

Reformado con vapor de agua de furfural utilizando hidrotalcitas de níquel. Influencia del método de incorporación del níquel.



**PROYECTO DE MASTER EN QUÍMICA SOSTENIBLE (ITQ)
JULIO 2012**

Presentado por: Salvador Sayas Valero

Dirigido por: Dr. Antonio Chica Lara

ÍNDICE

Contenido

1.	INTRODUCCIÓN	1
2.	HIDRÓGENO.....	3
2.1	El hidrógeno: un combustible alternativo y limpio.	3
2.1.1	El Hidrógeno como combustible.....	5
2.1.2	Economía del hidrógeno.....	8
2.1.3	Ventajas e inconvenientes del uso del hidrógeno como combustible.	10
2.2	Producción de hidrógeno.	10
2.2.1	Reformado de Gas Natural.	11
2.2.2	Electrólisis renovable.....	11
2.2.3	Gasificación.....	12
2.2.4	Reformado líquido renovable.....	12
2.2.5	Electrólisis nuclear a alta temperatura.....	13
2.2.6	Fisión termoquímica de agua a alta temperatura.....	13
2.2.7	Fotobiológica y fotoelectroquímica.....	13
3.	FURFURAL: PROCESOS DE OBTENCIÓN Y REFORMADO CON VAPOR.....	14
3.1	Furfural.	16
3.1.1	Descripción y propiedades físicas.....	16
3.1.2	Producción de furfural a partir de biomasa.	17
3.1.3	Obtención de furfural por pirolisis rápida de residuos de biomasa..	20
3.2	Reformado con vapor de furfural.....	21
3.2.1	Reacción.....	21
3.2.2	Estado del arte.....	22
3.3	Hidrotalcitas como catalizadores.....	26
3.4.	Reformado con vapor empleando catalizadores de Ni soportados sobre hidrotalcíticos de Zn.	28
3.4.1	Reformado de bioetanol.....	28

3.4.2 Reformado de DME.	29
4. EXPERIMENTAL	30
4.1. Procedimiento experimental para la síntesis de catalizadores.....	30
4.1.1 Reactivos utilizados	30
4.1.2 Preparación de catalizadores. Síntesis de hidrotalcitas.	31
4.1.3 Síntesis de hidrotalcita con Ni impregnado. Ni/ZnHT	31
4.1.4 Síntesis de hidrotalcita de Ni de síntesis (incorporado durante la etapa de coprecipitación). NiZnAlHT	32
4.1.5 Caracterización de los catalizadores.....	33
4.2 Procedimiento experimental para el test catalítico.	35
4.2.1 Diseño de experimentos.....	35
4.2.2 Identificación y cuantificación de los productos de reacción.	37
5. RESULTADOS y DISCUSIÓN	40
5.1 Resultados de caracterización.	40
5.2 Actividad catalítica.....	43
6. CONCLUSIONES.....	50
6. BIBLIOGRAFÍA	51

1. INTRODUCCIÓN

El agotamiento futuro de los combustibles fósiles, ya de sobra conocido, además de la contaminación ambiental que origina una economía basada en éstos, hace de la búsqueda de energías alternativas, renovables y limpias, un tema de máxima actualidad. Una de las alternativas más estudiadas es el hidrógeno. Investigadores y tecnólogos coinciden en el potencial del hidrógeno como vector energético ya que se trata de un carburante limpio, sin efectos perjudiciales para el medio ambiente o la salud del ser humano, que puede obtenerse a partir de fuentes de energía tanto fósiles como renovables. Para que utilización del hidrógeno como combustible sea sostenible, es necesario producirlo a partir de materias primas renovables disponibles en cada lugar de consumo, permitiendo una producción distribuida y eliminando la fuerte dependencia que hoy tenemos del petróleo y gas natural.

El hidrógeno se puede producir de manera sostenible a partir de biomasa, una fuente de energía renovable y neutra en lo que a la producción de CO_2 se refiere, ya que la biomasa consume CO_2 durante su crecimiento. Concretamente el reformado de productos derivados de la biomasa, como el furfural, es de gran interés para la producción de hidrógeno renovable. Además, el furfural presenta importantes ventajas ya que es fácil de manipular, almacenar, transportar y no es excesivamente tóxico, ni excesivamente volátil. La conversión de furfural a hidrógeno es posible alrededor de 623 K, además la relación molar agua/furfural con la que es obtenido como subproducto del procesado de ciertos tipos de biomasa, alrededor de 84, favorece el rendimiento a hidrógeno y disminuye la formación de depósitos de carbono sobre los catalizadores de reformado así como la formación de subproductos no deseados como el metano o monóxido de carbono.

La presencia de catalizadores en el de reformado de vapor de furfural, es fundamental tanto para su conversión selectiva a hidrógeno, como para la eliminación de ciertas reacciones secundarias que llevan a la formación de productos no deseados: CO , CH_4 ,

C_2H_2 , coque, etc. La utilización de furfural para la obtención de hidrógeno es una idea reciente por lo que hasta la fecha no existen catalizadores comerciales. De esta manera, el objetivo principal del presente trabajo será el desarrollo de catalizadores efectivos para la producción de hidrógeno a partir del reformado con vapor de agua de furfural. Como catalizadores se pretende estudiar hidrotalcitas de cinc (ZnHT) promovidas con Ni. Teniendo en cuenta la importancia que el método de incorporación de la fase activa tiene en la obtención de catalizadores activos en el reformado de compuestos derivados de la biomasa, se estudiarán dos vías de incorporación de Ni. En la primera, el Ni se incorporará sobre la hidrotalcita calcinada mediante el método de impregnación a volumen de poro (Ni/ZnHT) y en la segunda se introducirá durante la síntesis de la propia hidrotalcita (NiZnHT). Se espera que la utilización de un método u otro influya en la dispersión del Ni, en su interacción con el soporte, y en su tamaño de partícula, influyendo, por ende, también en su reducibilidad, haciendo que el catalizador final posea propiedades diferentes.

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

2. HIDRÓGENO

El hidrógeno es el elemento más abundante del Universo. Representa, en peso, el 92% de la materia conocida; del resto, un 7% es de He y solamente queda un 1% para los demás elementos. En nuestro planeta es el décimo elemento más abundante en la corteza terrestre. Lo encontramos combinado en forma de agua (su compuesto más extendido; cubre el 80% de la superficie del planeta), materia viva (hidratos de carbono y proteínas; constituye el 70% del cuerpo humano), compuestos orgánicos, combustibles fósiles (petróleo y gas natural), etc. Curiosamente, es poco abundante en la atmósfera terrestre debido a que su reducida masa molecular hace difícil su retención gravitatoria. Excepto en la estratosfera, donde se puede detectar en forma atómica, el hidrógeno elemental se presenta siempre en forma molecular, (H_2), a la que denominaremos dihidrógeno, como recomiendan algunos autores, hidrógeno molecular o simplemente hidrógeno. Sus propiedades físicas se muestran en la Tabla 1. Se trata de un gas incoloro e inodoro, menos denso que cualquier otro gas ($d=8.99 \cdot 10^{-5} \text{ g} \cdot \text{cm}^{-3}$) y muy poco soluble en agua. El hidrógeno es el sistema de almacenamiento de energía por excelencia en el universo.

Tabla 1. Propiedades físicas del hidrógeno

Constantes Físicas	H_2
Masa atómica (uma)	1.0078
Punto de ebullición (K)	20.6
Longitud de enlace (Å)	0.7414
Energía de enlace (kJ/mol^{-1})	435.5
Calor latente de fusión (kJ/mol^{-1})	0.117
Presión de vapor (mm Hg)	54

2.1 El hidrógeno: un combustible alternativo y limpio.

Hasta la actualidad prácticamente, se han empleado combustibles fósiles para cubrir las necesidades energéticas, y no se han empleado eficientemente, ya que la combustión con aire para generar luz y calor es un proceso poco rentable y además genera CO_2 como subproducto, uno de los gases responsables del efecto invernadero.

Lo ideal sería reducir el consumo de combustibles fósiles como fuente de energía y desarrollar tecnologías de captura de CO₂. Hay otra alternativa que es producir energía a partir de fuentes renovables.

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

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

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

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

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

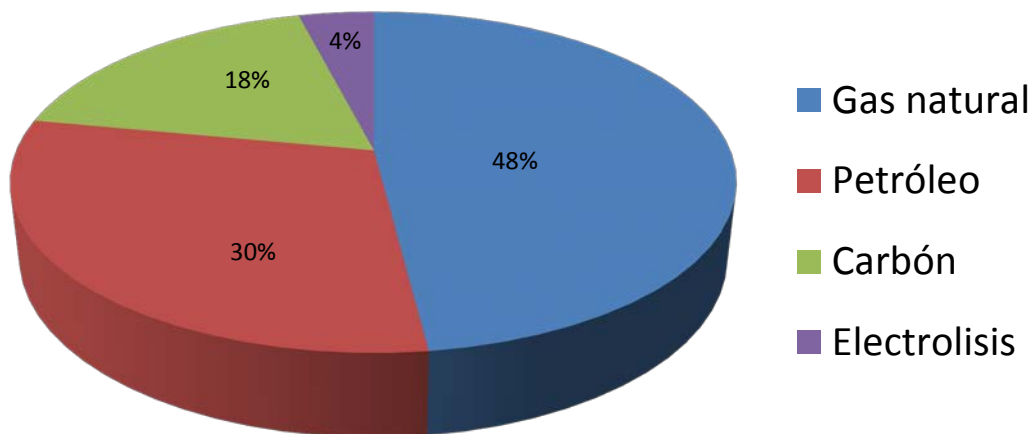


Figura 1. Distribución de la producción de H_2 por fuente de energía primaria.

2.1.1 El Hidrógeno como combustible.

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

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

una cámara de combustión, la parte principal de un motor. Existen dos tipos básicos de motor de combustión que emplean hidrógeno. El primero y más importante es el motor de combustión de hidrógeno de cuatro tiempos, que es en esencia un motor típico de combustión interna, y el segundo se trata del motor Wankel (**Figura 2**).



Figura 2: Motor Wankel

La Pila de Combustible, **Figura 3**, es un dispositivo electroquímico que convierte directamente la energía química en energía eléctrica. Las ventajas de estos dispositivos son: Alta eficiencia, respuesta rápida, sin emisiones, carácter modular y silencioso. Pero su mayor inconveniente es su elevado coste.

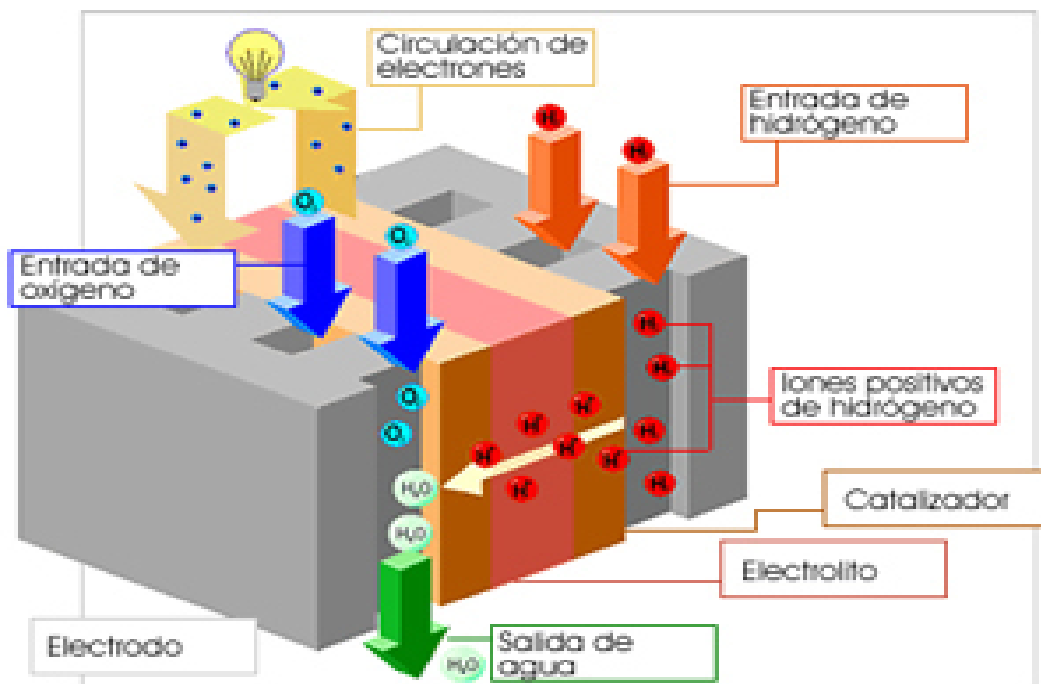


Figura 3. Esquema de una Pila de Combustible.

