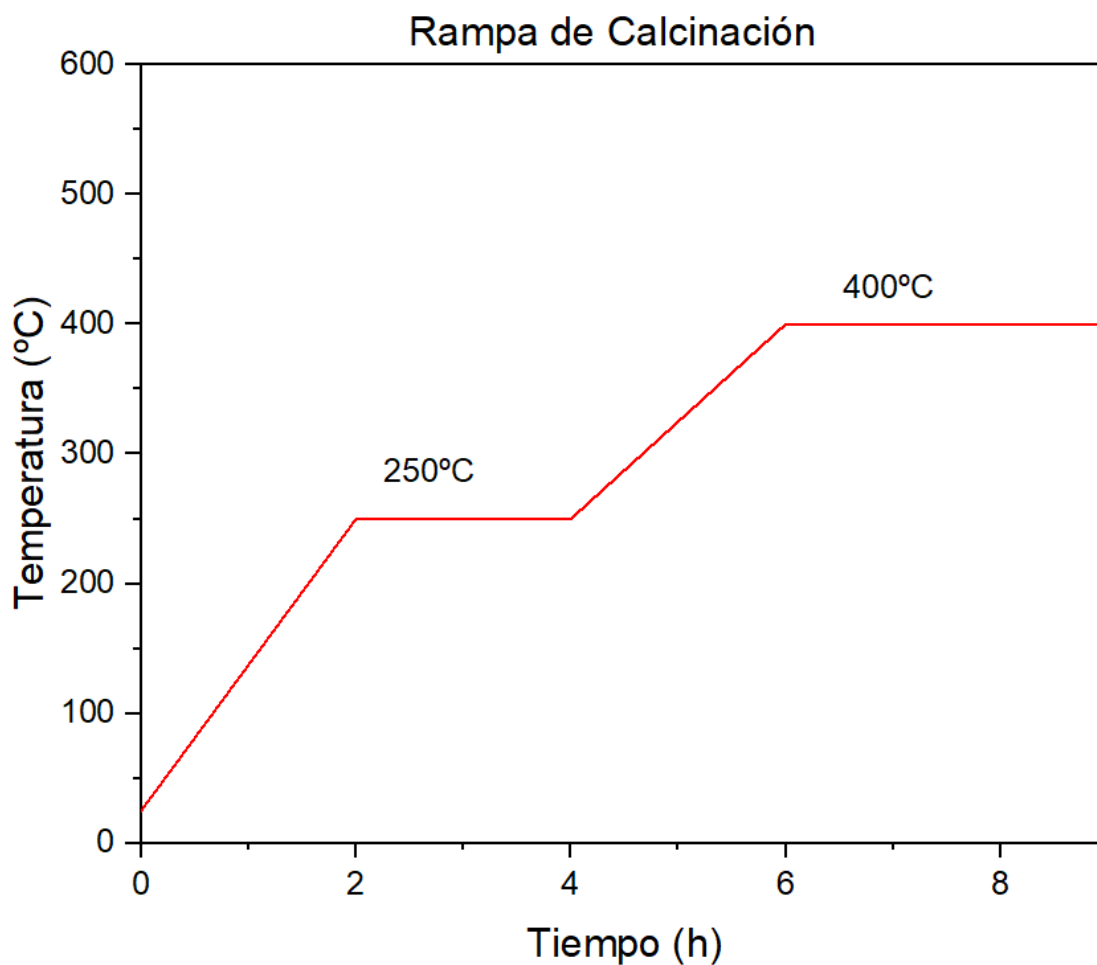
### 3.2.2 Impregnación

La impregnación a volumen de poro es un método utilizado en la preparación de catalizadores, donde se busca una distribución uniforme del metal activo sobre el soporte. Este proceso implica calcular el volumen de poro del soporte y utilizar esa cantidad de solución impregnante, que contiene el metal precursor, para asegurar que la solución llene completamente los poros sin dejar exceso de líquido. Durante la impregnación, los iones metálicos se depositan dentro de los microporos.

En este trabajo para la impregnación de cobalto se empleó de precursor el nitrato de cobalto hexahidratado  $\text{Co}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ , el cual fue previamente disuelto con agua miliQ para realizar la impregnación del soporte previamente calcinado a 600 °C.

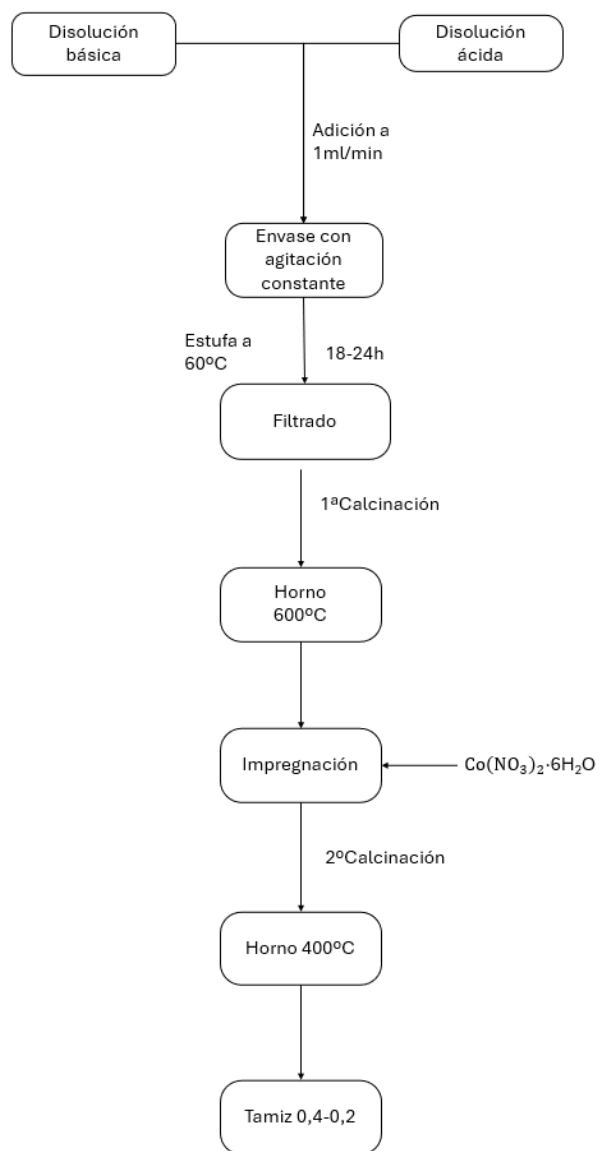
### 3.2.3 Segunda calcinación

Posteriormente, se realiza un proceso de secado para eliminar el solvente, seguido de un tratamiento térmico para fijar los iones metálicos en la estructura del soporte. Este método favorece una alta dispersión del metal y una fuerte interacción con el soporte, lo que puede resultar en un catalizador más activo y selectivo. Esta calcinación se realiza a una temperatura de 400 °C durante 3h, siguiendo lo mostrado en el **Gráfico 3**.



Gráfica 3: Segunda rampa de calcinación

A continuación de esta etapa, el catalizador se tamiza para que posea un tamaño de 0,4-0,2 mm. Todas estas etapas de síntesis son resumidas en el **Esquema 2**:



Esquema 2: Resumen pasos de síntesis

### 3.3 Caracterización

#### 3.3.1 DRX en polvo

La técnica de DRX consiste en hacer incidir un haz monocromático de rayos X en una superficie sólida con un ángulo  $\theta$ , una porción de esos haces es dispersada con la primera capa de átomos y la fracción no dispersada continúa penetrando el material hasta la segunda capa de átomos donde una fracción es dispersada y otra sigue penetrando el material, así sucesivamente con el resto de las capas.

El proceso de difracción se ocasiona por el efecto de estas dispersiones (interferencias acumulativas) debido a que los átomos siguen un ordenamiento regular en una estructura cristalina y las distancias interatómicas son del mismo orden de magnitud que la longitud de onda de los rayos X, el resultado que se registra como un difractograma de intensidad (I) frente al ángulo de reflexión ( $\theta$ ). Esta condición de interferencia constructiva y consecuente obtención de difracción es la denominada ley de Bragg:

$$n\lambda = 2d_{hkl} \cdot \sin \theta$$

El equipo utilizado para la realización de las medidas fue un difractómetro PANalytical CUBIX, equipado con un detector X'Celerator, usando radiación de un ánodo de Cu  $K_{\alpha}$  ( $K_{\alpha 1}=1,54056$  nm,  $K_{\alpha 2}=1,54439$  nm, relación de intensidades  $K_{\alpha 2}/K_{\alpha 1}=0,5$ ) que pasa a través de un filtro de níquel para eliminar  $K_{\beta}$ .

### 3.3.2 AES-ICP.

El ICP es una técnica empleada para determinar los diferentes componentes dentro de un catalizador, se basa en la medición de radiación por parte de átomos excitados mediante un plasma de Argón. El tiempo de vida de una especie excitada es muy escaso pero su vuelta al estado fundamental va asociado a la emisión de una serie de radiaciones producidas por fotón. Estas líneas de emisión son características de cada elemento por lo cual puede ser empleado para el análisis cuantitativo.

Esta técnica permite el análisis de diferentes tipos de muestras como catalizadores, alimentos, aguas, biológicas y clínicas. Nuestra muestra tiene que ser disgregada en medio ácido (usualmente clorhídrico o fluorhídrico) en el caso de no estar previamente en forma líquida. Las medidas fueron realizadas con un aparato modelo Varian 715-ES.

Esta técnica no es capaz de detectar los elementos C, H, O, N, F, gases nobles, algunas tierras raras y otros elementos poco frecuentes.

### 3.3.3 Área BET

Las superficies específicas de los catalizadores fueron determinadas mediante el método BET con el empleo de isothermas de adsorción de nitrógeno. Es una de las características más importantes para un catalizador, pues a mayores valores de área, más probabilidades habrá de que se pueda dar la catálisis y por ende la reacción. El nitrógeno en condiciones de temperaturas bajas se absorbe formando varias capas moleculares a las cuales se les aplica la **Isoterma de Langmuir**, la cual se define a continuación:

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

De la cual; P es la presión de nitrógeno que es menor que la de P<sub>0</sub> (Presión de saturación), 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 absorbida (V<sub>m</sub>) aplicando isothermas. En este caso se supondrá el valor de α = 16,2 A<sup>2</sup>, el área superficial del sólido, generalmente normalizada a la masa unitaria del adsorbente que está en m<sup>2</sup>/g.

### 3.3.4 TG

La técnica de termogravimetría, también conocida como análisis termogravimétrico (TGA), es un método de análisis térmico que mide la variación en la masa de una muestra en función del tiempo y la temperatura. La representación de esta prueba se denomina termograma.

