

Índice

<u>Capítulo 1. Introducción y objetivos</u>	1
<u>1. Introducción</u>	3
<u>1.1 El panorama energético</u>	3
<u>1.2 El hidrógeno como vector energético</u>	11
<u>1.3 Reformado de bioetanol</u>	16
<u>1.3.1 Reacción de reformado de etanol con vapor de agua</u>	18
<u>1.3.1.1 Efecto de las condiciones de reacción y la elección del catalizador</u>	18
<u>1.3.1.2 Estudios del mecanismo de reacción</u>	22
<u>1.3.2 Desactivación del catalizador</u>	25
<u>1.3.2.1 Deposición de coque</u>	25
<u>1.3.2.2 Sinterización del metal</u>	31
<u>1.3.2.3 Impurezas en la alimentación</u>	32
<u>1.4 Objetivos</u>	32
<u>Capítulo 2. Experimental</u>	43
<u>2. Parte experimental</u>	45
<u>2.1 Reactivos utilizados</u>	45
<u>2.1.1 Sólidos</u>	45
<u>2.1.2 Líquidos</u>	45
<u>2.1.3 Gases</u>	46
<u>2.2 Preparación de catalizadores</u>	46
<u>2.2.1 Zeolitas “mesoporizadas” y deslaminadas promovidas con Ni y Co</u>	46
<u>2.2.1.1 Preparación de zeolitas “mesoporizadas” e intercambiadas con Na</u>	46
<u>2.2.1.2 Preparación de zeolitas deslaminadas</u>	47
<u>2.2.1.2.1 ITQ-2</u>	47

2.2.1.2.2 ITQ-18.....	47
2.2.1.3 Incorporación de Ni y Co.....	48
2.2.2 Hidróxidos dobles laminares de Zn promovidos con Ni y Co.....	48
2.2.3 Óxidos de manganeso estructurados (OME) con estructura birnesita y todorokita promovidos con Ni y Co.....	49
2.2.4 Sepiolita natural promovida con Ni y Co.....	49
2.2.5 Conformado de los catalizadores.....	50
2.3 Técnicas de caracterización.....	50
2.3.1 Análisis químico por AES-ICP.....	50
2.3.2 Análisis elemental (AE).....	50
2.3.3 Determinación de la superficie específica (BET).....	51
2.3.4 Difracción de rayos X en polvo (DRX).....	51
2.3.5 Microscopía electrónica de barrido (SEM).....	53
2.3.6 Microscopía electrónica de transmisión (TEM).....	54
2.3.7 Reducción a temperatura programada (TPR-H ₂).....	55
2.3.8 Espectroscopia de absorción infrarroja (FT-IR).....	55
2.4 Ensayos catalíticos en el reformado de etanol con vapor de agua.....	57
2.4.1 Sistema de reacción.....	57
2.4.2 Descripción de un ensayo catalítico.....	59
2.4.3 Análisis de los productos de reacción.....	62
2.4.4 Cálculo de conversión, selectividad y tiempo de contacto.....	63
Capítulo 3. Zeolitas.....	65
3. Catalizadores de reformado de etanol basados en zeolitas promovidas con Ni y Co.....	67
3.1 Preámbulo.....	67
3.2 Zeolitas comerciales Y y Mordenita “mesoporizadas” promovidas con Ni y Co.....	72
3.2.1 Caracterización.....	73

<u>3.2.1.1 Difracción de Rayos X (DRX)</u>	73
<u>3.2.1.2 Propiedades texturales</u>	76
<u>3.2.1.3 Microscopia Electrónica de Transmisión (TEM)</u>	77
<u>3.2.1.4 Acidez en los catalizadores</u>	77
<u>3.2.1.5 Temperatura Programada de Reducción (TPR)</u>	79
<u>3.2.2 Reformado de etanol</u>	81
<u>3.2.2.1 Zeolitas con Ni</u>	81
<u>3.2.2.2 Zeolitas con Co</u>	84
<u>3.3 Zeolitas deslaminadas ITQ-2 e ITQ-18 promovidas con Ni y Co</u>	86
<u>3.3.1 Caracterización</u>	86
<u>3.3.1.1 Difracción de Rayos X (DRX)</u>	86
<u>3.3.1.2 Propiedades texturales</u>	89
<u>3.3.1.3 Temperatura Programada de Reducción (TPR)</u>	89
<u>3.3.2 Reformado de etanol</u>	91
<u>3.4 Conclusiones</u>	94
<u>Capítulo 4. HDL</u>	101
<u>4. Catalizadores de reformado de etanol basados en Hidróxidos Dobles Laminares (HDL) de Zn promovidos con Ni y Co</u>	103
<u>4.1 Preámbulo</u>	103
<u>4.2 Preparación, caracterización y estudio catalítico de HDL de Zn promovido con distintos porcentajes de Ni y Co</u>	105
<u>4.2.1 Caracterización</u>	105
<u>4.2.1.1 Difracción de Rayos X (DRX)</u>	105
<u>4.2.1.2 Propiedades texturales</u>	108
<u>4.2.1.3 Temperatura Programada de Reducción (TPR)</u>	109
<u>4.2.2 Reformado de etanol</u>	111
<u>4.2.2.1 Estudio catalítico de la serie de HDL de Zn promovida con Ni</u>	111
<u>4.2.2.2 Estudio catalítico de la serie de HDL de Zn promovida con Co</u>	113