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

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

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

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

- Es un dispositivo de conversión de energía electroquímica en electricidad y calor. Es entre dos y tres veces más eficiente que un motor térmico.
- Tiene muy alta densidad de potencia y energía.
- Funciona como una batería electroquímica, pero solo genera electricidad mientras se le suministra combustible.
- Produce electricidad agua y calor a partir de combustible y oxígeno.
- Admite diversos combustibles primarios, y estos han de poder ser reformados para ello han de contener hidrógeno.
- Emite solo agua cuando funciona con hidrógeno como combustible.
- Tiene diferentes aplicaciones, desde baja a alta potencia.
- Es sencilla, con pocos componentes y no tiene partes en movimiento.
- Es modular y se pueden poner varias en serie.

-Se compone de tres secciones principalmente:

- 1) Procesado del combustible genérico que convierte el combustible aportado en un gas rico en hidrógeno.
- 2) Stack de celdas de combustible para convertir el hidrógeno, junto con el oxígeno necesario en energía eléctrica en corriente continua.
- 3) Sistema de acondicionamiento de potencia para convertir la salida en c/c del "stack" de celdas en un suministro regular c/a (inversor)

2.1.2 Economía del hidrógeno

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

- Disminución de los efectos de cambio climático.
- Reducción de los contaminantes tóxicos.
- Prevención de los efectos derivados de la disminución de las reservas de petróleo.

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

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

En función del recurso de origen desde el que se parte para la obtención de hidrógeno, y de la procedencia de la energía eléctrica, se pueden distinguir dos tipos de

hidrógeno, que se denominarán de forma abreviada e intuitiva hidrógeno “limpio” e hidrógeno “sucio”. Consideraremos hidrógeno “limpio” aquel que es obtenido a partir de fuentes de ER’s. Por el contrario el hidrógeno “sucio” se obtiene a partir de combustibles fósiles, ya sea mediante reformado de hidrocarburos, o mediante electrólisis, utilizando electricidad generada con combustibles fósiles. Tanto hidrógeno “limpio” como “sucio” presentan diversas ventajas y desventajas, destacando que en la producción de hidrógeno sucio se libera CO₂, aunque el rendimiento de producción es más elevado.



Figura 4. Esquema de la economía del hidrógeno.

En definitiva, la visión de la economía del H₂ se tiene que basar en la expectativa de que el hidrógeno pueda producirse a partir de recursos domésticos, de forma económica, medioambientalmente aceptable y en que las tecnologías de uso final del hidrógeno (pilas de combustible entre otras) ganen una cuota de mercado significativa. En la medida que se alcancen estas expectativas, una economía del hidrógeno beneficiará al mundo proporcionando mayor seguridad energética y más calidad medioambiental, **Figura 4.**

2.1.3 Ventajas e inconvenientes del uso del hidrógeno como combustible.

Las ventajas principales del uso del hidrógeno son:

- No produce emisiones de CO₂.
- Alta densidad energética másica E/m.
- Baja energía de activación.
- Extremadamente volátil.
- No es tóxico.
- Alto límite inferior de inflamabilidad y detonación.
- Alta temperatura de combustión espontánea.
- Muy seguro en espacios abiertos.

Las desventajas a la hora de emplear hidrógeno como combustible:

- No es una fuente de energía porque hay que producirlo a partir de otras fuentes.
- Baja densidad energética volumétrica E/v.
- Baja temperatura de licuefacción.

2.2 Producción de hidrógeno.

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

El hidrógeno se puede producir a partir de diversas fuentes que se resumen a continuación:

- Combustibles fósiles: carbón y gas natural.
- Nuclear
- Renovables: biomasa, eólica, solar, geotérmica e hidroeléctrica.

Actualmente, numerosos investigadores están tratando de encontrar un amplio rango de tecnologías para producir hidrógeno económicamente rentable a partir de una variedad de fuentes renovables sostenibles y compatibles con el medio ambiente. A continuación se enumerarán y se describirán brevemente, los diversos métodos para la producción de hidrógeno (**Figura 5**).



Figura 5: diversas fuentes para la obtención de hidrógeno

2.2.1 Reformado de Gas Natural.

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

2.2.2 Electrólisis renovable.

La electrólisis consiste en emplear una corriente eléctrica para separar el agua en sus dos componentes, hidrógeno y oxígeno. La electricidad requerida se puede generar

utilizando tecnologías energéticas renovables, como la eólica, solar, geotérmica e hidroeléctrica.

2.2.3 Gasificación.

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

Producir hidrógeno directamente a partir de carbón por gasificación y reformado es más eficiente que quemar carbón para generar electricidad que luego se usa para producir hidrógeno. Se está tratando desarrollar capturadores de carbono con el fin de secuestrar y almacenar el CO₂ producido en estos procesos. Gracias a la captura y secuestro del carbono, el hidrógeno se puede producir directamente a partir de carbón con emisiones nulas aproximadamente de emisiones de gases de efecto invernadero. Como el carbón, la biomasa puede ser gasificada empleando elevadas temperaturas y vapor de agua para producir hidrógeno. Las fuentes de biomasa consumen CO₂ de la atmósfera durante su crecimiento natural, por tanto, al producir hidrógeno a través de la gasificación de biomasa, las emisiones de gases efecto invernadero son nulas.

2.2.4 Reformado líquido renovable.

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

2.2.5 Electrólisis nuclear a alta temperatura.

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

2.2.6 Fisión termoquímica de agua a alta temperatura.

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

2.2.7 Fotobiológica y fotoelectroquímica.

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

3. FURFURAL: PROCESOS DE OBTENCIÓN Y REFORMADO CON VAPOR.

El reformado con vapor de agua de compuestos derivados de la biomasa se perfila como uno de los procesos más prometedores y viables en la producción sostenible de hidrógeno.

De acuerdo con su origen la biomasa puede clasificarse en:

- ✓ De primera generación (cultivada): agrícola que puede provenir de: orujo, colza, palma paja, cardo, árboles, maíz.
- ✓ De segunda generación (residuos): alpechín (residuo del proceso de elaboración de aceite de oliva), cáscaras de frutos secos, restos de carpintería, restos de podas, restos de siegas, restos de limpieza de montes, serrín, otros residuos de industria alimentaria (si contiene humedad, el residuo se seca) y residuos ganaderos como purines y excrementos.

Algunas de estas ventajas que hay que destacar a la hora de utilizar la biomasa como fuente de recursos son:

- Permite eliminar residuos, al tiempo que les da una utilidad.
- Es una fuente de energía renovable.
- Es una fuente de energía no contaminante.
- Disminuye de las emisiones de CO₂ (o como mínimo el saldo neto sería cero), ya que, aunque para el aprovechamiento energético de esta fuente renovable se emplee una combustión (no siempre, depende del proceso que sufra la biomasa), y el resultado de la misma sea agua y CO₂, la cantidad de este gas causante del efecto invernadero, se puede considerar que es la misma cantidad que fue captada por las plantas

durante su crecimiento. Es decir, que no supone un incremento de este gas a la atmósfera.

- No emite contaminantes sulfurados o nitrogenados, ni apenas partículas sólidas.
- Si se utilizan residuos de otras actividades como biomasa, esto se traduce en un reciclaje y disminución de residuos. Canaliza, por tanto, los excedentes agrícolas alimentarios.

Para que el proceso de obtención de hidrógeno sea todavía más atractivo desde el punto de vista medioambiental y económico, sería interesante, emplear como materia primaresiduos (biomasa de segunda generación) pues la primera compete con la alimentación y puede encarecer el precio de diferentes alimentos básicos para el ser humano. Por el contrario, si la materia prima se obtiene a base de residuos la ventaja es doble, ya que se elimina el coste de gestión del residuo en cuestión y se obtiene un producto de elevado valor añadido y capaz de proporcionar energía de manera limpia y eficiente.

Una vez que se tenga un determinado tipo de biomasa como fuente de H_2 , se pueden realizar distintos procesos con el fin de obtener de ella lo que más convenga. Se podría obtener directamente energía a partir de su combustión, pero esto plantea ciertos inconvenientes medioambientales y no estaría enfocado para la producción de hidrógeno. Sería más interesante someterla a un proceso de hidrólisis calentando la biomasa (si el origen de ésta son azúcares de 5 carbonos, es decir, pentosas) con ácido mineral y así obtener furfural como portador de hidrógeno.

Después de una correcta purificación del furfural, se sometería a este a un proceso de Reformado con Vapor (Steam Reforming) para producir hidrógeno y dióxido de carbono a temperaturas entre 400 °C y 600°C.

3.1 Furfural.

3.1.1 Descripción y propiedades físicas.

El furfural también se llama furancarboxaldehído, es un líquido de color amarillo claro y ambarino, el color pero se vuelve marrón en el proceso de almacenamiento. Tiene el olor a almendra amargo o un olor característico de formaldehído, el color se vuelve inmediatamente a marrón parduzco si hay poca luz y en presencia de aire. El furfural es miscible en muchos disolventes orgánicos, tiene un grupo furano y un grupo de aldehídos, por eso, tiene las características químicas muy activas, a través de las reacciones como oxidación, hidrogenación y condensación y es capaz de producir muchos derivados, es una materia básica de química orgánica. Es inflamable. Las propiedades físicas se muestran en la tabla 3.

Tabla 3: Propiedades físicas y químicas del furfural

Nombre	Furfural
Fórmula molecular	C ₅ H ₄ O ₂
Peso molecular	96.08
Punto/intervalo de fusión	-36,5
Temperatura de ignición espontánea	315
Índice de refracción(η _D 20)	1.524-1.527
Punto/intervalo de ebullición	162
Punto de inflamación,	60
Límite inferior de explosividad, % vol.	2,1
Límite superior de explosividad, % vol.	19,3
Presión de vapor a 20 °C, hPa (mbar)	1,44
Densidad relativa del líquido (agua=1)	1,16
Solubilidad en agua a 20 °C, g/100ml	8,3
Densidad relativa de vapor (aire=1)	3,31
Coeficiente de reparto octanol/agua como log Pow	0,41

3.1.2 Producción de furfural a partir de biomasa.

Como se ha comentado anteriormente, el hidrógeno podría obtenerse a partir de furfural, un producto semisintético derivado de materias primas ricas en pentosanos, los cuales son polisacáridos de pentosas (azúcares de 5 carbonos).

Las materias primas ricas en pentosanos son recursos naturales renovables provenientes de la agricultura. Entre ellas están algunos desperdicios fibrosos de las cosechas como las mazorcas del maíz (olote), el salvado del trigo; las cascarillas de la avena, del arroz y del algodón; la cáscara del cacahuate y el bagazo de la caña de azúcar, los cuales constituyen las mejores materias primas para la obtención de furfural. Otras materias primas menos adecuadas son la madera y las gomas vegetales,

Tabla 4.