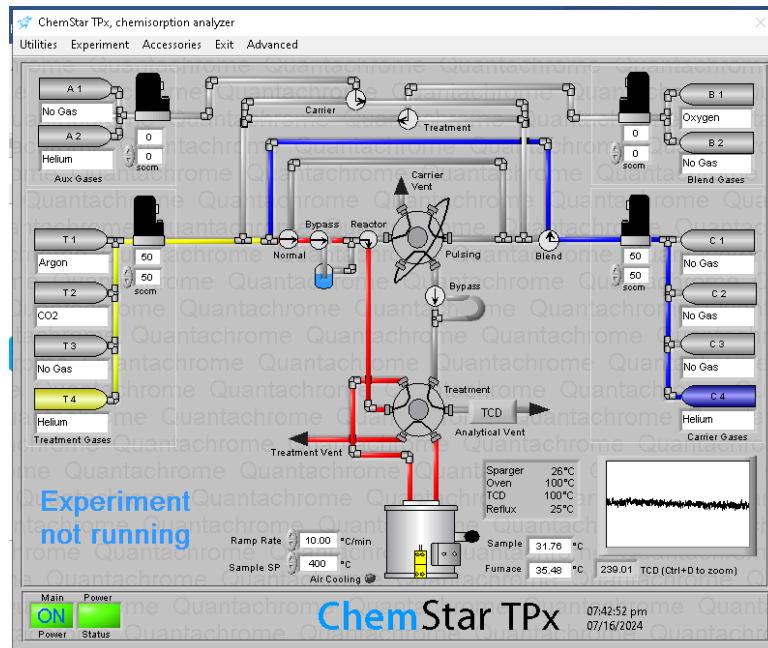
En este caso, el análisis termogravimétrico (TGA) ha permitido determinar los cambios en la masa de los HDL. Los análisis termogravimétricos se han realizado en equipos Mettler Toledo TGA/SDTA 851, bajo un flujo de aire (10 cm<sup>3</sup>/min) y calentando a 10 °C/min desde temperatura ambiente hasta 900 °C.

### 3.3.5 Curvas de adsorción de CO<sub>2</sub> a temperaturas de reacción

Este método de caracterización puede ser muy similar a una medida de curvas de ruptura modificada, en que se monitoriza el tiempo de retención del CO<sub>2</sub> por parte del catalizador. Al hacer pasar un flujo constante de CO<sub>2</sub> este será adsorbido por parte de la muestra hasta que esta se carbonate completamente. Según el tiempo de retención del CO<sub>2</sub> se determinará si tiene una adsorción mayor o menor a 400 °C (la cual es la temperatura a la que los catalizadores presentan mayores conversiones).

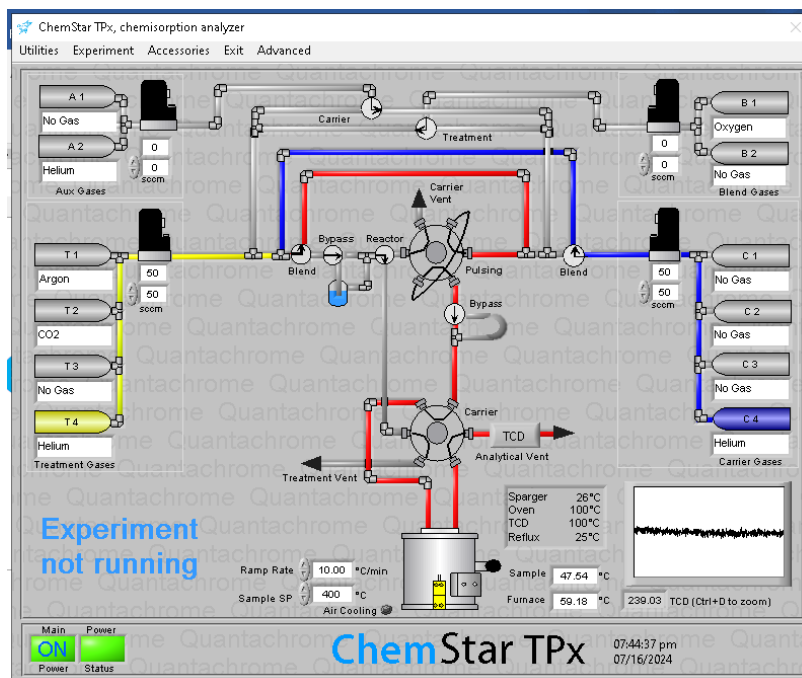


En cuanto al montaje y procedimiento, se empleó un equipo ChemStar TPx, para monitorizar el CO<sub>2</sub> mediante el uso de un espectrómetro de masas. En primera instancia se procedió a subir la temperatura hasta 400 °C, con una corriente constante de Helio de 100 ml/min como se muestra en el **Esquema 3**.



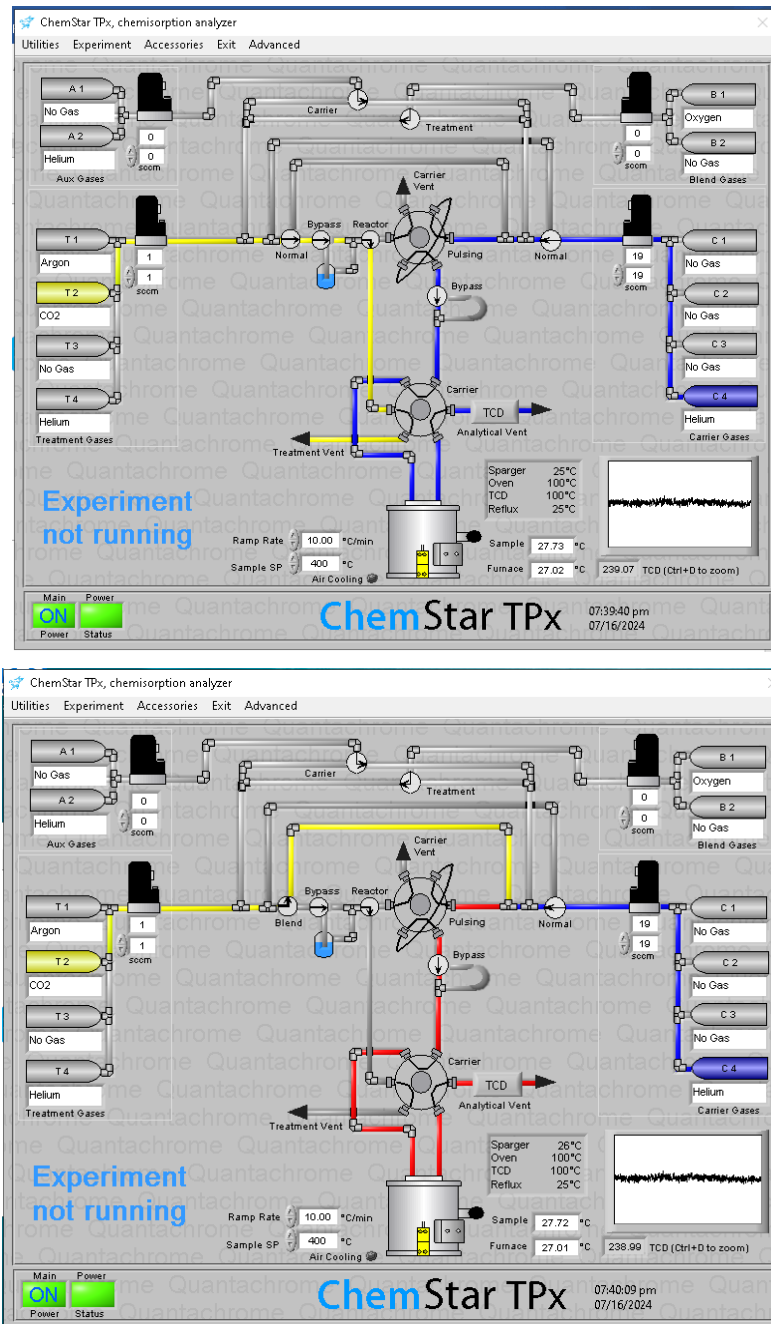
Esquema 3: Inicio de calentamiento

Posteriormente se inicia un proceso de purga de CO<sub>2</sub> durante unos minutos con helio. Esta corriente pasará por el espectrómetro de masas, tal y como está representado en el **Esquema 4**.



Esquema 4: Purga de CO<sub>2</sub> de conductos

Para finalizar, se procedió a realizar el experimento con un flujo de alimentación de 19 ml/min de helio y 1 ml/min de CO<sub>2</sub>. Es importante tener en cuenta el tiempo transcurrido en el ensayo una vez se ha efectuado el giro de válvula, para dar comienzo la prueba con el inicio de la carbonatación de la muestra. Esta fase del ensayo esta ilustrada en el **Esquema 5**.



Esquema 5: Inicio del ensayo antes y después del giro de válvula

## 3.4 Reacción

### 3.4.1 Equipo de reacción

Los ensayos de reacción se llevaron a cabo mediante el uso de un equipo prediseñado marca PID modelo *FR 100 Flow Reactor* (Ver **Ilustración 7**).



*Ilustración 7: Fotos reactor PID FR 100 Flow Reactor*

El equipo está conectado a un cromatógrafo Shimadzu GC-2030, mostrado en la **Ilustración 8**:



*Ilustración 8: Foto cromatógrafo Shimadzu GC-2030*

El cromatógrafo está equipado con dos tipos diferentes de detectores, uno basado en la ionización por ruptura de la barrera dieléctrica (BID = barrier discharge ionization detector), este produce la ionización de moléculas mediante un plasma de helio y otro de ionización de llama (FID= Flame Ionization Detector), el cual consiste en una llama de hidrógeno y aire a la que se transfiere la muestra para oxidar moléculas orgánicas y producir partículas cargadas eléctricamente (iones). Estos fueron empleados para detectar, hidrógeno y monóxido de carbono en el caso del BID, y para detección de metano se empleó el FID.

### 3.4.2 Condiciones de reacción

Los flujos reales alimentados fueron 303 ml/min de  $N_2$ , 42 ml/min de CO, 0,165 ml/min de  $H_2O$ , esto produce que la presión de la reacción alcance los 7-8 bares. El lecho catalítico está compuesto por 1,9 ml (catalizador + diluyente). La carga de catalizador fue 0,3 g en todos los casos. Los flujos empleados están resumidos en la **Tabla 4**:

<b>GHSV Total (<math>h^{-1}</math>)</b>	<b>52556</b>
<b>GHSV CO (<math>h^{-1}</math>)</b>	<b>3885</b>
<b>GHSV CO+H<sub>2</sub>O (<math>h^{-1}</math>)</b>	<b>24561</b>
<b>GHSV CO+N<sub>2</sub> (<math>h^{-1}</math>) (SECO)</b>	<b>31879</b>
<b>WHSV Total (<math>h^{-1}</math>)</b>	<b>112</b>
<b>WHSV CO (<math>h^{-1}</math>)</b>	<b>9,64</b>
<b>WHSV CO+H<sub>2</sub>O (<math>h^{-1}</math>)</b>	<b>42,64</b>
<b>WHSV CO+N<sub>2</sub> (<math>h^{-1}</math>) (SECO)</b>	<b>79,15</b>