<u>4.3 Optimización de la mejor formulación de HDL de Zn encontrada en el reformado de etanol</u>	115
<u>4.3.1 Caracterización</u>	116
<u>4.3.1.1 Difracción de Rayos X (DRX)</u>	116
<u>4.3.1.2 Propiedades texturales</u>	118
<u>4.3.1.3 Temperatura Programada de Reducción (TPR)</u>	118
<u>4.3.2 Reformado de etanol</u>	119
<u>4.4 Conclusiones</u>	120
<u>Capítulo 5. Óxidos de manganeso estructurados (OME)</u>	127
<u>5. Catalizadores de reformado de etanol basados en óxidos de manganeso estructurados (OME) promovidos con Ni y Co</u>	129
<u>5.1 Preámbulo</u>	129
<u>5.2 Caracterización</u>	130
<u>5.2.1 Difracción de Rayos X (DRX)</u>	130
<u>5.2.2 Microscopia Electrónica de Barrido (SEM)</u>	133
<u>5.2.3 Propiedades texturales</u>	134
<u>5.2.4 Microscopia Electrónica de Transmisión (TEM)</u>	135
<u>5.2.5 Temperatura Programada de Reducción (TPR)</u>	136
<u>5.3 Reformado de etanol</u>	137
<u>5.3.1 OME con Ni</u>	137
<u>5.3.2 OME con Co</u>	138
<u>5.4 Conclusiones</u>	142
<u>Capítulo 6. Sepiolita Natural</u>	145
<u>6. Catalizadores de reformado de etanol basados en sepiolita natural promovida con Co y Ni</u>	147
<u>6.1 Preámbulo</u>	147
<u>6.2 Caracterización</u>	149
<u>6.2.1 DRX, TEM y área BET de la sepiolita natural</u>	149

<u>6.2.2 DRX de los catalizadores basados en sepiolita natural promovida con Ni y Co</u>	149
<u>6.2.3 Propiedades texturales</u>	151
<u>6.2.4 TEM de las muestras reducidas</u>	151
<u>6.2.5 Temperatura Programada de Reducción (TPR)</u>	153
<u>6.3 Reformado de etanol</u>	154
<u>6.3.1 Sepiolita promovida con Ni</u>	154
<u>6.3.2 Sepiolita promovida con Co</u>	156
<u>6.4 Conclusiones</u>	160
<u>Capítulo 7. Reformado de residuos bioetanólicos procedentes de la Industria Destilera</u>	163
<u>7. Estudios de actividad y estabilidad de los mejores catalizadores en el reformado de residuos bioetanólicos</u>	165
<u>7.1 Preámbulo</u>	165
<u>7.2 Reformado de residuos bioetanólicos de origen vitivinícola (vinazas). Bioetanol A</u>	167
<u>7.2.1 Reformado a diferentes temperaturas de reacción</u>	167
<u>7.2.2 Ensayos de estabilidad</u>	169
<u>7.3 Reformado de residuos bioetanólicos procedentes del destilado de vinazas. Bioetanol B</u>	172
<u>7.3.1 Ensayos de estabilidad</u>	172
<u>7.3.1.1 Catalizador sin conformar</u>	172
<u>7.3.1.2 Catalizador conformado</u>	173
<u>7.4 Caracterización después de reacción</u>	174
<u>7.5 Optimización del proceso de conformado</u>	180
<u>7.6 Conclusiones</u>	181
<u>Conclusiones Generales</u>	185
<u>Producción Científica</u>	191