Tabla 4: Materias primas para la producción de furfural

MATERIAL PENTOSANAS	
Mazorcas/Zuros de maíz	30 a 32%
Cascarilla de avena	29 a 32%
Cáscaras de almendra	30%
Cascarilla de semilla de algodón salvado	27 a 30%
Madera de abedul	27%
Bagazo de caña	25 a 27%
Cáscaras de girasol	25%
Madera de haya	24%
Agramizas de Lino	23%
Conchas de avellana 2	23%
Residuos de la extracción de oliva	21 a 23%
Madera de eucalipto	20%
Quebracho de madera después de la extracción de tanino	19%
Balsa	8%
Cascarilla de arroz	16 a 18%
Madera de abeto	11%
Madera de pino	7 a 9%
Madera de abeto Douglas	6%

A continuación mostraremos la secuencia de etapas para la producción de furfural[14]

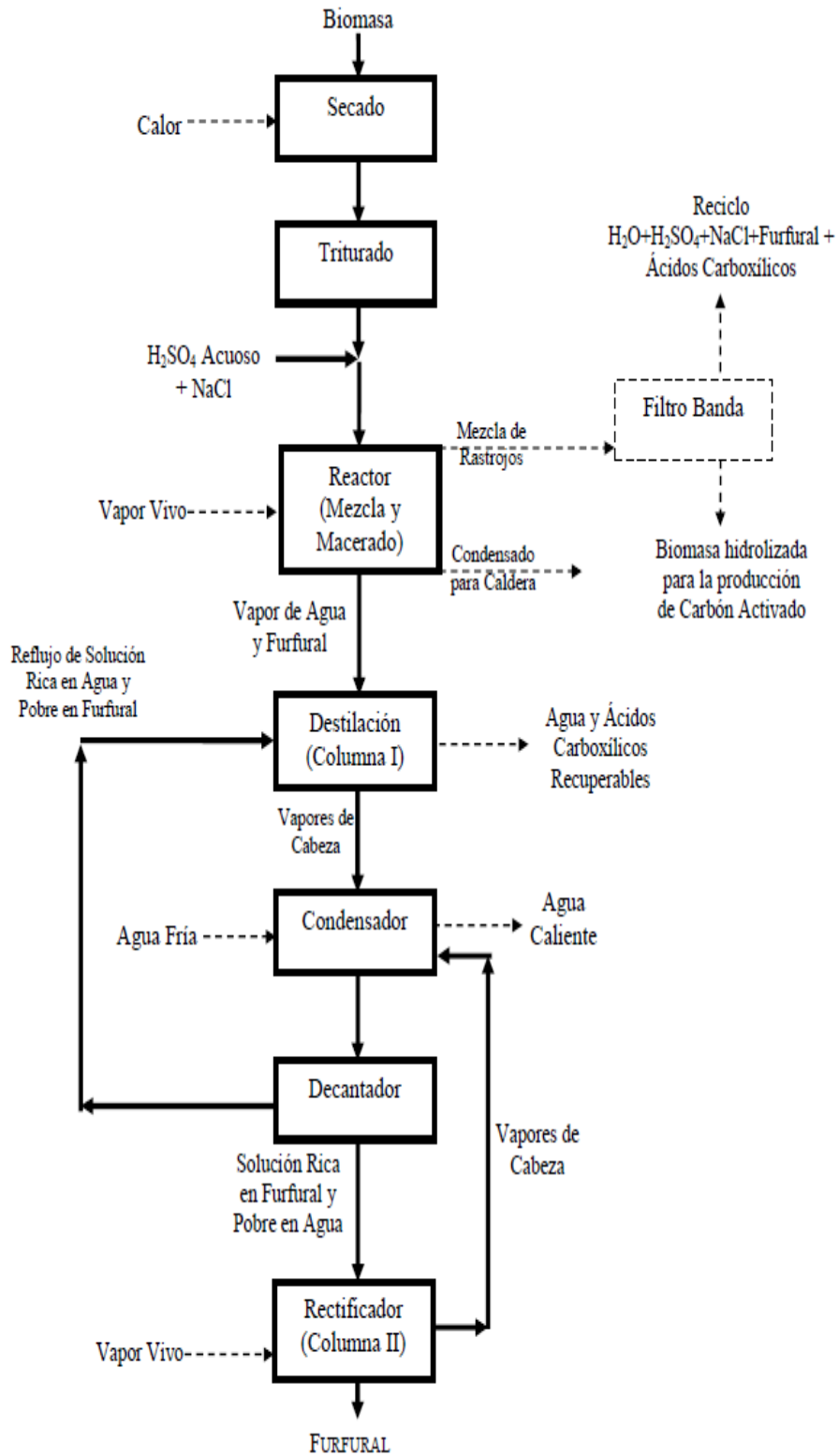


Figura 6: Esquema del proceso de elaboración de furfural[14]

Se pueden utilizar hojas, zuros o incluso tallos de maíz secos como biomasa, con un contenido de humedad del 10 al 30%, como material de partida, estas provienen secas cuando se tratan de cultivos para granos maduros y secos, sin embargo, cuando se tratan desechos de mazorcas verdes, pueden realizarse procesos de secado solar o un proceso de tambor de secado integrado a la trituradora de biomasa, la cual tritura los desechos para alcanzar tamaños de 3 a 10 mm.

Se agrega cloruro de sodio como agente separador y ácido sulfúrico acuoso que actúa como catalizador.

La materia prima seca se mezcla con los catalizadores al introducirse a través de una compuerta de alimentación en el tanque del reactor, que después de cerrado, inicia la agitación para homogeneizar la mezcla. Tras un tiempo de mezcla de 3 horas, el calentamiento inicia al abrir el paso al vapor de agua en la carcasa del reactor para alcanzar una temperatura de 120°C. El condensado obtenido en la carcasa se utiliza de manera cíclica para alimentar el servicio de vapor.

El furfural en el destilado obtenido ronda el 50% del rendimiento teórico. El contenido final de humedad (agua + furfural + derivados volátiles) después de las 5 horas de tratamiento aumenta con respecto al contenido de agua inicial. El furfural obtenido en la corriente de salida del reactor, que es la única cantidad furfural considerada para la producción, tiene un 6% de contenido aproximado en la corriente de vapor.

La descarga del tanque es entregada a un filtro de banda, dando una torta deshidratada y un filtrado, que consiste esencialmente de agua, pero cargado de pequeñas concentraciones de ácido sulfúrico, furfural, y subproductos como ácidos carboxílicos. Este filtrado se recicla al tanque para la preparación del material de alimentación. Debido a este retorno, la mayor parte del ácido sulfúrico se recupera y reutiliza, la única pérdida es la cantidad que se va en la torta. Esta pérdida se sustituye en el tanque. Igualmente, el agua que sale del sistema con el vapor del rectificador y la torta también se repone en el tanque, de modo que el balance de masa global se satisfaga.

Evitando condensar la mezcla de vapor y furfural a la salida del reactor, el proceso pasa esta corriente bicomponente directamente a través de la columna de destilación azeotrópica.

Para la destilación del furfural en la mezcla con vapor de agua, se vencerá el efecto de la formación del azeótropo del sistema utilizando 2 rectificadores; para obtener como producto una corriente de furfural tan pura como se desee. El vapor de la sección de enriquecimiento de la primera columna formará 2 líquidos insolubles, una fase rica en agua y otra fase rica en furfural. La capa que está más rica en agua se regresa al plato superior de la columna I como reflujo. La capa rica en furfural en el decantador se manda al plato superior del fraccionador II, que contiene sólo una sección de agotamiento, con un producto de composición tan puro como se desee.

El furfural destilado tiene una concentración del 49.46% del rendimiento teórico, y la presencia de furfural en el residuo no es contabilizada, este sin embargo, será retornado al reactor luego de secar el desecho carbonizado en un filtro prensa. Por lo tanto, el rendimiento global aumentará a medida que se sume la corriente de reciclo y se alcance un estado estable. El furfural destilado está listo para ser envasado y distribuido para su comercialización.

3.1.3 Obtención de furfural por pirolisis rápida de residuos de biomasa.

Pese a que resulta interesante obtener la materia prima, furfural, a partir de biomasa, si el objetivo final es la producción de hidrógeno, no es necesario obtener furfural puro. Para este fin, resulta más atractivo hacerlo de residuos de biomasa, mediante un tratamiento térmico adecuado, lo que originaría una distribución de productos muy diversa, en la que se puede tomar al furfural como modelo y como base (building block) para la obtención de otros productos de mayor valor añadido, en los que englobaríamos al hidrógeno. El tratamiento adecuado podría ser la pirolisis rápida, ya que el furfural es un líquido a temperatura ambiente y han de favorecerse las

condiciones de operación en la pirolisis que requiere la formación de productos líquidos (baja temperatura, velocidad de calentamiento elevada, pequeños tiempos de residencia del gas y reactores tipo lecho fluidizado o riser).

De esta manera se obtendrán muchas y muy variables fracciones líquidas como productos del proceso, dependiendo del tipo de biomasa empleada en el pirolizador, la composición de la misma y las condiciones de operación empleadas para la producción de las fracciones.

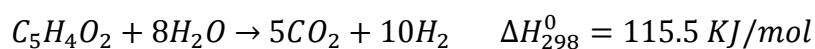
Pese a la heterogeneidad del origen de la biomasa, muchos autores coinciden en que podemos separarlas en una fracción acuosa, más ligera, y otra orgánica, más pesada.

La primera posee un menor punto de ebullición y es rica en agua, acetona, etanol, metanol, ácido acético y furfural. Por su parte, la fracción pesada posee furfural, fenol, catecol y m-cresol. Es en esta segunda fracción, donde se encuentra el furfural en mayor proporción, la que deberíamos llevar a un posterior proceso de reformado con vapor para la obtención de hidrógeno con el catalizador adecuado, de esta manera, produciríamos un hidrógeno limpio, obtenido a partir de biomasa, pero además, a partir de residuos de la misma, sin efectuar ningún tipo de purificación ni separación adicional, con el consecuente beneficio técnico-económico.

3.2 Reformado con vapor de furfural.

3.2.1 Reacción.

El reformado con vapor de furfural esencialmente se representa por la siguiente reacción:



Como se puede observar este es un proceso endotérmico, por esta razón es necesario suministrar calor de una fuente externa, además durante el reformado con vapor de furfural se producen reacciones secundarias no deseadas que disminuyen el rendimiento a hidrógeno. Las condiciones en las que se suelen llevar a cabo el reformado de furfural son: 400-800°C, presión atmosférica, y combinaciones variadas de relación vapor/carbono (S/C) o tiempos de contacto. El empleo de diferentes condiciones de reacción y catalizadores de reformado pueden ayudar a disminuir el número de reacciones secundarias favoreciendo, por tanto, su transformación selectiva a hidrógeno.

El reformado con vapor de agua de furfural es una idea relativamente nueva por lo que los trabajos publicados en esta área no son muy abundantes. A continuación se presenta una revisión sobre estos trabajos con el fin de identificar las fortalezas y debilidades más importantes de esta línea de investigación.

3.2.2 Estado del arte.

Existen muy pocos datos sobre la producción directa de hidrógeno a partir de furfural, si bien existen muchos y muy variados sobre el reformado con vapor del bioaceite proveniente de materias primas como las descritas en la **Tabla 2**, como la cascarilla de arroz, aserrín, el efluente líquido de la pirólisis rápida de biomasa. Por tanto, el estudio bibliográfico se ha efectuado mediante tres vías distintas.

- Obtención de hidrógeno directamente del furfural.
- Tratamiento separado de las dos fases obtenidas como producto de la pirólisis rápida. Estas fases son las siguientes.

Fase acuosa: fracción ligera, y rica en oxigenados de bajo peso molecular y punto de ebullición como metanol, etanol, ácido acético, acetona y furfural. Esta fracción llevaría consigo el agua necesaria para reformar directamente la mezcla sin ningún proceso de purificación

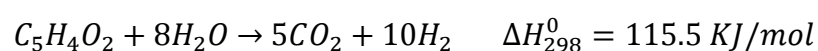
adicional. Se trataría esta fase a temperaturas moderadas mediante SR. La fracción tiene una baja relación C/H.