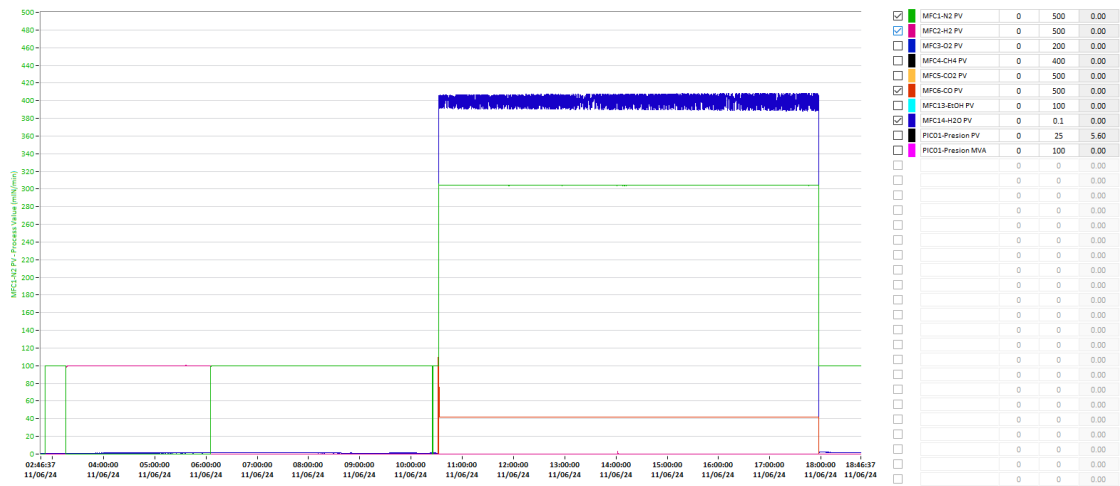
Tabla 4: Resumen de flujos empleados en reacción 5:1 steam: carbon

En el caso de las reacciones 1:1, los flujos reales alimentados fueron 303 ml/min de  $N_2$ , 42 ml/min de CO, 0,031 ml/min  $H_2O$ , alcanzando los 3-5 bares por la propia alimentación. El lecho catalítico fue el mismo que en el caso de la relación 5:1.

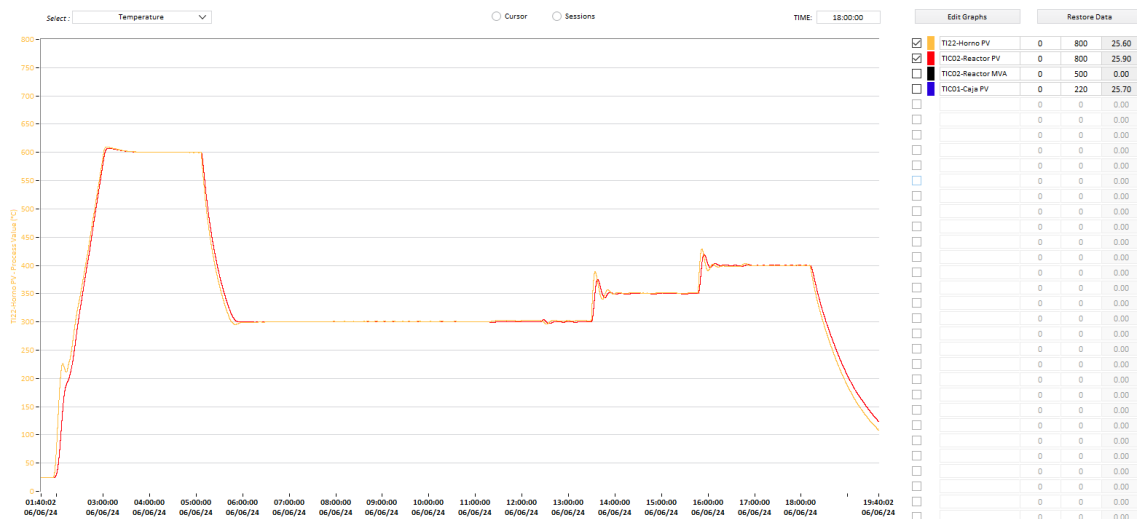
El WHSV representa el “*weight hourly space velocity*” que relaciona el caudal másico de gas a tratar con el peso de catalizador. Este puede ser calculado para todos los gases alimentados, CO húmedo o CO seco. Por otro lado, el “*Gas Hourly Space Velocity*” (GHSV), es definido como la relación entre el flujo volumétrico de reactivos y el volumen del catalizador.

### 3.4.3 Etapas de Reacción

Una vez iniciado el equipo y que hayan sido abiertas todas las válvulas, se procede a realizar la purga del reactor con Nitrógeno. Posteriormente se realiza la activación del catalizador. Para ello se procede a calentar el reactor, empleando una rampa de 9 °C/min hasta alcanzar los 600 °C y se hace pasar un flujo de 100 ml/min de  $H_2$ . Al finalizar esta etapa se enfría el reactor hasta 300 °C, después la corriente de reacción se hace pasar por bypass durante 1h y se realiza un blanco tomando tres muestras con el cromatógrafo en este punto. Seguidamente, se desarrolla la etapa de reacción la cual transcurre en tres fases de 300, 350 y 400 °C. En la etapa de reacción cada temperatura permanece durante 2 h y se toman cuatro muestras durante el desarrollo de estas. Y para finalizar, se emplea una etapa de enfriamiento dando por concluido el ensayo. Los flujos y las temperaturas empleados durante el proceso de reacción pueden verse representados en las **Gráficas 4 y 5**, respectivamente.



Gráfica 4: Flujos empleados en reacción de relación 5:1 steam: carbon



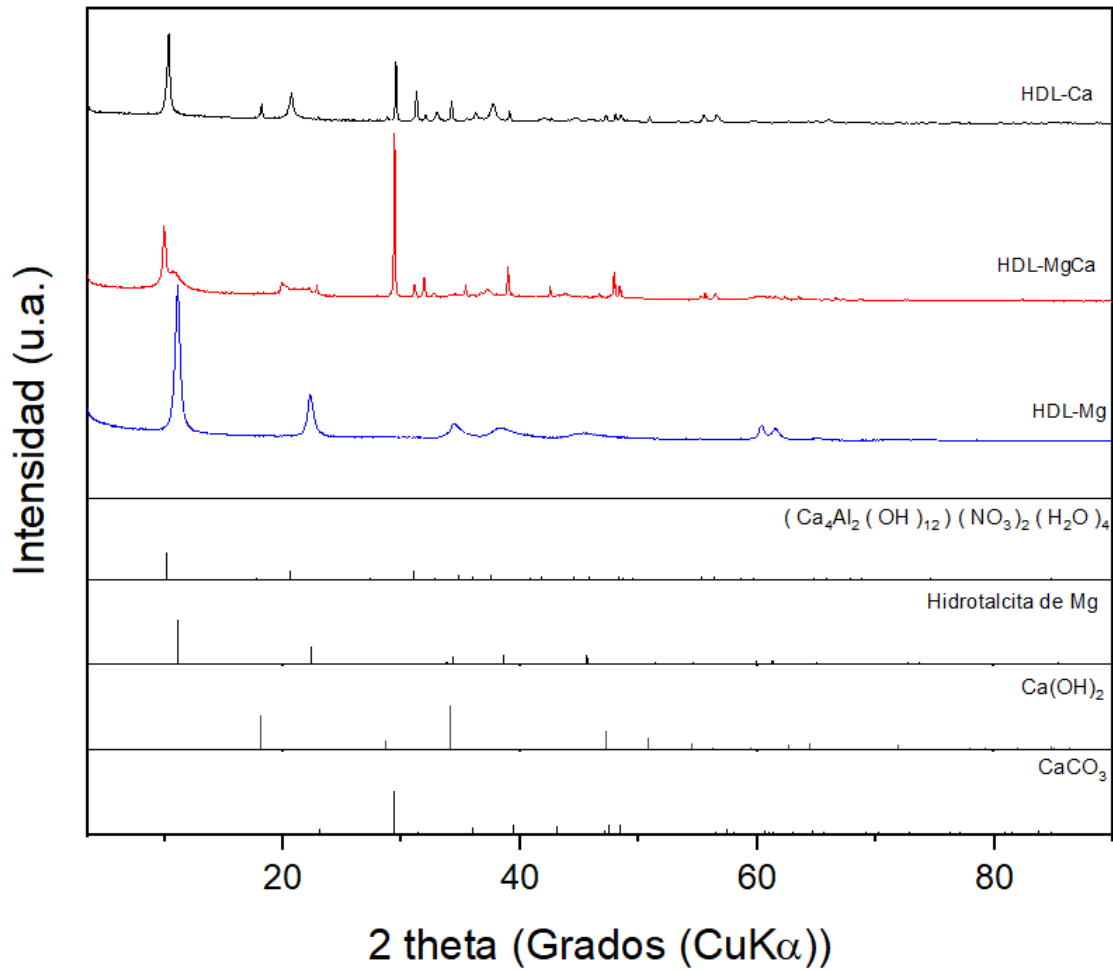
Gráfica 5: Temperaturas empleadas en reacción de relación 5:1 steam: carbon

## 4. RESULTADOS Y DISCUSIÓN

### 4.1 Resultados DRX

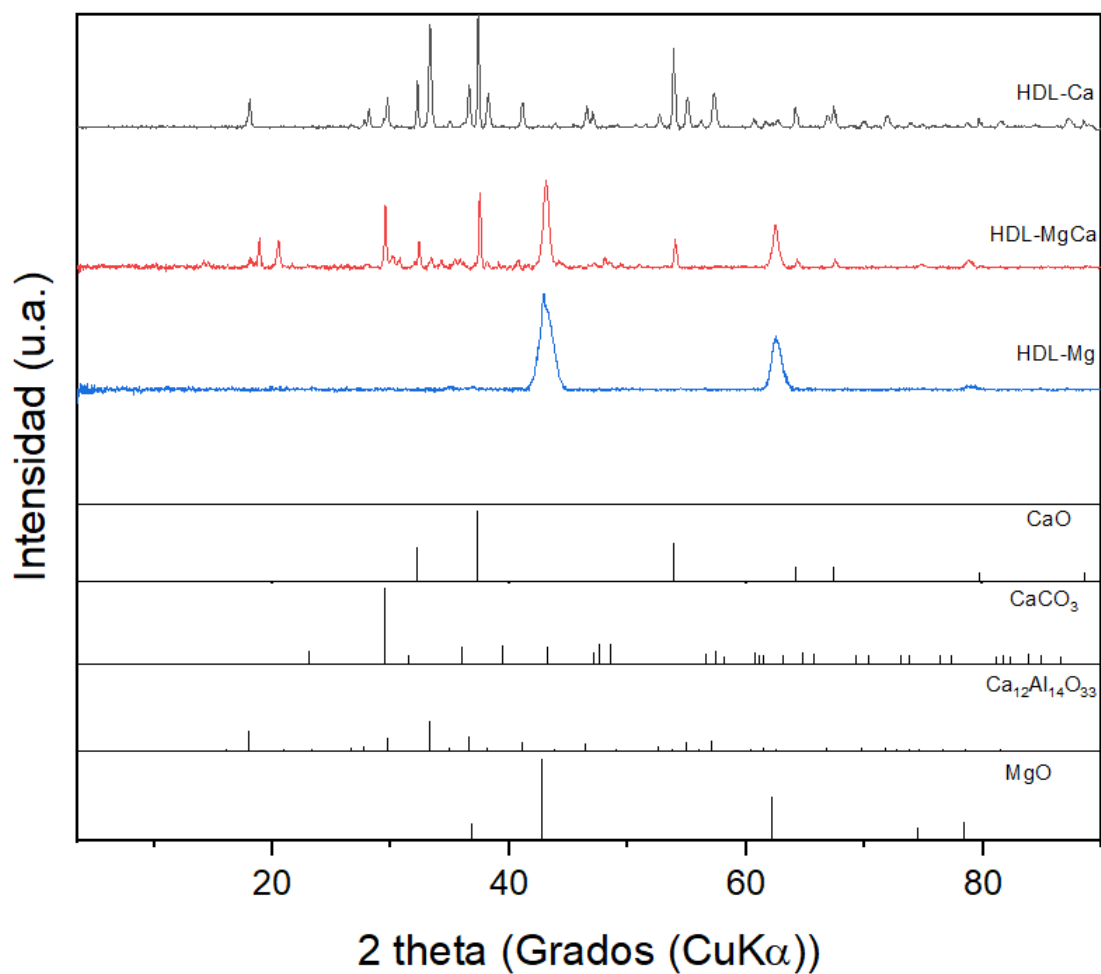
En la **Gráfica 6** se muestran los soportes estudiados sin calcinar. Se puede ver la presencia de los picos de difracción típicos de los hidróxidos dobles laminares en las señales que aparecen en ángulos de difracción de 10 y 20  $\Theta$  (32). En los soportes HDL-Ca y HDL-MgCa aparecen picos de difracción que indican que se ha producido su carbonatación por el  $CO_2$  ambiental. En el caso

