

Resumen

A lo largo de esta Tesis se han propuesto diferentes catalizadores promovidos con Ni o Co para la producción de hidrógeno a partir del reformado de etanol. Se ha estudiado su síntesis, propiedades físico-químicas y comportamiento catalítico con el fin de encontrar los catalizadores más activos, selectivos y estables. El estudio de las propiedades físico-químicas de estos materiales se ha llevado a cabo mediante el empleo combinado de diversas técnicas de caracterización tales como Adsorción de N₂ (área BET) y piridina (acidez), DRX, FTIR, Raman y microscopía electrónica (SEM/TEM).

En el Capítulo 3 se presenta el estudio de zeolitas comerciales Y y Mordenita “mesoporizadas” e intercambiadas con Na. La utilización de zeolitas mesoporizadas como soporte lleva a la preparación de catalizadores de reformado de etanol con alta actividad, elevada selectividad a H₂ y bajas selectividades a CO y CH₄. Estos resultados parecen estar relacionados con la presencia de mesoporos en los que el metal puede depositarse (Ni y Co) dando lugar a tamaños de partículas metálicas más pequeñas y más estables durante la reacción de reformado. Junto a estas zeolitas comerciales también se ha preparado y estudiado las zeolitas deslaminadas ITQ-2 e ITQ-18 promovidas con Ni o Co. Los catalizadores preparados con estas zeolitas también presentaron una elevada actividad comparada con una muestra de referencia preparada con sílice amorfa como soporte. Los buenos resultados obtenidos parecen estar relacionados con la elevada superficie externa de estas zeolitas, el pequeño tamaño de las partículas metálicas soportadas y su carácter estructurado.

En el Capítulo 4 se presentan los resultados obtenidos en el estudio de catalizadores basados en HDL de Zn promovidos con diferentes cantidades de Ni y Co. Se ha podido comprobar que el tamaño de partícula metálica aumenta con la cantidad de Ni o Co incorporada. Entre todos los catalizadores el 20CoHT es el que presenta los mejores resultados. No obstante, con el fin de disminuir la elevada producción de coque que presenta esta muestra se preparó una nueva formulación con La. La adición de La al catalizador 20CoHT mejoró considerablemente la deposición de coque y ligeramente la reducibilidad del Co, lo que llevó a que esta nueva formulación presentara una mayor actividad, selectividad y estabilidad.

En el Capítulo 5 se han preparado y estudiado catalizadores basados en óxidos de manganeso estructurados (OME) promovidos con Ni y Co. Los OME que se han preparado poseen estructura laminar (birnesita-BIR) y microporosa (todorokita-TOD). Se ha visto que los menores tamaños de partícula metálica de Ni y Co se obtienen con los catalizadores basados en todorokita. Todos los OME estudiados presentan una elevada actividad y selectividad a H₂, con bajas producciones de CO y CH₄. Destacan los resultados del Co-TOD, ya que además de presentar una elevada actividad y selectividad a H₂, presenta las selectividades más bajas a CO, CH₄ y subproductos. El problema fundamental de estos

catalizadores parece estar relacionado con la generación de carbón y con la elevada sinterización de los centros metálicos que se producen durante la reacción de reformado.

En el Capítulo 6 se presenta la utilización de la sepiolita natural como soporte de Ni y Co. En este Capítulo se ha estudiado la influencia del método de incorporación de estos metales sobre su actividad catalítica. Se ha comprobado que el método de precipitación permite la formación de partículas metálicas de Ni y Co significativamente más pequeñas que el método de impregnación, lo que lleva a obtener catalizadores más activos en el reformado de etanol. Entre todos los catalizadores preparados destaca la muestra Co-Sep, la cual produce elevadas concentraciones de H₂ y bajas concentraciones de productos no deseados. También se ha observado que estos materiales presentan una elevada deposición de coque y sinterización metálica. Sin embargo, no se detectó desactivación en el tiempo de reacción estudiado. La formación mayoritaria de carbón en forma de nanotubos podría explicar que no se haya detectado dicha desactivación. En cuanto a la sinterización, en las muestras preparadas por precipitación se ha visto que las partículas metálicas después de reacción aún mantienen un tamaño muy pequeño, lo que explicaría que su influencia sobre la pérdida de actividad no sea todavía determinante.

Finalmente, en el Capítulo 7, se han seleccionado dos catalizadores con el fin de estudiar su estabilidad y conformado como pasos previos al escalado y aplicación industrial de los mismos. Los catalizadores seleccionados han sido aquellos que presentaban el mejor balance actividad-selectividad catalítica y simplicidad del método de preparación. Estos catalizadores han sido CoLaHT y Co-Sep. Inicialmente se estudió el comportamiento catalítico de estos materiales en reformados de vinazas (residuos alcohólicos de la industria vitivinícola). De los dos catalizadores el basado en sepiolita (Co-Sep) presentó excelentes resultados, manteniendo su actividad durante más de 160 horas de reacción. Este catalizador también se estudió en el reformado de otro residuo alcohólico procedente del destilado de vinazas que posee un alto contenido en azufre (440 ppm). En este caso el catalizador Co-Sep se desactivo desde el inicio de la reacción. Esta desactivación se debe al envenenamiento de las partículas metálicas de Co con el azufre. Finalmente se estudió este mismo catalizador tras someterse a un proceso de conformado, observando que su actividad disminuye rápidamente durante el reformado de los residuos procedentes del destilado de vinazas. Este mal resultado se ha visto que está relacionado además de con el azufre presente en el residuo, con la temperatura de calcinación utilizada en el proceso de conformado (1573 K), que lleva a la sinterización del Co en partículas metálicas de gran tamaño. En una etapa posterior se ha llevado a cabo una optimización del proceso de conformado consiguiendo muestras conformadas con una actividad similar para la muestra Co-Sep, e incluso superior para el material CoLaHT, a los catalizadores sin conformar.

Los resultados que se presentan en esta Tesis muestran que es posible llevar a cabo el reformado de residuos bioetanólicos para producir hidrógeno de manera sostenible utilizando catalizadores basados en sepiolita natural o HDL de Zn promovidos con Co. Estos catalizadores presentan un excelente comportamiento catalítico (alta actividad,

selectividad y estabilidad) una vez que han sido conformados. Por lo tanto, se trataría de materiales catalíticos con un gran potencial para ser aplicados industrialmente.