Fase orgánica: fracción pesada, y rica en oxigenados de mayor peso molecular y punto de ebullición como furfural, fenol, catecol y m-cresol. Se trataría esta fase a temperaturas más elevadas mediante SR. La fracción tiene una elevada relación C/H. Debido a la temperatura y a la composición de la fase orgánica, la formación de coque tiene gran importancia debido a la rapidez de desactivación del catalizador por este fenómeno.

✓ **Producción de hidrógeno directa a partir de furfural.**

Gutiérrez y col [1], son de los pocos autores que han estudiado la termodinámica de la reacción de obtención de hidrógeno a partir de furfural, dimetilfenol y vainillina.

Centrándonos en el primero, decir que se ha efectuado un estudio termodinámico del SR de furfural, con una reacción, que tiene la forma:



En el estudio, se realizaron una serie de experimentos, variando la relación vapor/carbono (S/C, entre 8 y 24), obteniendo mejores resultados cuanto más agua había en la mezcla reaccionante. El intervalo de temperaturas estuvo entre 300 y 900°C, a presión atmosférica, del que se extrajeron las siguientes conclusiones:

- La selectividad máxima de hidrógeno se alcanzó a partir de 500°C, permaneciendo constante hasta 900°C.
- La reacción de metanación alcanza un mínimo a partir de 600°C
- La producción de CO₂ se minimiza a partir de 700°C
- La formación de CO, comienza a ser significativa a partir de 500°C, este parámetro es de vital importancia, ya que constituye

uno de los venenos más potentes de la pila de combustible PEMFC.

Pese a que no se habla de catalizadores, este estudio resulta válido para conocer la ventana de condiciones de reacción en la que trabajar. Según los datos que presentan estos autores, desde el punto de vista termodinámico, se obtendría una distribución de productos óptima al trabajar entre 500 y 600 °C, con mezclas diluidas de furfural en agua.

✓ **Empleo del furfural como modelo de la fase orgánica del bioaceite.**

Unos pocos autores, como Yan y col [2] han estudiado las dos fracciones obtenidas como productos de la pirolización de la biomasa. Centrándonos en la fracción orgánica, de la que el furfural constituye un 25% del total, se estudió el SR de esta fracción variando la temperatura, S/C y WHSV.

El catalizador empleado fue de Ni (7.2%)/MgO y los resultados más representativos fueron:

Influencia de S/C (resultados a 800°C y WHSV=0.8h⁻¹).

Selectividad a H₂ máxima a partir de 4

Selectividad CO mínima a partir de 7

Selectividad a CO₂ mínima a partir de 3

Selectividad a CH₄ baja y constante

La S/C óptima global estaría entre 5 y 7.

Los autores obtienen una selectividad a cada uno de los productos constante e independiente de la temperatura, con una WHSV = 0.8sh⁻¹, para S/C =10. El único inconveniente de tomar como molécula modelo el furfural en la fase orgánica, es que es el componente más ligero de la misma, por lo que, presumiblemente, el furfural podrá ser reformado a temperaturas bastante inferiores a 800°C.

✓ Empleo del furfural como modelo de la fase acuosa del bioaceite.

La gran mayoría de autores emplean la fase acuosa de un bioaceite de procedencias muy diversas para el SR, este bioaceite suele contener entre un 5 y un 10% de furfural. En la **Tabla 5** se resumen los resultados más importantes publicados en el reformado de furfural. En ellos se puede ver que se emplean mezclas de furfural con agua entre el 10 y 30% con el fin de simular la concentración de furfural presente en el bioaceite acuoso.

Tabla 5: Referencias bibliográficas de Reformado con Vapor de la fracción acuosa de bioaceites de distintos orígenes. (F.A: fracción acuosa de pirolisis de biomasa. C: CaO. A: Al₂O₃)

Reformado con vapor de agua bioaceite									
Ref	Alimento	Catalizador	Soporte	S/C	WHSV (h ⁻¹)	T(°C)	X (%)	S (%)	R (%)
								H ₂	H ₂
Yang y col [2]	F.A	7,2%Ni	MgO	0-11	0,8	400-900	98	70	68,6
Harding y Col. [3]	FA	(0-18%)Ni	ZrO ₂	5	13	850	100		60
		(0-18%)Ni	Al ₂ O ₃	5	13	850	100		65
Yan y col [4]	FA	NiO (7,2%)	MgO	2-10	0,6-1,4	550-850	90		65
Li y col [5]	FA	(12-18%)Mg	Al ₂ O ₃						
		Mg(18%)	C12A7						
		Ce(12%)	C12A8		GHSV				
Li y col [5]	FA	K(25%)	C12A7	0-10	10000	200-800	95		80
Yan y col. [6]	FA	NiO(20%)	Dolomita M. Dol.	2-10		300-800	100		50
Wang y col [7]	FA	Ni	Dolomita	1-16	0,5-5	700-900	100		52
Liu y col [8]	m-cresol					650-850		60	

3.3 Hidrotalcitas como catalizadores.

En el presente trabajo de investigación se han utilizado hidrotalcitas de cinc como soporte de Ni para llevar a cabo el reformado con vapor de furfural. Las hidrotalcitas, $[Mg_6Al_2OH_{16}](CO_3) \cdot 4H_2O$, pertenecen a una clase de compuestos llamados arcillas aniónicas, Figura 7. Cuando son sintéticos se les llama hidróxidos dobles laminares. La estructura de las hidrotalcitas es similar a la de la brucita $Mg(OH)_2$, en la cual el magnesio se encuentra coordinado octaédricamente a seis grupos hidroxilo. Estos octaedros, al compartir sus aristas, forman láminas bidimensionales (con dimensiones del orden de 0,5 nm de espesor por 20-1000 nm de anchura). Cuando algunos cationes Mg^{2+} se reemplazan por Al^{3+} , se forma la hidrotalcita y el arreglo laminar adquiere carga residual positiva. Para compensar esta carga positiva se requiere de un anión, que puede ser CO_3^{2-} que generalmente reside en la zona interlaminar, junto con moléculas de agua.

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

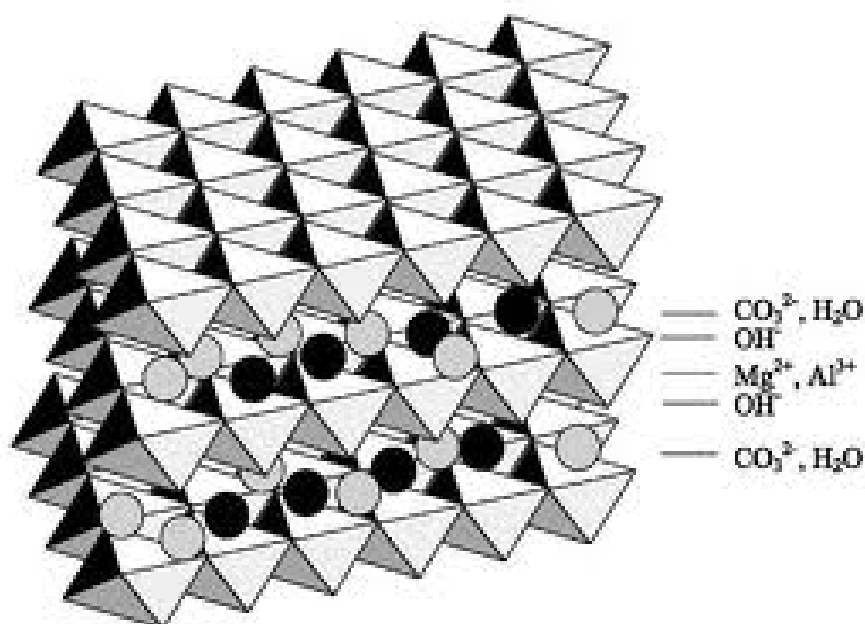


Figura 7. Morfología de una hidrotalcita como hidróxido doble laminar.

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

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

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

original mediante la incorporación de aniones provenientes de una solución acuosa o por simple humidificación con el ambiente.

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

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

3.4. Reformado con vapor empleando catalizadores de Ni soportados sobre hidrotalcíticos de Zn.

Debido a los pocos estudios bibliográficos existentes en cuanto al reformado con vapor de furfural, el objeto del presente apartado, es poner de manifiesto la importancia de las hidrotalcitas en el reformado de otros compuestos oxigenados, y en concreto, las hidrotalcitas basadas en Ni como metal activo. Este tipo de soportes son empleados en multitud de compuestos, tanto derivados de la biomasa como de combustibles fósiles, para su reformado u obtención de hidrógeno. Algunos de los trabajos que existen en bibliografía, se muestran en los apartados siguientes.

3.4.1 Reformado de bioetanol.

De Chen y col [9], emplean una HT de Mg con Co y Ni como metales activos trabajando a presión atmosférica entre 500 y 650°C obteniendo conversiones totales y selectividades a hidrógeno del 72%. Laborde y col [10] emplearon HT de Zn con Ni y Cu como metales activos, trabajando a 300°C y presión atmosférica, obteniendo conversiones cercanas al 100 %. Constantino y col [11] sintetizaron hidrotalcitas de Mg

y Zn con Ni como metal activo, operando en el rango de 550 y 950K, alcanzando conversiones totales de bioetanol y selectividades a H_2 cercanas al 60%. Ma y col [12], por su parte, trabajaron con hidrotalcitas de Mg y Al, empleando Ni como centro metálico, obteniendo conversiones de bioetanol próximas al 100% y selectividades a hidrógeno próximas al 70%, en una ventana de reacción entre 400 y 700°C a presión atmosférica. Chica y col [13] emplearon estructuras zeolíticas deslaminadas, como la ITQ-2, soportada sobre Ni y Co, trabajando entre 400 y 600°C y a presión atmosférica, obteniendo conversiones totales y selectividades a hidrógeno superiores al 70%.

Estos son algunos de los múltiples estudios que se pueden encontrar en bibliografía que ponen de manifiesto el importante papel que juegan las hidrotalcitas en reacciones de reformado con vapor de bioetanol. Hay que decir que aquí solo hemos recogido aquellos trabajos que reportan las formulaciones de hidrotalcita más activas, selectivas y estables en la producción de hidrógeno.

3.4.2 Reformado de DME.

También son interesantes las hidrotalcitas en el Reformado con Vapor de DME, así pues, uno de los trabajos más interesantes fue el propuesto por Eguchi y col [14], que trabajando en una ventana suave de reacción (250-375 °C) y presión atmosférica, son capaces de convertir un 90% de DME obteniendo rendimientos a hidrógeno cercanos al 90%.

4. EXPERIMENTAL

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

4.1. Procedimiento experimental para la síntesis de catalizadores.

4.1.1 Reactivos utilizados

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

Sales de metales que forman parte de la disolución ácida:

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

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

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

Bases que forman parte de la disolución básica:

NaNO_3 (Fluka, 99%)

NaOH (Scharlau, granulated 98%)

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

4.1.2 Preparación de catalizadores. Síntesis de hidrotalcitas.

Para la síntesis de las hidrotalcitas con Ni (introducido mediante impregnación) en primer lugar se sintetiza el soporte es decir, la propia hidrotalcita de Zn-Al (ZnAlHT). Para las hidrotalcitas impregnadas la incorporación de Ni se hace mediante una impregnación con una solución acuosa que contiene la cantidad de $\text{Ni}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ (Aldrich, 98%) necesaria para conseguir una concentración del 20% en peso del metal en el catalizador final. Por otro lado, en la hidrotalcita con Ni incorporado durante la síntesis, la adición de Ni tiene lugar durante la etapa de coprecipitación, es decir, durante la etapa de síntesis de la hidrotalcita.