de HDL-MgCa se puede ver, además de la formación de los hidróxidos de calcio, la formación de los hidróxidos de magnesio correspondientes.



Gráfica 6: de DRX soportes sin calcinar

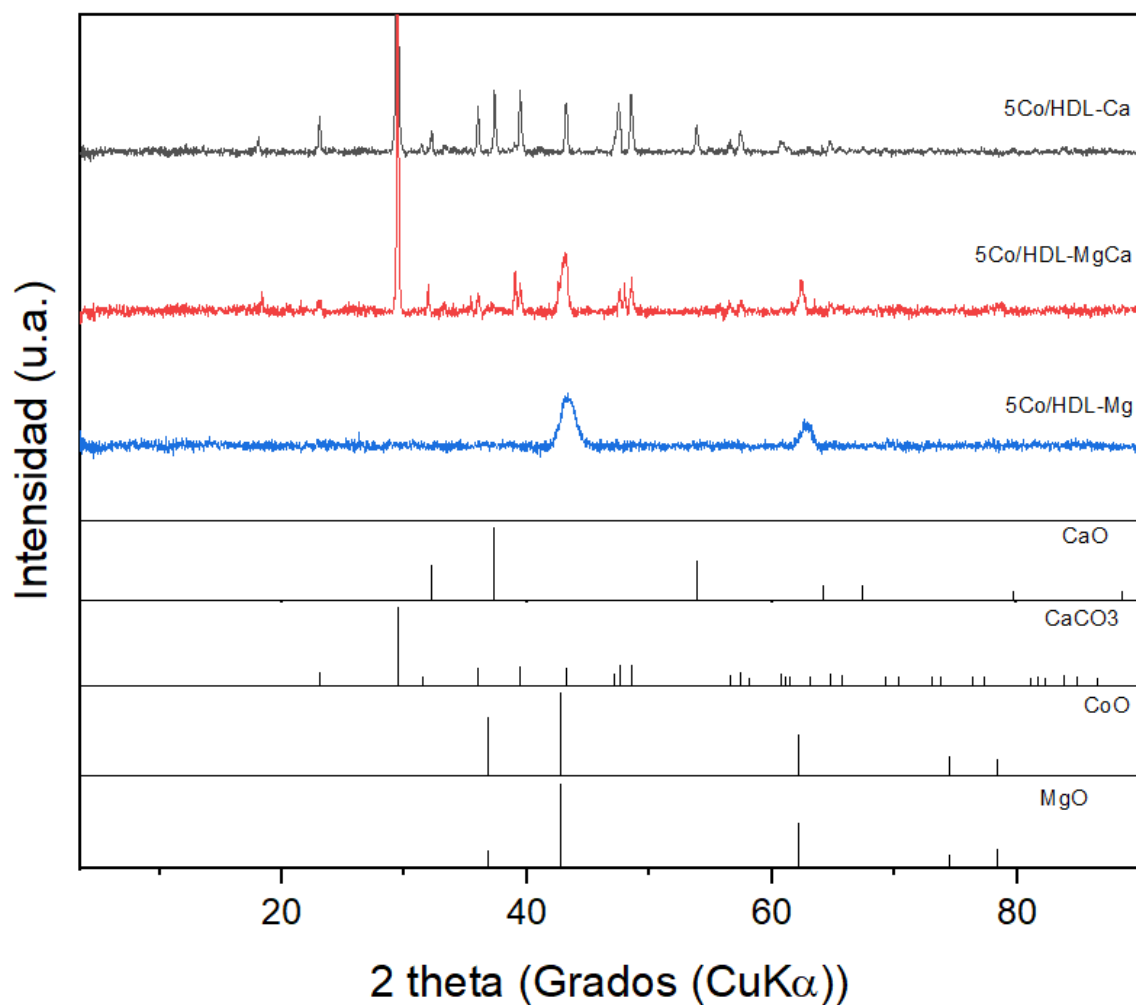
En cuanto los DRX de los HDL calcinados a 600 °C, en la **Figura 7** se puede ver la presencia de MgO y CaO. También se ha detectado la presencia de CaCO<sub>3</sub> en los soportes HDL-Ca y HDL-MgCa, así como de óxidos mixtos de aluminio y calcio, que se corresponden con la estructura de la mayenita.



Gráfica 7: DRX de soportes calcinados a 600 °C

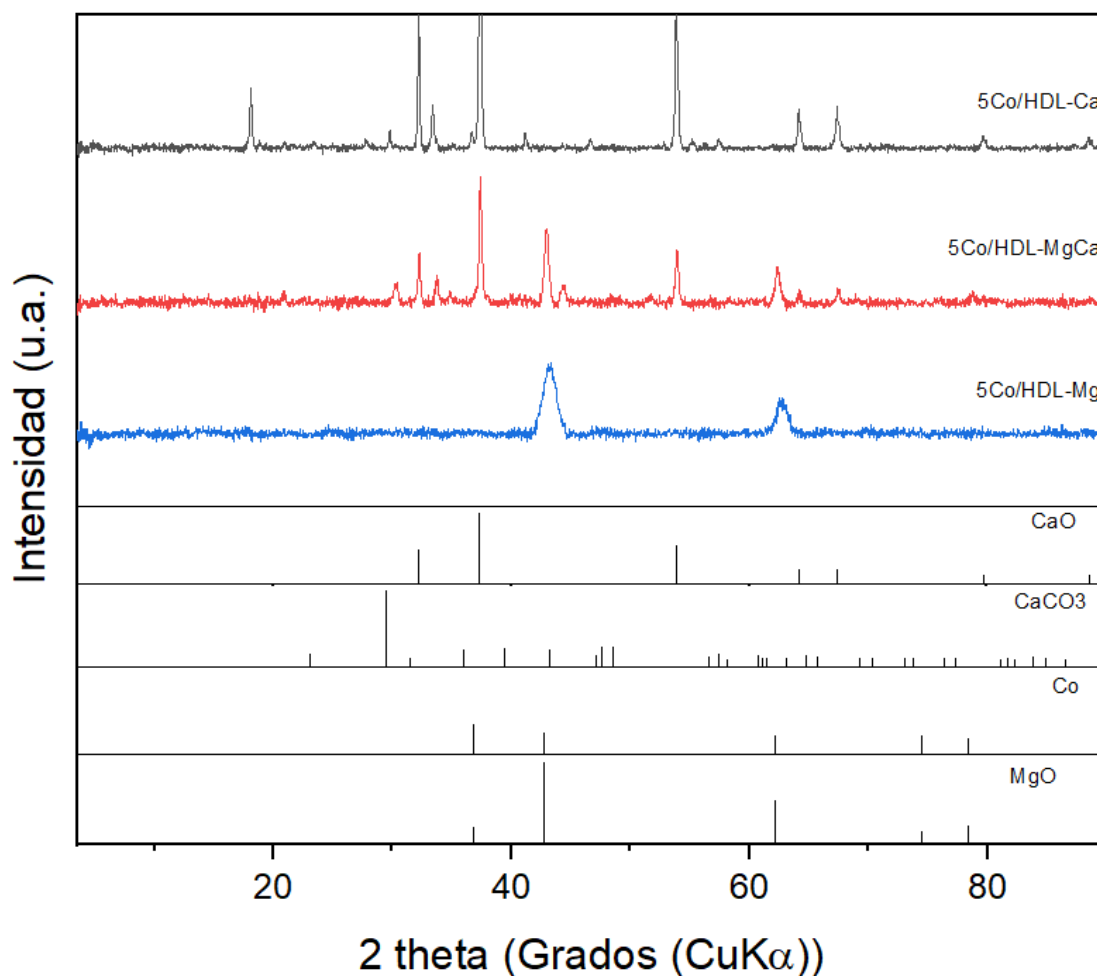
En la **Gráfica 8** se presentan los DRX de los catalizadores con Co calcinados. El cobalto depositado, tras la calcinación, se debería encontrar en forma de óxido. Sin embargo, no ha sido posible su identificación debido a que sus picos de difracción principales solapan con los correspondientes a los soportes. Además, al haberse incorporado en baja cantidad (5 % en peso) es posible que la técnica no sea lo suficientemente sensible para detectarlo.





Gráfica 8: DRX de catalizadores con cobalto.

También se ha realizado el DRX de los catalizadores reducidos. En este caso, en la **Gráfica 9** se puede observar algunos cambios en los catalizadores 5Co/HDL-Ca y 5Co/HDL-MgCa, debido a que desaparece el  $\text{CaCO}_3$  y solo aparece CaO, similar al caso en el que el soporte fue calcinado a 600 °C. El cobalto metálico no se ha detectado, probablemente por las mismas razones anteriormente descritas para el óxido de cobalto.