4.1.3 Síntesis de hidrotalcita con Ni impregnado. Ni/ZnHT

Se preparó la disolución ácida por una parte y la disolución básica por otro lado, a continuación se mezcla gradualmente utilizando una bomba perfusora Kd Scientific. En la bomba se colocan dos jeringas (ácido y base) de 50mL, cada una con un diámetro de 28.90 mm y con un flujo de 1mL/min, el proceso tarda aproximadamente 5 horas. La mezcla tiene lugar en un vaso de precipitados de 2L y con agitación constante. Una vez tenemos la mezcla completa medimos el pH obteniendo un valor de 6 aproximadamente. La disolución, en la que se encuentra el precipitado en suspensión se vierte en botes de propileno y se deja durante 16h a 60°C en la estufa correspondiente.

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

Una vez seca, se molió el producto en un mortero. Cuando se obtiene el producto en polvo, se impregna con la disolución de Ni (disolución de Ni preparada para que al

final el catalizador tenga un 20% en peso de Ni). La impregnación se hace con una jeringa de 1mL hasta el volumen de poro, una se ha llegado a éste, el producto se seca en estufa a 100°C, y así sucesivamente hasta haber añadido todo el Ni. Cuando ya está la hidrotalcita impregnada y seca totalmente, procederemos a la calcinación siguiendo la rampa de temperatura que se indica en la Figura 8. El catalizador así preparado se denominó Ni/ZnAlHT.

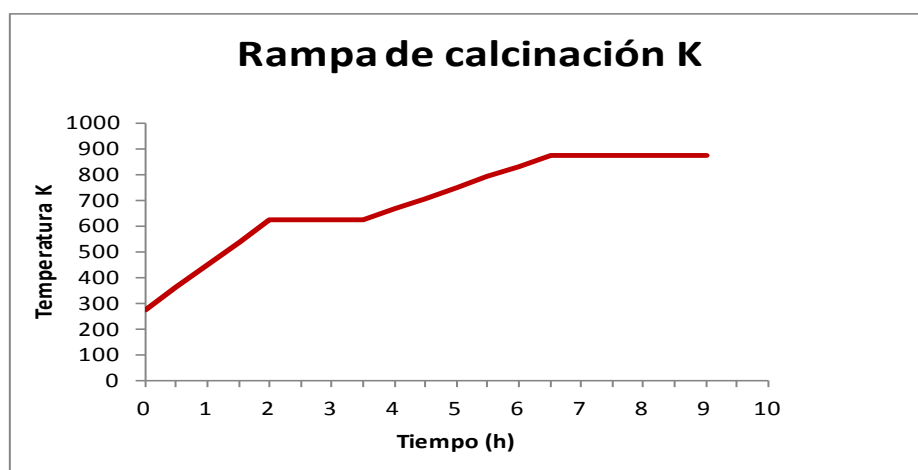


Figura 8. Rampa de calcinación empleada para la síntesis de catalizadores.

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

4.1.4 Síntesis de hidrotalcita de Ni de síntesis (incorporado durante la etapa de coprecipitación). NiZnAlHT

Se preparara la disolución ácida por una parte y la disolución básica por otro lado, pero en este caso, la disolución ácida contiene la cantidad de Ni necesaria, para que el catalizador al final contenga 20% en peso de Ni. Cuando el producto empiece a precipitar el Ni ya estará incorporado en la síntesis.

A continuación se mezcla gradualmente utilizando una bomba perfusora Kd Scientific. En la bomba se colocan dos jeringas (ácido y base) de 50mL, cada una con un diámetro de 28.90 mm y con un flujo de 1mL/min, el proceso tarda aproximadamente 5 horas.

La mezcla tiene lugar en un vaso de precipitados de 2L y con agitación constante. Una vez tenemos la mezcla medimos el pH y obtenemos un valor de 6 aproximadamente. A partir de aquí el procedimiento a seguir es análogo, al de la hidrotalcita impregnada, excepto la impregnación, que no es necesaria porque la propia hidrotalcita ya contiene el Ni. El material así obtenido es calcinado siguiendo la rampa de temperaturas indicada en la Figura 8. De esta manera obtenemos el catalizador que denominamos NiZnAlHT.

4.1.5 Caracterización de los catalizadores

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

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

Se utilizó difracción de rayos X (XRD) para identificar la naturaleza de las fases cristalinas de los óxidos de cobalto. Los patrones XRD se obtuvieron a temperatura ambiente en un difractómetro Philips X'pert utilizando radiación monocromática $\text{CuK}\alpha$. Los tamaños de partícula metálica de Ni, fueron determinados usando la ecuación de Scherrer, mediante el software X-PERT, a partir de cada pico característico de cada fase. La cristalinidad de la muestra se puede estudiar gracias a que la anchura del pico a la altura media disminuye al aumentar la cristalinidad, es decir, al aumentar el tamaño del cristal. La ecuación que da este valor es la ecuación de Scherrer:

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

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

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

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

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

El tamaño de partícula también fue determinado mediante técnicas de imagen de alta resolución, como fue la microscopía de transmisión electrónica (TEM), que fue aplicada a la

muestra calcinada, para observar los óxidos mixtos presentes en cada catalizador, a la muestra reducida, para observar los tamaños de partícula metálica del Ni presente en cada catalizador, y de las muestras después de reacción, para observar si se daban los fenómenos de sinterización de las partículas metálicas, y de la deposición de coque en forma de nanotubos.

4.2 Procedimiento experimental para el test catalítico.

4.2.1 Diseño de experimentos.

El reformado con vapor de agua de furfural se llevó a cabo en un reactor de lecho fijo a presión atmosférica, relación molar $\text{H}_2\text{O}/\text{Furfural}=84$, GHSV 9100 h^{-1} y un rango de temperaturas entre 673 K y 873 K. Antes de reacción los catalizadores fueron reducidos “in situ” con flujo de H_2 ($1.67 \text{ cm}^3\text{s}^{-1}$) a 873 K durante 120 min. El sistema de reacción se muestra en las **Figura 9**.



Figura 9. Foto del reactor empleado para el reformado de furfural. Reactor RFL.

En un test catalítico típico el reactor se carga con 0.5 g de catalizador (tamaño de partícula 0.25-0.42 mm), diluido con 3g de carburo de silicio (SiC) (tamaño de partícula 0.60-0.80 mm). La mezcla de reacción agua/furfural se alimenta desde un depósito presurizado utilizando un flujómetro de líquidos (Bronkhorst), y vaporizando a 473 K en una corriente de nitrógeno. El flujo total de gas es de $2 \text{ cm}^3\text{s}^{-1}$ (83.7 vol. % N_2).

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

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

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

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

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

4.2.2 Identificación y cuantificación de los productos de reacción.

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

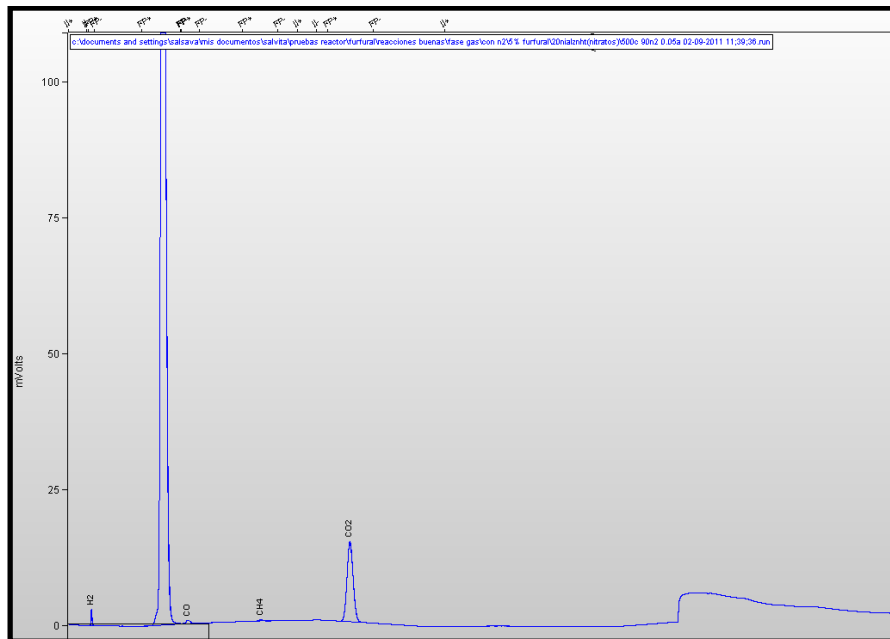


Figura 10. Cromatograma de TCD para la NiZnHT a 500°C

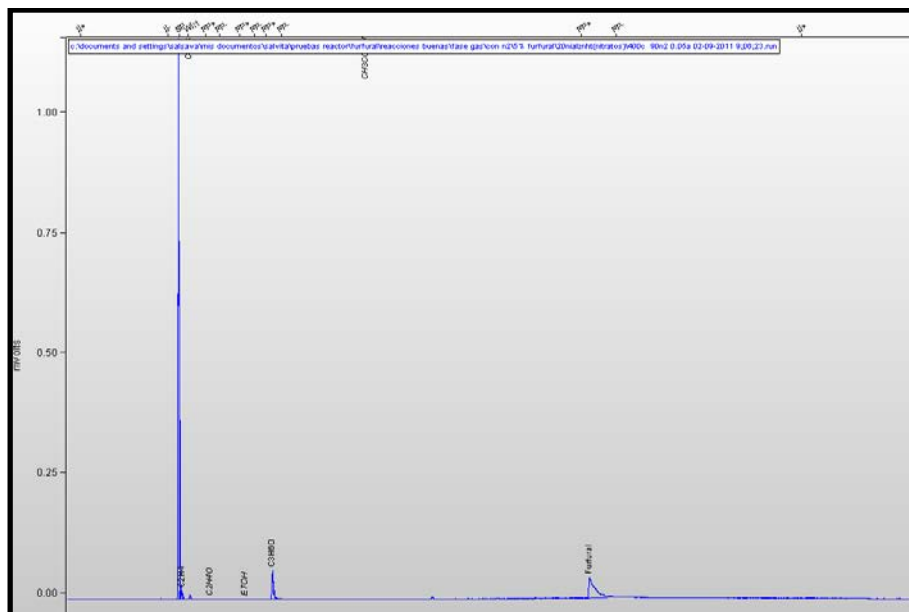


Figura 11. Cromatograma de FID para la NiZnHT a 400°C

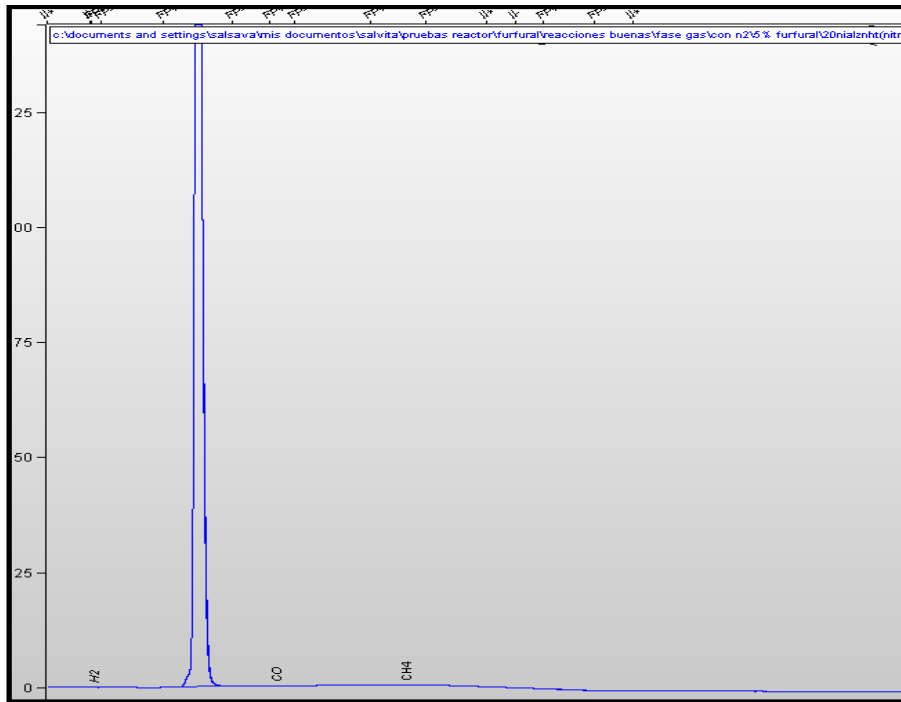


Figura 12. Cromatograma de TCD para bypass a 400°C

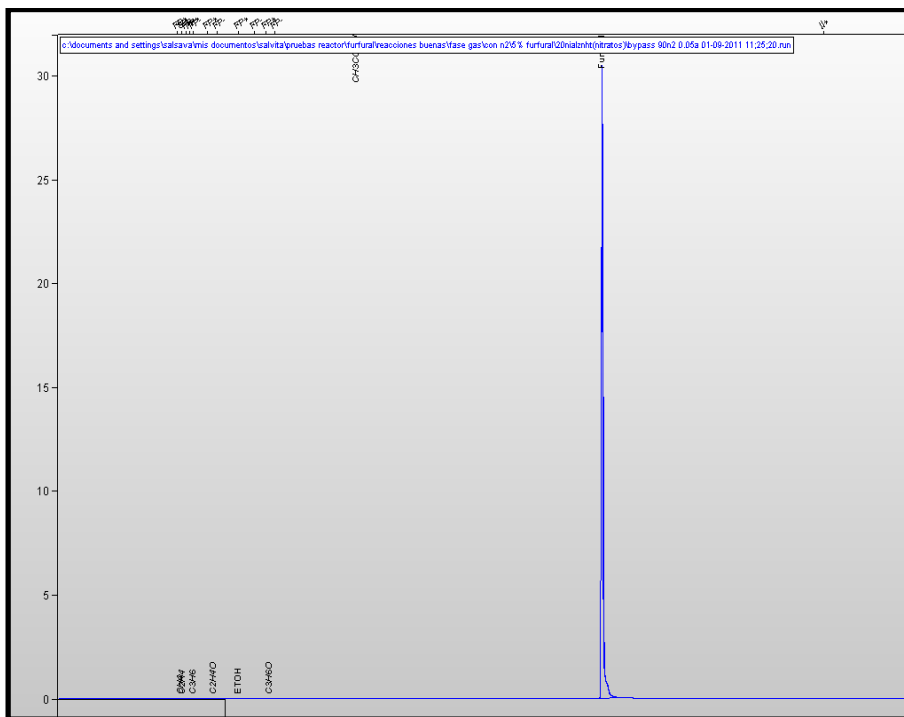


Figura 13. Cromatograma de FID para bypass a 400°C

Observando las Figuras 10-13 podemos ver que el canal TCD nos permite la identificación y cuantificación de H_2 , N_2 , CO , CH_4 , CO_2 y H_2O . Por otro lado, el canal FID nos permite identificar y cuantificar CH_4 , acetona, etanol, furfural e hidrocarburos. Con ambos detectores podemos identificar todos los productos obtenidos en la

reacción de reformado de vapor de furfural. El metano (CH_4), al ser el único compuesto que es capaz de ser analizado en ambos detectores, se empleará como referencia para unificar los análisis de ambos, y de esta manera, cuantificar todos los productos de reacción en un mismo análisis para obtener una conversión de furfural y selectividades a productos (H_2 , CH_4 , CO y CO_2) correcta y reproducible entre cada análisis.

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

5. RESULTADOS y DISCUSIÓN

5.1 Resultados de caracterización.

En la **Figura 10** se muestran los difractogramas de rayos X (DRX) de todos los catalizadores promovidos con Ni que se han estudiado en el reformado con vapor de furfural. En la parte alta de cada gráfica se presentan los DRX de las muestras sin calcinar. Dichos difractogramas confirman la presencia de la estructura hidrotalcita en todos los materiales que se han preparado [15]. Tras la calcinación (DRX intermedio) la estructura hidrotalcita desaparece y aparecen las señales típicas de los óxidos que la forman: NiO [16], Al_2O_3 [17] y ZnO [18]. Finalmente, en la parte baja se presentan los DRX de las muestras reducidas, en ellos se puede ver que las señales correspondientes a los óxidos de Ni disminuyen fuertemente su intensidad o desaparecen y aparecen las señales típicas del Ni metálico [19]. A partir de estos difractogramas mediante la ecuación de Scherrer [20] se determinó el tamaño de cristal de las partículas metálicas de Ni (software X-PERT). En la **Tabla 6** se recoge el tamaño determinado por la técnica así como el contenido de Ni de cada catalizador, determinada por análisis químico, y el área BET.

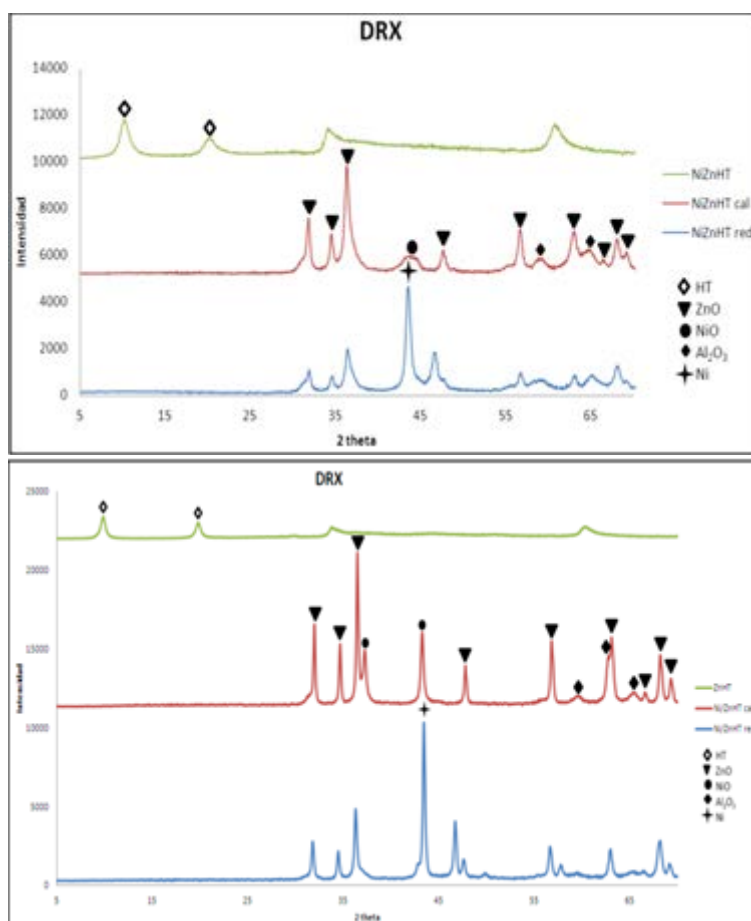


Figura 14: Difractogramas de rayos X de los materiales utilizados como soportes de Ni.

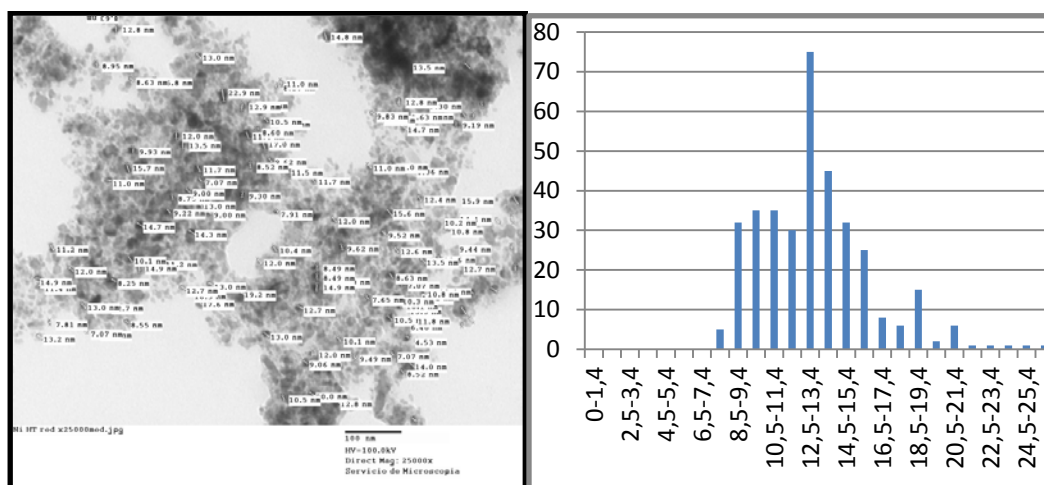
Como se puede ver las muestras en las que el Ni se introdujo durante la síntesis, conducen a tamaños de cristal significativamente más pequeños (**Figura 14**). Estos resultados indican que la elección del método de incorporación de la fase activa (Ni) es determinante a la hora de obtener catalizadores bien dispersos. El tamaño de cristal pequeño sería indicativo de un mayor número de centros activos sobre los que llevar a cabo la reacción de reformado de furfural. El grado de interacción de las partículas con el soporte está relacionado con su reducibilidad, es decir, las partículas que interaccionen más fuertemente con el soporte presentarán un menor deducibilidad. Por esta razón, se necesitarán temperaturas de reducción mayores. Con el fin de confirmar esta hipótesis se llevaron a cabo estudios de reducibilidad a temperatura programada (TPR). Los resultados se muestran en la **Figura 16**. Como se puede ver, la incorporación del Ni durante la síntesis de la hidrotalcita lleva a catalizadores cuyo perfil de reducción presenta máximos a temperaturas más altas, tanto en los picos más intensos como en los picos iniciales. Además, en la muestra donde se incorpora el Ni

en la síntesis aparece un pico a 850 K, correspondiente a un NiO de elevada interacción con el soporte hidrotalcítico. Estos resultados apoyan la hipótesis anterior sobre la mayor interacción de las partículas metálicas del Ni incorporado durante la síntesis de la hidrotalcita.

Tabla 6: Propiedades texturales y contenido en Ni de los catalizadores de reformado estudiados en este trabajo.

Muestra	Tamaño cristal	Ni (%peso)	Area (BET) m ² /g	Tamaño cristal
	RX, nm			TEM, nm
20NiZnHT	13	20	45	9-16
20Ni/ZnHT	32	19	20	22-40

Como puede verse en la **Tabla 6**, los resultados del tamaño de cristal de las muestras reducidas que proporciona la microscopía TEM siguen la misma tendencia que los determinados por DRX. Sin embargo como puede verse en la **Figura 15** existe una amplia distribución de tamaños de partícula metálica, especialmente en la muestra preparada por impregnación. Como conclusión se podría decir que la incorporación del Ni durante la síntesis de la hidrotalcita, además de favorecer la formación de partículas metálicas más pequeñas, lleva a una distribución de tamaños más estrecha.