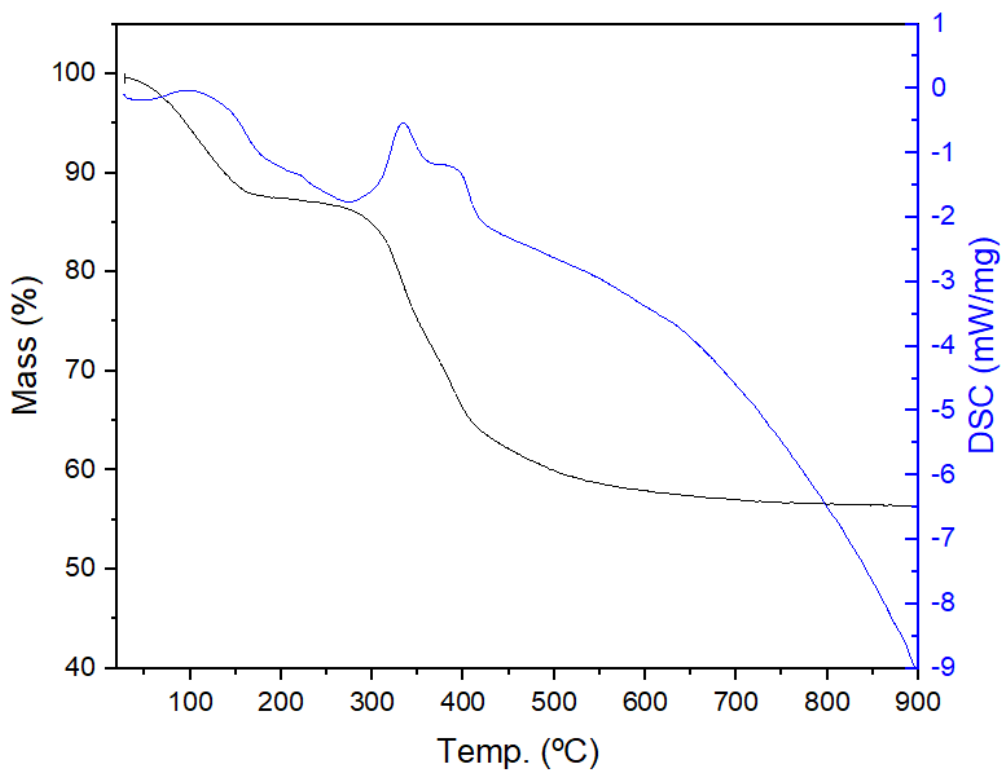


Gráfica 9: DRX de catalizadores con cobalto reducidos.

## 4.2 Resultados de TG

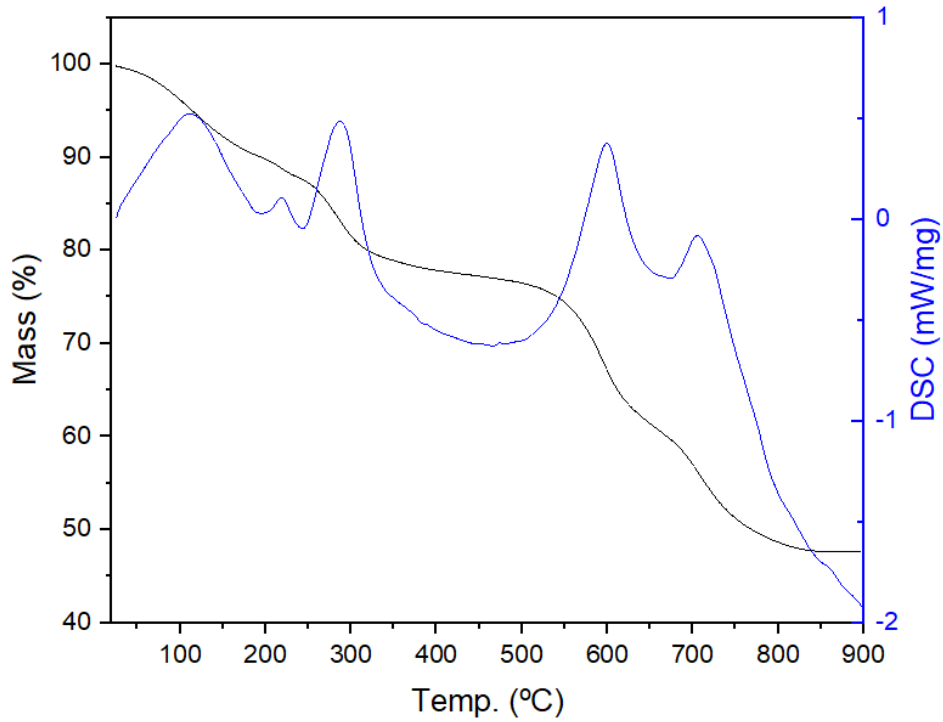
En cuanto a los resultados aportados por los TG de los soportes podemos observar en los **Gráficos 10, 11 y 12**, en un inicio se producen una repentina pérdida de peso al inicio. Esto es producido por la pérdida del agua adquirida por la humedad ambiental y el agua localizada en los intersticios de las láminas de los HDL (33). Por la elevación de la curva de DSC se puede ver que el proceso de deshidratación del hidróxido doble laminar es un proceso de carácter exotérmico.

En cuanto a HDL-Mg resaltan pérdidas de peso grandes que inician alrededor de 300°C, esto es producido por la transición de  $Mg(OH)_2$ , para la formación de MgO (34). Es por ello por lo que cuando se calcina a 600 °C tendremos principalmente especies MgO.



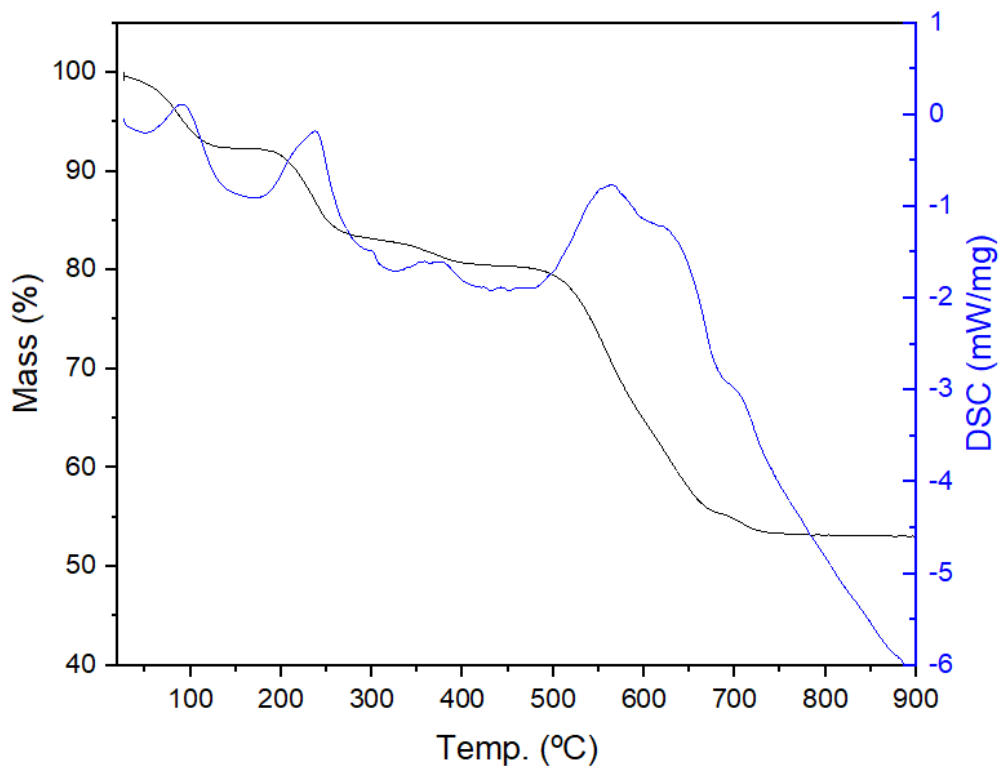
Gráfica 10: Termograma de HDL-Mg

En cuanto a la muestra HDL-MgCa, en la **Gráfica 11** podemos observar una pérdida de peso alrededor de los 300 °C, esto es debido en parte a la formación de MgO de manera exotérmica (34). También alrededor de 500 °C se puede observar la formación exotérmica de CaO a partir de los grupos CaOH, en el cual, también presentaba carácter exotérmico por DSC.



Gráfica 11: Termograma de HDL-MgCa

Asimismo, para la muestra HDL-Ca se puede observar sobre los 450 °C el inicio de una gran pérdida de pesos, esto será producido por la pérdida de los nitratos y la deshidroxilación en la estructura, además de la formación de CaO (33,35), este proceso se puede observar por medio del DSC que es un proceso exotérmico. A la temperatura de calcinación se habrá formado una gran cantidad de CaO, como se puede llegar a apreciar en la **Gráfica 12**.



Gráfica 12: Termograma de HDL-Ca

### 4.3 Resultados de AES-ICP

En la **Tabla 5** se muestra la composición de los catalizadores de cobalto estudiados determinada por ICP.

Tabla 5: Resultados de ICP obtenidos por los catalizadores

Analito	% en peso		
	5Co/HDL-Ca	5Co/HDL-MgCa	5Co/HDL-Mg
Co	3,7	6,8	5,9
Mg	0,0	12,3	32,7
Ca	29,1	9,5	0,0
Al	7,8	7,3	14,0

Como se puede observar en la **Tabla 5**, aunque todas las muestras se prepararon con un 5 % peso de Co, su contenido vario de una muestra a otra, siendo la muestra 5Co/HDL-Ca la que presenta los niveles más bajos.

#### 4.4 Resultados área BET

Los resultados obtenidos se presentan en la **Tabla 6**:

*Tabla 6: Resultados área BET*

Soporte	Área (m <sup>2</sup> /g)
5Co/HDL-Ca	9
5Co/HDL-MgCa	12
5Co/HDL-Mg	229

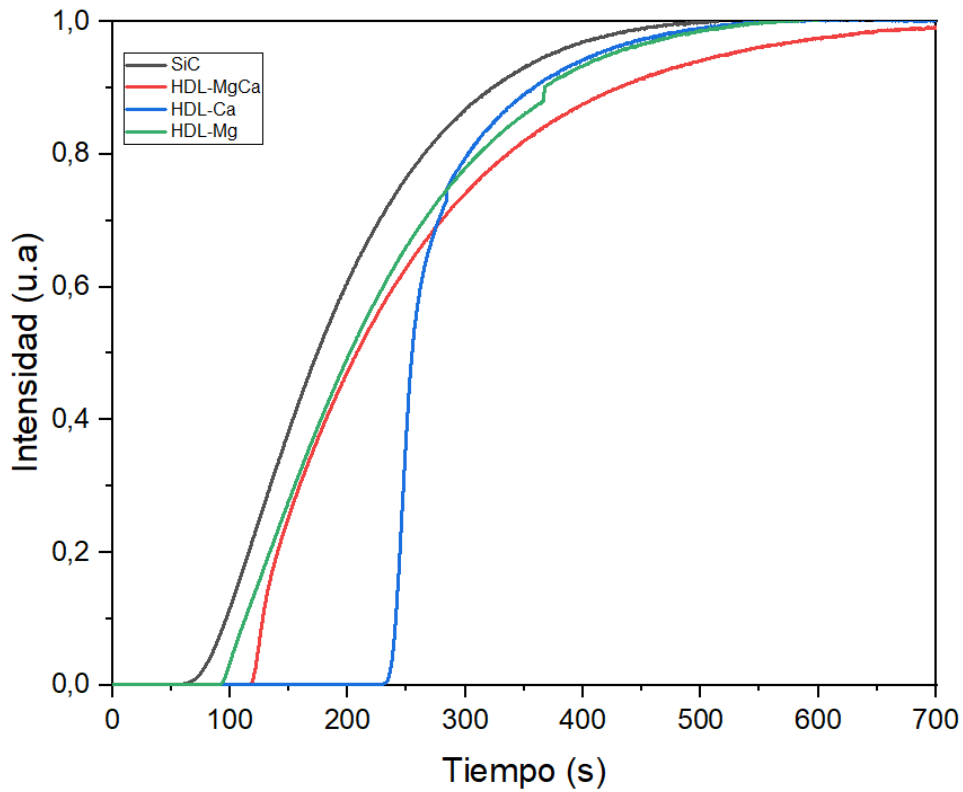
Como se puede observar el catalizador 5Co/HDL-Mg presenta un área superficial significativamente superior al resto de catalizadores.