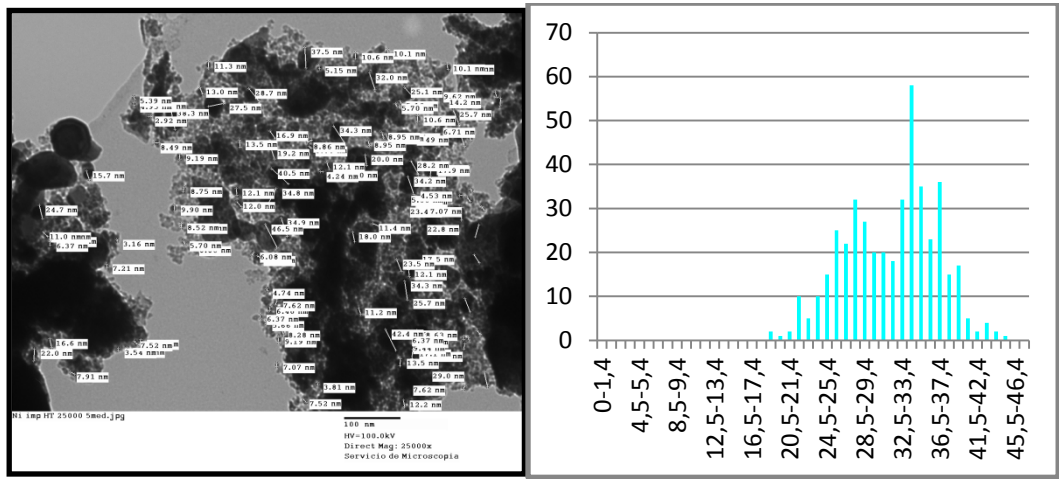


Figura 15: (arriba) Determinación del tamaño de partícula NiZnHT por TEM.
(abajo) Determinación del tamaño de partícula Ni/ZnHT por TEM.

El método de síntesis parece ser un factor clave a la hora de obtener tamaños de cristales diversos, siendo el método que incorpora Ni en la síntesis el que conduce a la formación de cristales más pequeños con un rango de distribución más estrecho.

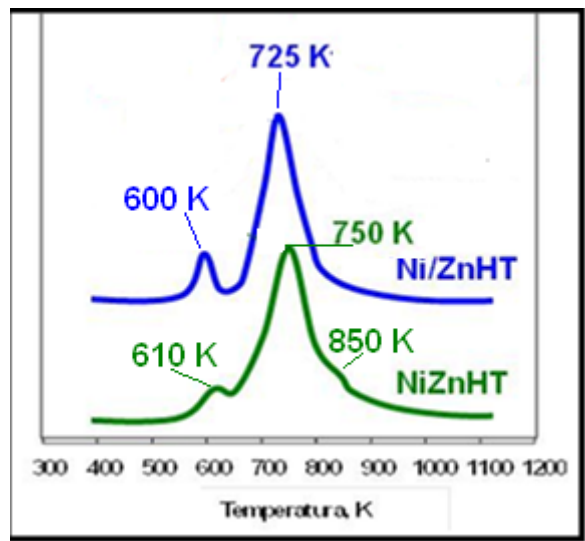


Figura 16: TPR de los catalizadores calcinados

5.2 Actividad catalítica.

En la **Figura 17**, observamos que, la muestra con el metal introducido en la síntesis, presentan una mayor actividad a bajas temperaturas de reacción (400°C).

Como se ha comentado en el apartado de caracterización, la muestra NiZnHT es la que posee un menor tamaño de partícula metálica, lo que justificaría su elevada actividad. Hay que señalar que tamaños de partícula pequeños llevarían a un mayor número de centros activos y por tanto, a catalizadores más activos. En nuestro caso, si nos fijamos en la **Tabla 4**, se puede ver el mayor tamaño de partícula metálica del Ni incorporado por impregnación (32 nm), lo que explicaría su menor actividad en comparación con la muestra de síntesis (NiZnHT).

En general se puede ver que la incorporación de Ni durante la síntesis de la hidrotalcita lleva a catalizadores de reformado de alta actividad. Por tanto, la conclusión final a la que llega con respecto a la primera propiedad catalítica estudiada, la actividad, es que el método de síntesis lleva a la obtención de catalizadores más activos.

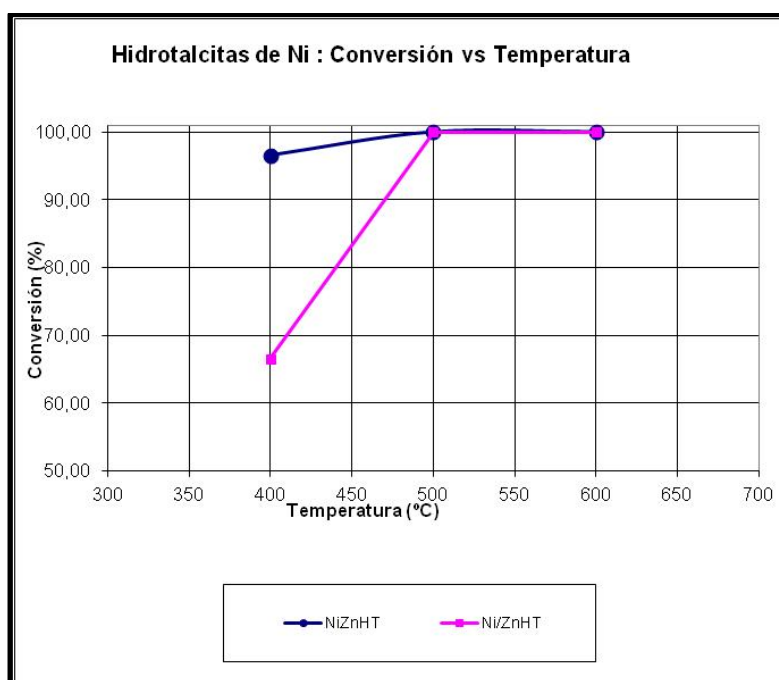


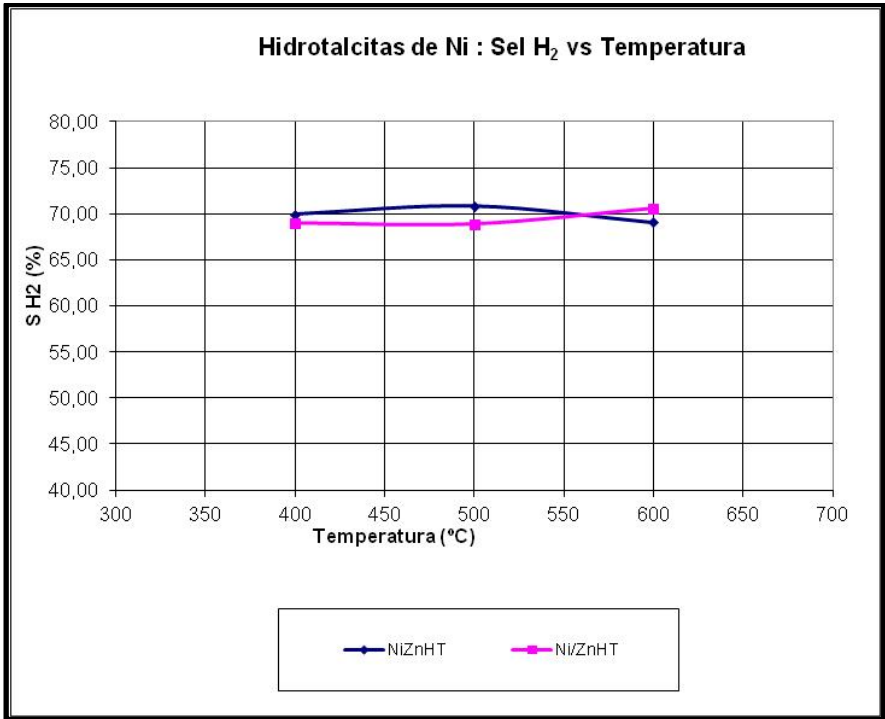
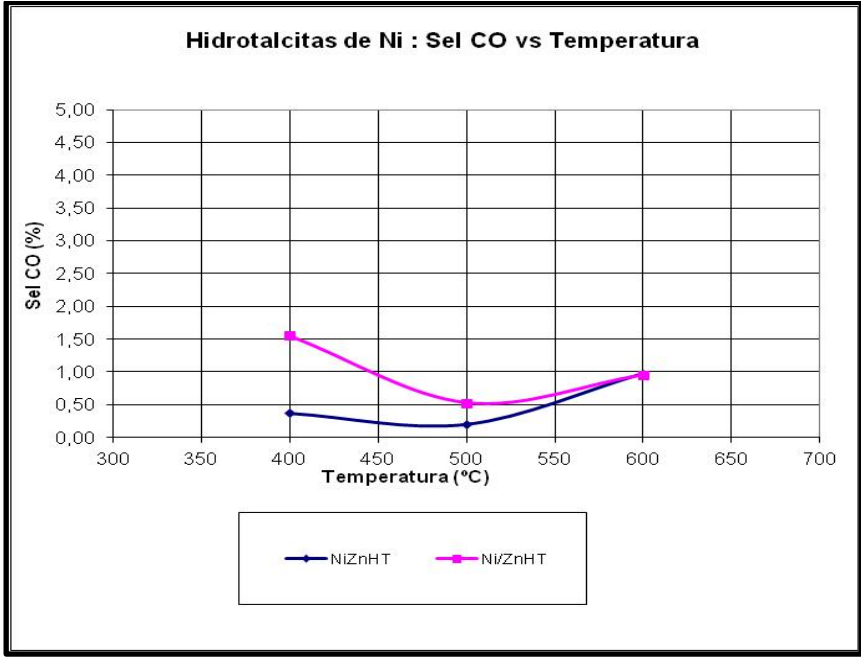
Figura 17: Conversión de furfural en el RVA llevado a cabo sobre distintos catalizadores basados en hidrotalcita de Zn promovida con Ni y Co. Condiciones de reacción: presión atmosférica, relación molar H₂O/FUR de 84 y GHSV 9100 h⁻¹.

La actividad que presenta un material es un parámetro importante a la hora de evaluar sus propiedades como catalizador. Sin embargo, hay otros parámetros, como la selectividad, que también han de considerarse a la hora de diseñar un buen

catalizador. Concretamente, en el caso que nos ocupa, un buen catalizador de reformado de furfural, como se dijo en la introducción, debe de ser altamente selectivo hacia la producción de H_2 a la vez que dé lugar a bajas concentraciones de CO y CH_4 .

Como se puede ver en la **Figura 18**, en todos los catalizadores se consiguen altas producciones de H_2 y bajas de CO y metano. La selectividad a hidrógeno y CH_4 se puede ver que es similar en todos los catalizadores. Por lo tanto, la conclusión a la que se llega es que el método de preparación no ejerce una influencia significativa sobre la selectividad a hidrógeno y metano en los catalizadores aquí empelados en el RVA de furfural.

En cuanto al CO se puede ver existen diferencias significativas. Concretamente son mayores en el catalizador con incorporación de Ni mediante impregnación (Ni/ZnHT). Este resultado es fundamental, ya que, si el destino final que se le va a dar al hidrógeno producido mediante reformado con vapor de furfural son las pilas de combustible, es muy importante que la cantidad de impurezas que traiga consigo el hidrógeno sea mínima, sobretodo en el caso del CO, que es un potente veneno para el ánodo de las pilas de combustible de tipo PEM, limitando su funcionamiento y su vida útil, incluso a concentraciones de pocas ppm.



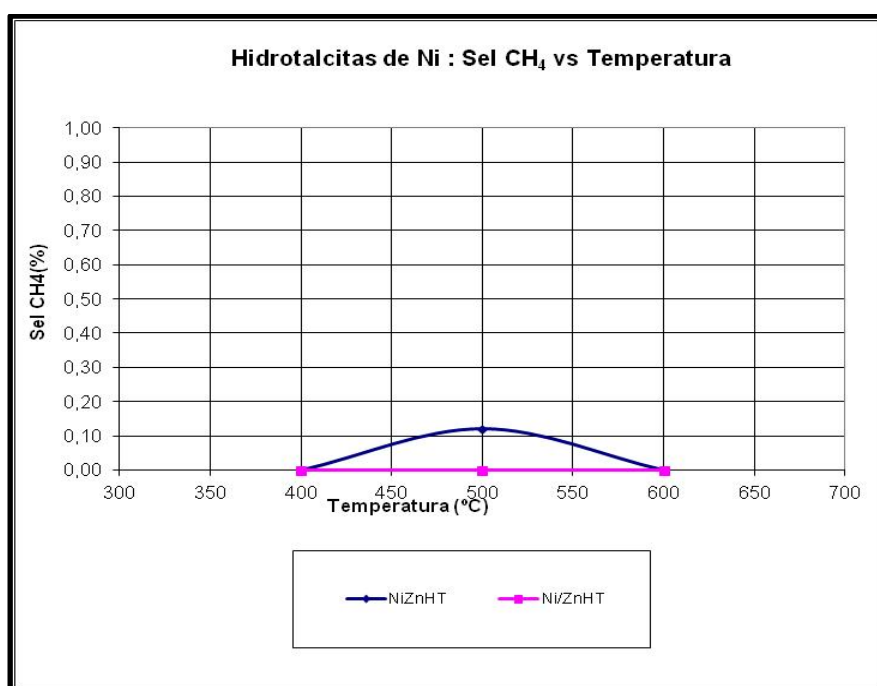


Figura 18: Productos obtenidos en el reformado con vapor de agua de furfural sobre distintos catalizadores de Ni . Condiciones de reacción: presión atmosférica, relación molar H₂O/FUR de 84 y GHSV 9100 h⁻¹.

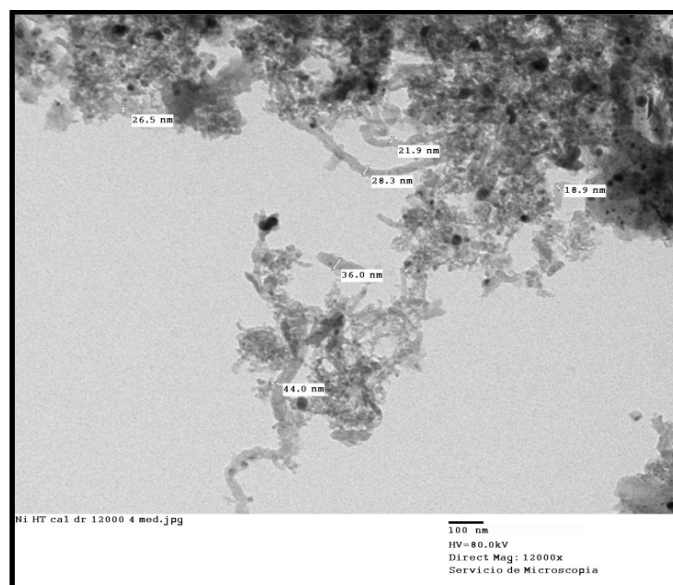
El último parámetro catalítico que hemos evaluado es la estabilidad. Dicho parámetro está relacionado con la desactivación del catalizador con el tiempo de reacción. Por lo general dicha desactivación suele deberse a la aparición de depósitos de coque sobre el centro activo y/o la “sinterización” de las partículas metálicas responsables de la actividad catalítica. En la **Tabla 7** se puede observar la cantidad de coque formado sobre cada catalizador durante la reacción. Se puede ver que el método de incorporación del Ni durante la síntesis lleva a catalizadores donde la formación de coque es ligeramente menor.

Los resultados obtenidos por microscopía de transmisión electrónica (TEM) de las muestras usadas en reacción muestra claramente una sinterización de las partículas de Ni en ambos catalizadores, **Figura 19**. Aunque el porcentaje de sinterización es ligeramente superior en la muestra donde el Ni se introdujo durante la síntesis de la hidrotalcita (NiZnHT), el tamaño de las partículas metálicas de Ni y el rango de distribución de tamaños sigue siendo menor en esta muestra, **Tabla 8**.

A pesar de la formación de cantidades de coque ligeramente mayores en el catalizador donde el Ni fue impregnado y del mayor tamaño de las partículas metálicas de Ni sinterizadas, en ninguno de los catalizadores se observó desactivación después de 24 horas de reacción a 500°C, GHSV de 9100 h⁻¹, H₂O/FUR de 84 y presión atmosférica. Será necesario llevar a cabo estudios a tiempos de reacción o tiempos de contacto mayores con el fin de provocar la desactivación y descubrir si existen diferencias entre las dos series de catalizadores. Por razones de tiempo no ha sido posible llevar a cabo este estudio por lo que no se ha incluido en la memoria de este proyecto fin de máster. No obstante, a falta de los resultados que se deriven de este estudio de desactivación, los resultados aquí obtenidos sugieren que el catalizador donde se introduce el Ni durante la síntesis (NiZnHT) puede presentar, a priori, una mayor estabilidad que el preparado por el método de impregnación (Ni/ZnHT).

Tabla 7: Contenido en carbono de los catalizadores de reformado después de 12 horas de reacción a 500°C, relación H₂O/Furfural de 84, presión atmosférica y GHSV de 9100 h⁻¹.

Muestra	% Carbono (peso)
20NiZnHT	15,77
20Ni/ZnHT	17,51



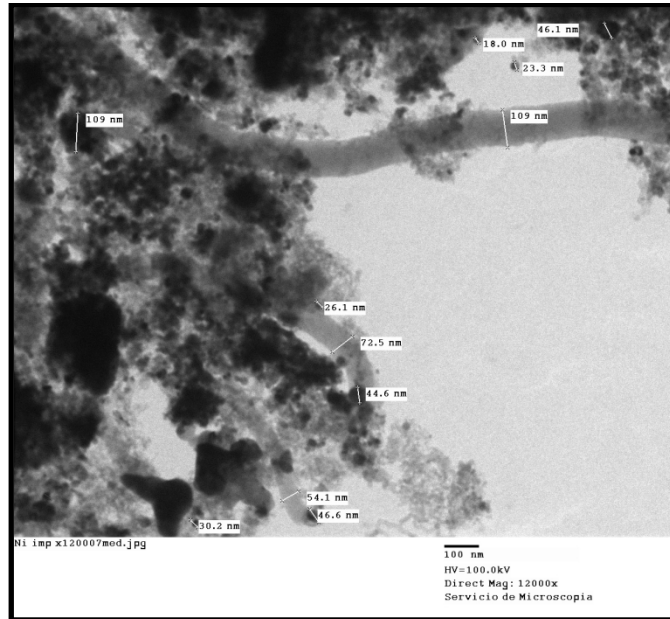


Figura 19: (Arriba): Sinterización de las partículas de Ni y formación de nanotubos de carbono en NiZnHT.
 (Abajo): Sinterización de las partículas de Ni y formación de nanotubos de carbono en Ni/ZnHT.

Tabla 8: Comparación de tamaños de partícula metálica antes y después de reacción.

Muestra	Tamaño cristal (A.R) TEM, nm	Tamaño cristal (D.R.)TEM, nm	Tamaño sinterización %
20NiZnHT	9-19	30-34	56
20Ni/ZnHT	25-38	50-70	48

6. CONCLUSIONES.

A continuación se expone las conclusiones generales a las que se ha llegado con la realización del presente proyecto fin de máster:

➤ **Caracterización de materiales:**

Mediante las técnicas de caracterización empleadas en el presente proyecto, se ha comprobado que el método de incorporación de Ni durante la síntesis de la hidrotalcita favorece la formación de partículas más pequeñas y con una mayor interacción metal-soporte.

➤ **Reacción:**

Actividad: El catalizador NiZnHT, presenta una mayor actividad en el reformado de bioetanol a temperaturas bajas (400°C). El menor tamaño de las partículas metálicas del Ni presente en esta muestra determinado por TEM y DRX, parece ser el responsable.

Selectividad: no se observa una dependencia tan clara entre el tamaño de partícula metálica de Ni y la selectividad a hidrógeno y subproductos. No obstante, los resultados parecen indicar que un menor tamaño de partícula podría favorecer la producción de bajas concentraciones de CO.

Estabilidad: la desactivación del catalizador no se ha observado durante el tiempo de reacción estudiado (24h), si bien puede presentar problemas de desactivación por coque y sinterización de las partículas de Ni a tiempos de reacción mayores (24 horas).

El catalizador que presenta mejores resultados es: NiZnHT

6. BIBLIOGRAFÍA

Referencias bibliográficas:

- [1] Escobedo, Delgado, Salinas, Zaragoza, Collins-Martínez, López, 2011, XI International hydrogen congress.
- [2] Wu, Sui, Yan, Chemical Engineering Technology 2008,31 12, 1748-1753.
- [3] Seyedeyn, Jalal, Salehi, Harding, Chemical Engineering Journal, 2012, 145-150
- [4]Zhang, Li, Xu, Yan, Journal of Analytical and Applied Pyrolysis, 2001, 92 158-163
- [5]Wang, Pan, Dong, Zhu, Kan, Yuan, Torimoto, Sadakata, Li, Applied Catalysis A: general, 2007, 320, 24-34.
- [6]Xu, Xue, Yan, Renewable Energy, 2009, 34 2872-2877.
- [7] Wu, Huang, Yan, Wang, Fuel Processing Technology, 2008, 89, 1306-1316.
- [8] Cheng, Wu, Liu, Bioresource Technology, 2011, 102, 9236-9240.
- [9] Co–Ni catalysts derived from hydrotalcite-like materials for hydrogen production by ethanol steam reforming, L. He, H. Berntsen, E. Ochoa-Fernández, J. C. Walmsley, E. A. Blekkan, De Chen, Top. Catal. 52 (2009) 206–217.
- [10] Cu-Ni-K/Y-Al₂O₃ supported catalysts for ethanol steam reforming. Formation of hydrotalcite-type compounds as a result of metal–support interaction, F. Mariño, G. Baronetti, M. Jobbagy, M. Laborde, Appl. Catal. A: General 238 (2003) 41–54.
- [11] Hydrogen production by ethanol steam reforming over Ni catalysts derived from hydrotalcite-like precursors: Catalyst characterization, catalytic activity and reaction path, C. Resini, T. Montanari, L. Barattini, G. Ramis, G. Busca, S. Presto, P. Riani, R. Marazza, M. Sisani, F. Marmottini, U. Costantino, Appl. Catal. A: General 355 (2009) 83–93.
- [12] Hydrogen production from ethanol steam reforming over nickel based catalyst derived from Ni/Mg/Al hydrotalcite-like compounds, M. Li, X. Wang, S. Li, S. Wang, X. Ma, Int. J. Hydrogen Energy 35 (2010) 6699-6708.
- [13] Antonio Chica , Salvador Sayas. Catalysis Today, 2009, 146, 37-43.
- [14] Fagnawakij, Shimoda, Fukunaga, kikuchi, Eguchi, Applied Catalysis B: Environmental, 2009, 92, 341-350.

- [15] Kazuya Morimoto, Kenji Tamura, Nobuo Iyi, Jinhua Ye, Hirohisa Yamada, Journal of Physics and Chemistry of Solids. 2011, 72, 1037-1045.
- [16] Sheng Han , Hong-Ying Chen, Chiu-Chieh Chen , Ta-Nien Yuan , Han C. Shih. Materials Letters 2007, 61, 1105–1108
- [17] S. Cava S.M. Tebcherani, I.A. Souza , S.A. Pianaro , C.A. Paskocimas , E. Longob, J.A. Varela. Materials Chemistry and Physics, 2007, 103 394–399.
- [18] P.Singh, A. Kumar, A. Kaushal, D. Kaur, A. Pandey, R.N. Goyal. Bullks Materials. Science, 2008, 31, 573–577.
- [19] Richard A. Couttenye, Marianela Hoz de Vila, Steven L. Suib, Prepr. Pap.-Am. Chem. Soc., Div 2003.
- [20] Cullity FD elements of X-ray Diffraction. London: Addison Wesley; 1878.

Libros:

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

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

Páginas web consultadas:

www.hydrogen.energy.gov

www.icma.unizar-csic.es

www.incar.csic.es

www.motordehidrogeno.net

www.oni.escuelas.edu.ar

www.madrimasd.org

www.aeh2.org

www.cnh2.es

www.uni-kassel.de/upress/.../978-3-89958-457-8.volltext.frei.pdf