La adición de calcio parece afectar negativamente al área específica, al observarse que las muestras que contienen Ca (5Co/HDL-Ca y 5Co/HDL-MgCa) presenta valores bajos de área superficial.

#### 4.5 Resultados de curvas de adsorción de CO<sub>2</sub> a temperaturas de reacción

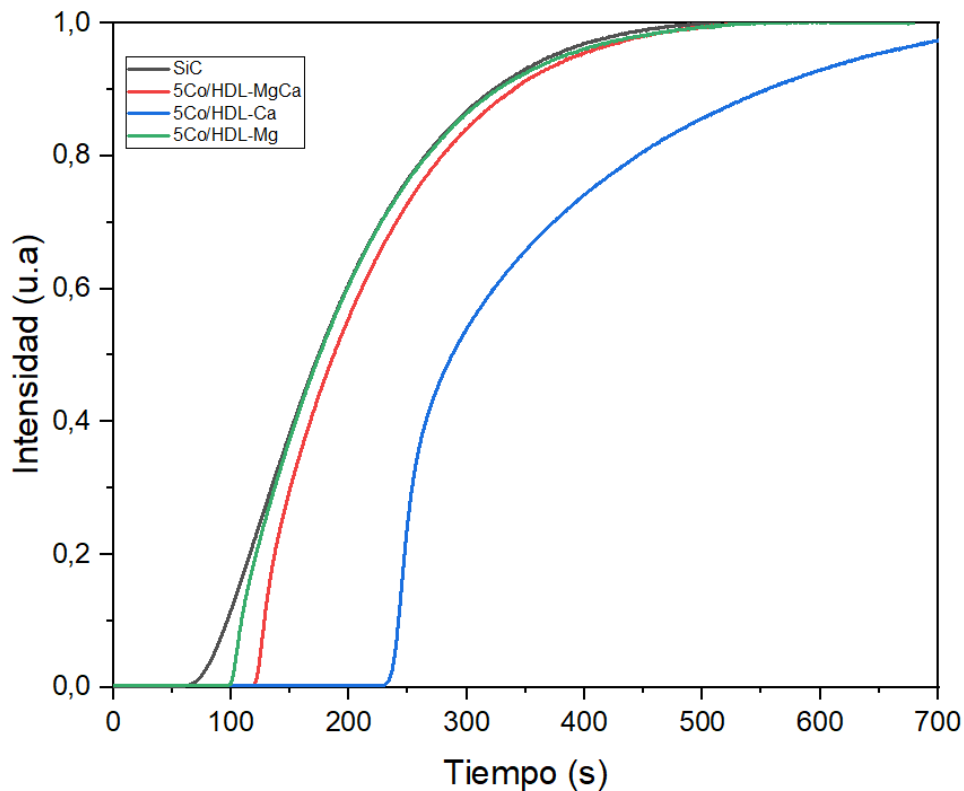
Los ensayos de adsorción de CO<sub>2</sub> se realizaron tanto con los soportes como con los catalizadores, con el objetivo de estudiar la influencia de la presencia de cobalto.

Los resultados obtenidos con los soportes se muestran en la **Gráfica 13**.



Gráfica 13: Resultado de curvas de adsorción de  $\text{CO}_2$  de soportes calcinados a  $600^\circ\text{C}$

Como se puede ver los soportes calcinados son capaces de adsorber  $\text{CO}_2$  a  $400^\circ\text{C}$ , como se deduce de los resultados de adsorción obtenidos con el SiC, el cual se ha tomado como blanco y que además, es utilizado como diluyente del catalizador. En la reacción de WGS Se puede observar que la capacidad de adsorción de  $\text{CO}_2$  parece aumentar progresivamente con el contenido en calcio, probablemente porque la carbonatación de CaO esta favorecida a temperaturas más altas que para MgO (36).



Gráfica 14: Resultado de curvas de adsorción de  $\text{CO}_2$  de catalizadores

En el caso de los catalizadores, representados en la **Gráfica 14**, se puede ver que la presencia de Co parece mantener la misma tendencia, debido a que no existe diferencia en el orden de ruptura de las curvas de adsorción, ni en los tiempos. Aunque si se puede apreciar una diferencia en la recuperación de la curva, en especial en el caso del catalizador 5Co/HDL-Ca. Esto puede ser debido a una ligera mejora de la adsorción del  $\text{CO}_2$ , aunque sería necesario realizar un estudio más profundo para poder determinar que produce dicho efecto.

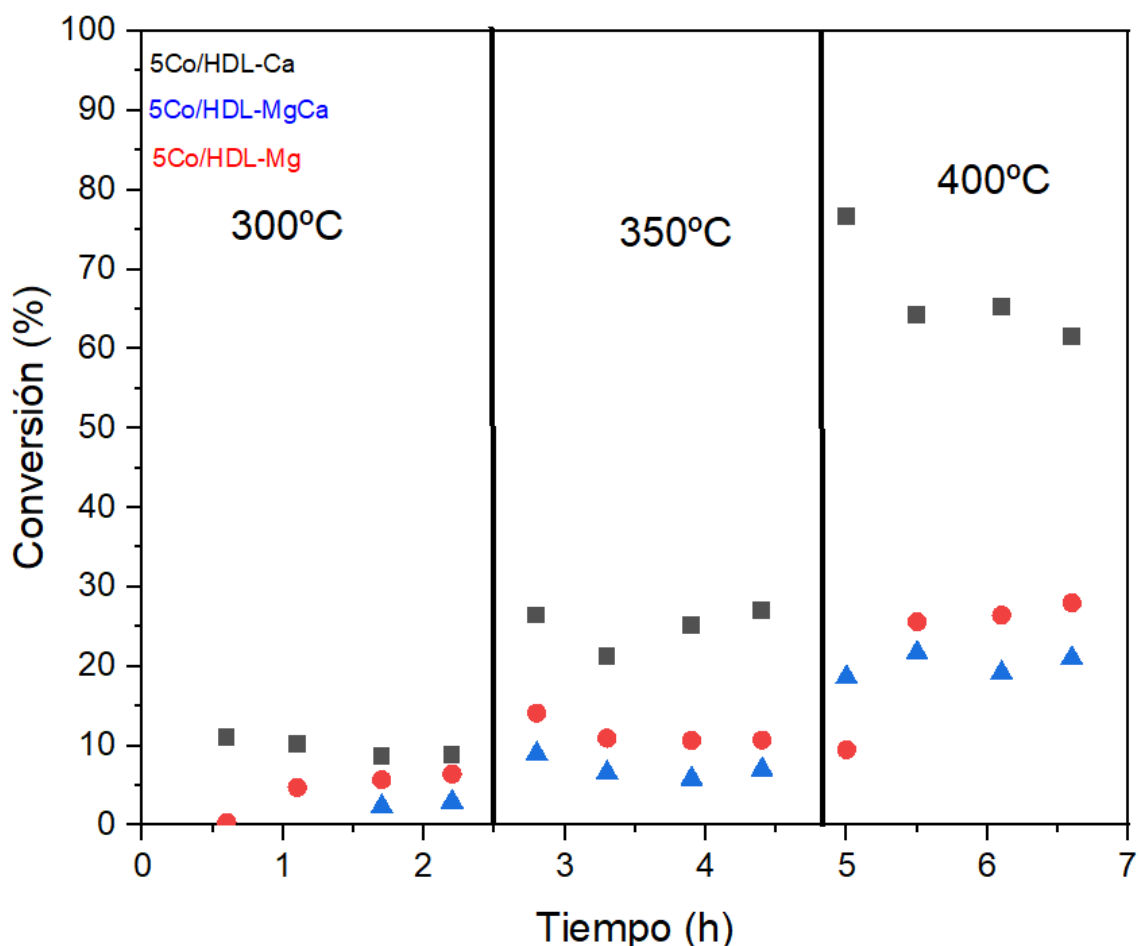
## 4.6 Resultados de Reacción

### 4.6.1 Actividad.

Inicialmente, se realizaron estudios de reacción utilizando relaciones estequiométricas  $\text{H}_2\text{O}/\text{C}$ . Los resultados, presentados en la **Gráfica 15**, muestran conversiones de CO muy bajas con poca diferencia entre los catalizadores a una temperatura de 300 °C. Al aumentar la temperatura a 350 °C, se observa una mejora en la actividad, alcanzando conversiones superiores al 20 % con el catalizador 5Co/HDL-Ca.



A 400 °C el catalizador 5Co/HDL-MgCa presenta conversiones inferiores en todas las temperaturas en comparación con el resto, aunque la diferencia con el catalizador 5Co/HDL-Mg no es muy significativa. Esto podría explicarse debido a que el catalizador 5Co/HDL-Mg tiene un área BET mucho mayor en comparación con 5Co/HDL-MgCa, eso sumado a la poca diferencia de adsorción de CO<sub>2</sub> entre los dos, puede explicar sus mejores resultados en reacción. Para 5Co/HDL-Ca las conversiones superan el 60 %, destacándose claramente frente a los demás.

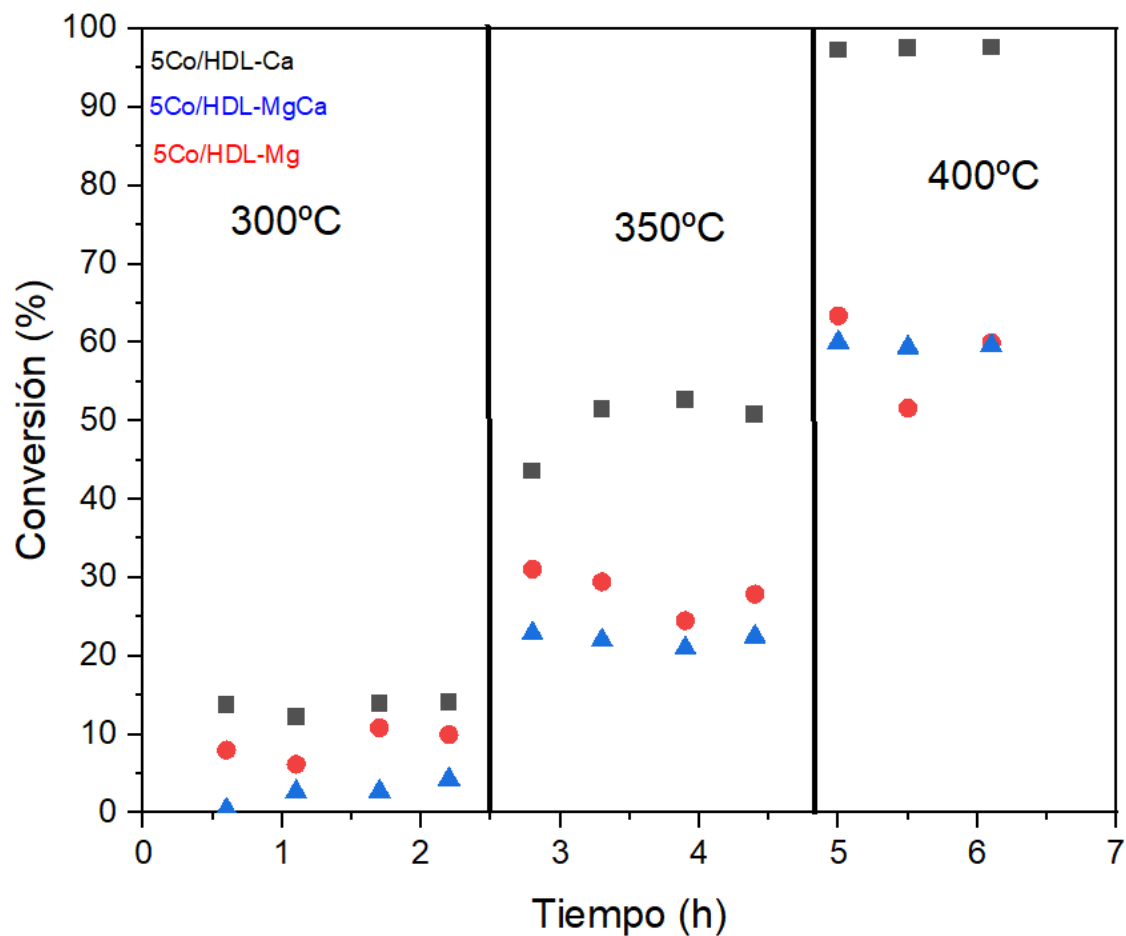


Gráfica 15: Comparativa de conversiones de en relación steam:carbon 1:1

Debido a las bajas conversiones obtenidas con la relación estequiométrica, se realizó el estudio de reacción con relación 5:1 (H<sub>2</sub>O/C) como se puede observar en el **Grafico 16**.

Se puede observar una mejora significativa de las conversiones de CO. Respecto a los catalizadores no hay diferencias significativas entre el catalizador 5Co/HDL-Mg y el de 5Co/HDL-MgCa. Aunque el catalizador 5Co/HDL-Mg muestra una conversión de CO mayor a 300 y 350 °C, probablemente por su mayor área específica. A 400 °C las diferencias son mínimas. Por otro lado,

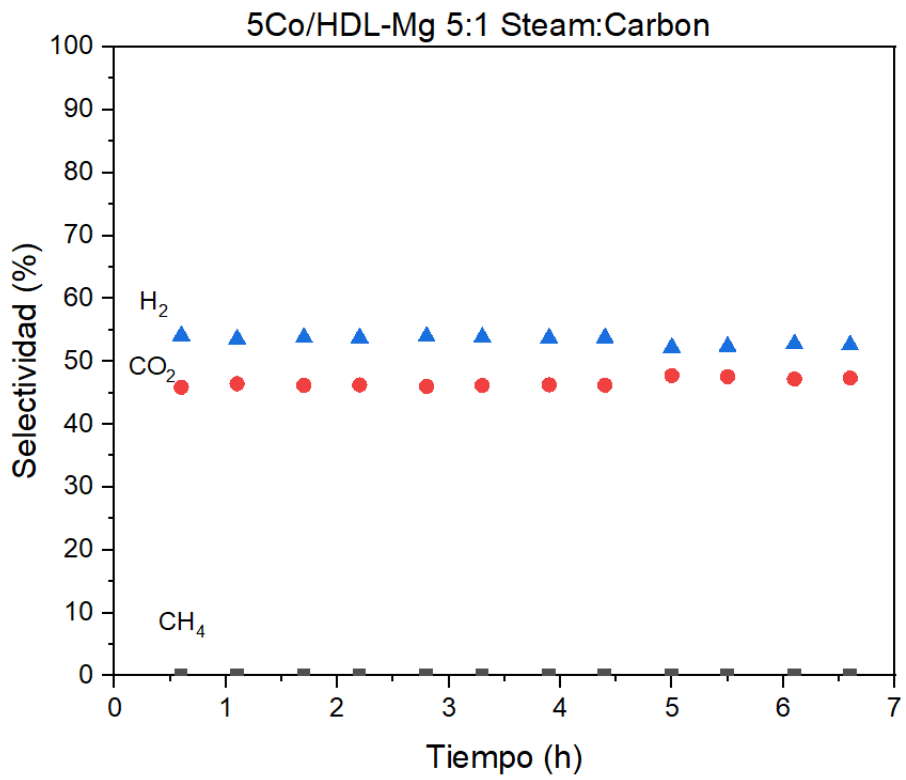
el catalizador 5Co/HDL-Ca presenta las conversiones de CO mayores, probablemente debido a su mayor capacidad de adsorción de CO<sub>2</sub> que podría estar compensando su baja área específica.



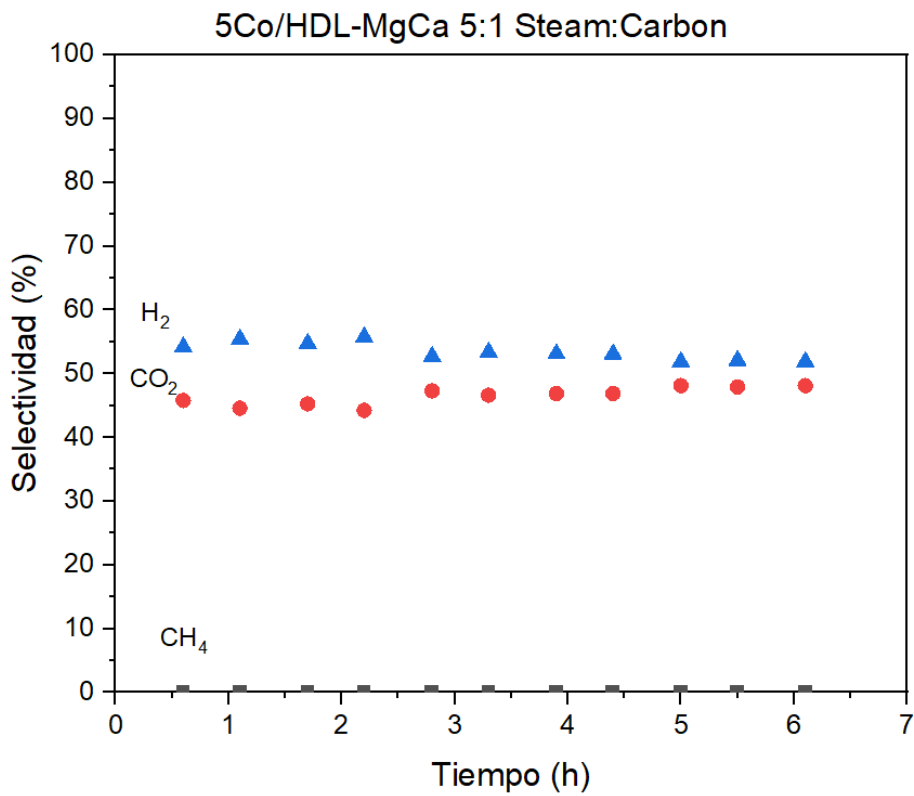
Gráfica 16: Comparativa de conversiones de en relación steam:carbon 5:1

#### 4.6.1 Selectividad

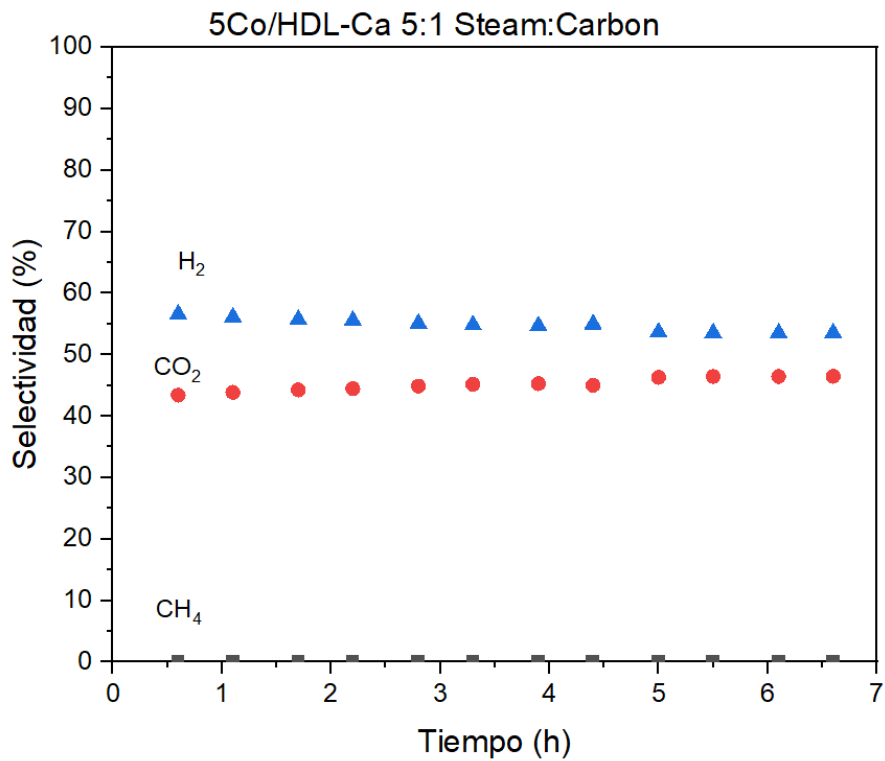
Junto a la actividad, otra característica importante de los catalizadores es la selectividad a los productos de interés. En este caso la producción de hidrógeno es nuestro producto de interés, mientras la concurrencia de reacciones secundarias no deseadas como la metanación, han de evitarse. Los resultados de selectividad obtenidos con los catalizadores objeto de estudio se presentan en las **Gráficas 17,18 y 19**:



Gráfica 17: Selectividad de 5Co/HDL-Mg



Gráfica 18: Selectividad de 5Co/HDL-MgCa



Gráfica 19: Selectividad de 5Co/HDL-Ca

En cuanto a las selectividades, al contrario de lo esperable según la estequiometría de la reacción de WGS, no se obtiene la misma selectividad para el hidrógeno y dióxido de carbono, a pesar de que deberían formarse en la misma proporción. Este resultado podría ser debido a la retención de CO<sub>2</sub> por parte del soporte del catalizador. En todos los casos se puede ver como las selectividades de CO<sub>2</sub> e H<sub>2</sub> tienden a igualarse, llegando a un 50 % aproximadamente, lo que estaría indicando que el catalizador podría haber llegado a su límite de adsorción de CO<sub>2</sub>.

Analizando los datos, se puede observar que el catalizador 5Co/HDL-Mg posee la menor separación entre selectividades (CO<sub>2</sub> y H<sub>2</sub>) respecto a los otros dos catalizadores. Posteriormente se puede ver una mayor separación en el catalizador 5Co/HDL-MgCa. La mayor separación entre las selectividades aparece con el catalizador 5Co/HDL-Ca, esta tendencia del aumento de la separación de las selectividades, puede ser atribuida a una mayor capacidad de adsorción de CO<sub>2</sub>.

## 5. CONCLUSIONES

Se han logrado sintetizar catalizadores de Co soportados en materiales del tipo hidrotalcita con distintas relaciones de Ca:Mg.

Las muestras se caracterizaron mediante diversas técnicas (DRX, TG, ICP, Área BET, Adsorción CO<sub>2</sub>).

- 1) Se observó que el soporte calcinado HDL-Ca presentaba una mayor adsorción de CO<sub>2</sub>, la cual se atribuyó al mayor contenido de CaO que presenta esta muestra.
- 2) La presencia de cobalto parece afectar, ligeramente, la capacidad de adsorción del soporte, aunque sería necesario un estudio en mayor profundidad. T
- 3) La presencia de Mg incrementó significativamente el área del soporte,
- 4) La carbonatación del calcio parece dificultar la formación de su óxido durante la calcinación, como se observó en los análisis de DRX y TG.

En los ensayos de reacción se evaluó la actividad de cada catalizador en la reacción de WGS. Se concluyó que el catalizador 5Co/HDL-Mg presentaba conversiones similares al 5Co/HDL-MgCa, probablemente porque, a pesar de tener una menor capacidad de adsorción de CO<sub>2</sub>, su área específica es mucho mayor, lo que mejora el tiempo de contacto y la dispersión del cobalto en el soporte, compensando su menor adsorción de CO<sub>2</sub>. Por otro lado, el catalizador 5Co/HDL-Ca presentó la mayor conversión (97,6%), para relaciones H<sub>2</sub>O/C de 5, la cual podría estar relacionada con su mayor capacidad de adsorción de CO<sub>2</sub>.

El presente TFM muestra que la reacción de WGS catalizada por cobalto soportado en hidróxidos dobles laminares con Ca podría ser una línea de investigación prometedora para el desarrollo de nuevos catalizadores bifuncionales, que combinan centro de reacción con centro de adsorción de CO<sub>2</sub>. Estudios futuros deberían centrarse en el conocimiento y mejora de la capacidad de adsorción de CO<sub>2</sub>, lo que se podría conseguir incrementando el área superficial del soporte que solo contiene Ca.

## 6. BIBLIOGRAFÍA

1. dos Santos, K. G., Eckert, C. T., De Rossi, E., Bariccatti, R. A., Frigo, E. P., Lindino, C. A., & Alves, H. J. (2017). Hydrogen production in the electrolysis of water in Brazil, a review. *Renewable and Sustainable Energy Reviews*, *68*, 563-571.
2. Baraj, E., Ciahotný, K., & Hlinčík, T. (2021). The water gas shift reaction: Catalysts and reaction mechanism. *Fuel*, *288*, 119817.
3. Zhu, M., & Wachs, I. E. (2016). Determining number of active sites and TOF for the high-temperature water gas shift reaction by iron oxide-based catalysts. *ACS Catalysis*, *6*(3), 1764-1767.
4. Jiang, H., & Caro, J. (2017). Interfacial Au/MoC catalyst for low-temperature water-gas shift reaction. *Chem*, *3*(2), 209-210.
5. Chen, W. H., & Chen, C. Y. (2020). Water gas shift reaction for hydrogen production and carbon dioxide capture: A review. *Applied Energy*, *258*, 114078.
6. Reddy GK, Smirniotis PG. Water Gas Shift Reaction: Research Developments and Applications. *Water Gas Shift Reaction: Research Developments and Applications*. 2015 Jun 10;1–261.
7. Bartholomew, C. H. (2001). Mechanisms of catalyst deactivation. *Applied Catalysis A: General*, *212*(1-2), 17-60.
8. Zhu, M., & Wachs, I. E. (2016). Iron-based catalysts for the high-temperature water–gas shift (HT-WGS) reaction: a review. *ACS catalysis*, *6*(2), 722-732.
9. Newsome DS. The Water-Gas Shift Reaction. *Catalysis Reviews*. 1980 Jan 5;21(2):275–318.
10. Twigg, M. V., & Spencer, M. S. (2001). Deactivation of supported copper metal catalysts for hydrogenation reactions. *Applied Catalysis A: General*, *212*(1-2), 161-174.
11. Lloyd, L. (2011). *Handbook of industrial catalysts*. Springer Science & Business Media.
12. Cornaglia, C. A., Munera, J. F., & Lombardo, E. A. (2011). Kinetic study of a novel active and stable catalyst for the water gas shift reaction. *Industrial & Engineering Chemistry Research*, *50*(8), 4381-4389.
13. Bunluesin, T., Gorte, R. J., & Graham, G. W. (1998). Studies of the water-gas-shift reaction on ceria-supported Pt, Pd, and Rh: Implications for oxygen-storage properties. *Applied Catalysis B: Environmental*, *15*(1-2), 107-114.

14. Pazmiño, J. H., Shekhar, M., Williams, W. D., Akatay, M. C., Miller, J. T., Delgass, W. N., & Ribeiro, F. H. (2012). Metallic Pt as active sites for the water–gas shift reaction on alkali-promoted supported catalysts. *Journal of Catalysis*, *286*, 279-286.
15. Park, J. B., Graciani, J., Evans, J., Stacchiola, D., Senanayake, S. D., Barrio, L., ... & Rodriguez, J. A. (2010). Gold, copper, and platinum nanoparticles dispersed on CeO<sub>x</sub>/TiO<sub>2</sub> (110) surfaces: high water-gas shift activity and the nature of the mixed-metal oxide at the nanometer level. *Journal of the American Chemical Society*, *132*(1), 356-363.
16. Cameron, D., Holliday, R., & Thompson, D. (2003). Gold's future role in fuel cell systems. *Journal of Power Sources*, *118*(1-2), 298-303.
17. Watanabe, K., Miyao, T., Higashiyama, K., Yamashita, H., & Watanabe, M. (2009). High temperature water–gas shift reaction over hollow Ni–Fe–Al oxide nano-composite catalysts prepared by the solution-spray plasma technique. *Catalysis Communications*, *10*(14), 1952-1955.
18. Santos, M. D. S., Berrocal, G. P., Fierro, J. L. G., & do Carmo Rangel, M. (2007). Effect of aluminum content on the properties of lanthana-supported nickel catalysts to WGS. In *Studies in surface science and catalysis* (Vol. 167, pp. 493-498). Elsevier.
19. Kim, S. H., Nam, S. W., Lim, T. H., & Lee, H. I. (2008). Effect of pretreatment on the activity of Ni catalyst for CO removal reaction by water–gas shift and methanation. *Applied Catalysis B: Environmental*, *81*(1-2), 97-104.
20. Ratnasamy, C., & Wagner, J. P. (2009). Water gas shift catalysis. *Catalysis Reviews*, *51*(3), 325-440.
21. Wang, P., Liu, J., Xu, P., Feng, X., & Ji, W. (2021). Significant impact of  $\gamma$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> facet structure on the character and performance of surface Co-Mo sulfides for CO removal in H<sub>2</sub> fuel via water gas shift. *Applied Surface Science*, *539*, 148230.
22. Mellor, J. R., Copperthwaite, R. G., & Coville, N. J. (1997). The selective influence of sulfur on the performance of novel cobalt-based water-gas shift catalysts. *Applied Catalysis A: General*, *164*(1-2), 69-79.
23. Jha, A., Lee, Y. L., Jang, W. J., Shim, J. O., Jeon, K. W., Na, H. S., ... & Yoon, W. L. (2017). Effect of the redox properties of support oxide over cobalt-based catalysts in high temperature water-gas shift reaction. *Molecular Catalysis*, *433*, 145-152.
24. Lee, C. H., Kim, S., Yoon, H. J., Yoon, C. W., & Lee, K. B. (2021). Water gas shift and sorption-enhanced water gas shift reactions using hydrothermally synthesized novel Cu–Mg–Al

- hydrotalcite-based catalysts for hydrogen production. *Renewable and Sustainable Energy Reviews*, *145*, 111064.
25. Van Selow ER, Cobden PD, Verbraeken PA, Hufton JR, Van Den Brink RW. Carbon Capture by Sorption-Enhanced Water–Gas Shift Reaction Process using Hydrotalcite-Based Material. *Ind Eng Chem Res* [Internet]. 2009 May 6 [cited 2024 Aug 2];48(9):4184–93. Available from: <https://pubs.acs.org/doi/abs/10.1021/ie801713a>
  26. Müller, C. R., Pacciani, R., Bohn, C. D., Scott, S. A., & Dennis, J. S. (2009). Investigation of the enhanced water gas shift reaction using natural and synthetic sorbents for the capture of CO<sub>2</sub>. *Industrial & engineering chemistry research*, *48*(23), 10284-10291.
  27. Zubair, M., Daud, M., McKay, G., Shehzad, F., & Al-Harhi, M. A. (2017). Recent progress in layered double hydroxides (LDH)-containing hybrids as adsorbents for water remediation. *Applied Clay Science*, *143*, 279-292.
  28. Martínez, D. R., & Carbajal, G. G. (2012). Hidróxidos dobles laminares: arcillas sintéticas con aplicaciones en nanotecnología. *Avances en química*, *7*(1), 87-99.
  29. Cavani, F., Trifirò, F., & Vaccari, A. J. C. T. (1991). Hydrotalcite-type anionic clays: Preparation, properties and applications. *Catalysis today*, *11*(2), 173-301.
  30. Wang, J., Huang, L., Zheng, Q., Qiao, Y., & Wang, Q. (2016). Layered double hydroxides/oxidized carbon nanotube nanocomposites for CO<sub>2</sub> capture. *Journal of Industrial and Engineering Chemistry*, *36*, 255-262.
  31. Silva, J. M., Trujillano, R., Rives, V., Soria, M. A., & Madeira, L. M. (2017). High temperature CO<sub>2</sub> sorption over modified hydrotalcites. *Chemical Engineering Journal*, *325*, 25-34.
  32. Bellotto, M., Rebours, B., Clause, O., Lynch, J., Bazin, D., & Elkaïm, E. (1996). A reexamination of hydrotalcite crystal chemistry. *The Journal of Physical Chemistry*, *100*(20), 8527-8534.
  33. Sawada, Y., & Ito, Y. (1994). Thermal decomposition of calcium hydroxide deposited on the substrate. *Thermochimica acta*, *232*(1), 47-54.
  34. Itatani, K., Koizumi, K., Howell, F. S., Kishioka, A., & Kinoshita, M. (1988). Agglomeration of magnesium oxide particles formed by the decomposition of magnesium hydroxide: Part 1 Agglomeration at increasing temperature. *Journal of materials science*, *23*, 3405-3412.
  35. Zhao, A., Xiong, B., Han, Y., & Tong, H. (2022). Thermal decomposition paths of calcium nitrate tetrahydrate and calcium nitrite. *Thermochimica Acta*, *714*, 179264.



36. Dou, B., Song, Y., Liu, Y., & Feng, C. (2010). High temperature CO<sub>2</sub> capture using calcium oxide sorbent in a fixed-bed reactor. *Journal of hazardous materials*, 183(1-3), 759-765.