

## Índice de contenidos.

<b>1. INTRODUCCIÓN Y OBJETIVOS.</b>	<b>3</b>
<b>1.1 LA PROBLEMÁTICA ENERGÉTICA ACTUAL.</b>	<b>7</b>
<b>1.1.1 Reservas y consumo de combustibles fósiles.</b>	<b>7</b>
<b>1.1.2 Precio y suministro de los combustibles fósiles.</b>	<b>12</b>
<b>1.1.3 Contaminación asociada.</b>	<b>16</b>
<b>1.2 BÚSQUEDA DE ALTERNATIVAS ENERGÉTICAS. EL HIDRÓGENO.</b>	<b>22</b>
<b>1.2.1 El hidrógeno. Vector energético.</b>	<b>22</b>
<b>1.2.2 Estado actual de la producción de hidrógeno.</b>	<b>24</b>
<b>1.2.3 Destino final del hidrógeno producido.</b>	<b>26</b>
<b>1.3 REFORMADO CATALÍTICO DE MATERIAS PRIMAS RENOVABLES COMO FUENTE DE HIDRÓGENO. ETANOL, GLICERINA Y FURFURAL.</b>	<b>28</b>
<b>1.3.1 Etanol.</b>	<b>28</b>
<b>1.3.1.1 Etanol a hidrógeno. Tecnologías de producción.</b>	<b>31</b>
✓ <b>Reformado de etanol con vapor de agua.</b>	<b>31</b>
✓ <b>Oxidación parcial.</b>	<b>32</b>
✓ <b>Reformado autotérmico.</b>	<b>32</b>
<b>1.3.1.2 Reformado de etanol con vapor de agua (REVA). Estado del arte.</b>	<b>33</b>
✓ <b>Efecto de las condiciones de reacción.</b>	<b>33</b>
✓ <b>Naturaleza del catalizador.</b>	<b>35</b>
✓ <b>Mecanismo de reacción.</b>	<b>36</b>
✓ <b>Desactivación del catalizador.</b>	<b>36</b>
<b>1.3.2 Gasoholes oalconaftas.</b>	<b>40</b>
<b>1.3.2.1 Reformado con vapor de gasohol. Estado del arte.</b>	<b>42</b>
<b>1.3.3 Glicerina</b>	<b>43</b>
<b>1.3.3.1 Glicerina como portadora de hidrógeno.</b>	<b>43</b>
<b>1.3.3.2. Glicerina a hidrógeno. Tecnologías de producción.</b>	<b>44</b>
✓ <b>Pirólisis y gasificación.</b>	<b>44</b>
✓ <b>Reformado con vapor de agua.</b>	<b>45</b>
✓ <b>Reformado autotérmico con vapor de agua.</b>	<b>45</b>
✓ <b>Reformado en fase acuosa.</b>	<b>46</b>

1.3.3.3. Reformado con glicerina con vapor de agua (RGVA). Estado del arte.....	46
✓ <b>Efecto de las condiciones de reacción.</b> .....	47
✓ <b>Naturaleza del catalizador.</b> .....	48
✓ <b>Mecanismo de reacción.</b> .....	49
✓ <b>Desactivación del catalizador.</b> .....	50
1.3.4 Furfural.....	53
1.3.4.1 Furfural como portador de hidrógeno.....	53
1.3.4.2. Furfural como subproducto renovable para la producción de hidrógeno por reformado con vapor de agua.....	53
1.3.4.3 Reformado de furfural con vapor de agua (RFVA). Estado del arte.....	56
1.4 OBJETIVOS.....	59
1.5. BIBLIOGRAFÍA.....	60

## 2. MATERIALES Y MÉTODOS 73

2.1 REACTIVOS UTILIZADOS.....	77
2.1.1 Sólidos.....	77
2.1.2 Líquidos.....	78
2.1.3 Gases.....	78
2.2 PREPARACIÓN DE CATALIZADORES.....	79
2.2.1. Zeolitas deslaminadas (ITQ-2) promovidas con Ni y Co. Artículo 1.....	79
2.2.1.1 Preámbulo.....	79
2.2.1.2 Preparación de zeolitas deslaminadas (ITQ-2).....	81
2.2.2 Hidróxidos dobles laminares de Zn promovidos con Ni y Re. Artículo 2.....	82
2.2.2.1 Preámbulo.....	82
2.2.2.2 Preparación de hidróxidos dobles laminares promovidos con Ni.....	83
2.2.2.3 Incorporación de co-aditivos, Re.....	84
2.2.3 Sepiolita natural promovida con Ni y Co. Artículos 3-5.....	84
2.2.3.1 Preámbulo.....	84
2.2.3.2 Preparación de sepiolita natural promovida con Ni y Co.....	85
2.3 TÉCNICAS DE CARACTERIZACIÓN.....	87
2.3.1 Análisis químico por AES-ICP. Artículos 1-5.....	87
2.3.2 Análisis Elemental (AE). Artículos 1, 3, 4, 5.....	87
2.3.3 Determinación de la superficie específica (BET). Artículos 1-5.....	87
2.3.4. Difracción de rayos X en polvo (DRX). Artículos 1-5.....	88

2.3.5 Microscopía electrónica de transmisión (TEM). Artículos 3-5.....	89
2.3.6 Reducción a temperatura programada (TPR-H <sub>2</sub> ). Artículos 1-5.....	90
2.3.7 Espectroscopía fotoelectrónica de rayos X (XPS). Artículo 2.....	90
2.3.8 Quimisorción de hidrógeno. Artículos 1-3.....	91
2.4 ENSAYOS CATALÍTICOS DE REFORMADO CON VAPOR DE AGUA DE ETANOL, MEZCLAS ETANOL-NAFTA, GLICERINA Y FURFURAL.....	92
2.4.1 Sistema de reacción.....	92
2.4.2 Análisis de los productos de reacción.....	93
2.4.3 Descripción de un ensayo catalítico.....	94
2.5 BIBLIOGRAFÍA.....	97

### 3. ARTÍCULO 1: REVA. **103**

<u>Datos de interés</u> .....	107
<u>Índices de calidad</u> .....	107
<u>ABSTRACT</u> .....	109
<u>3.1. INTRODUCTION</u> .....	109
<u>3.2. EXPERIMENTAL</u> .....	112
3.2.1. Preparation of catalysts.....	112
3.2.2. Characterization techniques.....	113
3.2.3. Catalytic study.....	113
<u>3.3. RESULTS AND DISCUSSION</u> .....	114
3.3.1. Characterization.....	114
3.3.2. Catalytic activity.....	117
<u>3.4. CONCLUSIONS</u> .....	121
<u>ACKNOWLEDGMENTS</u> .....	121
<u>REFERENCES</u> .....	122

### 4. ARTÍCULO 2: RENVA. **125**

<u>Datos de interés</u> .....	129
<u>Índices de calidad</u> .....	129
<u>ABSTRACT</u> .....	129
<u>4.1 INTRODUCTION</u> .....	130
<u>4.2. EXPERIMENTAL</u> .....	131

<u>4.2.1. Preparation of catalysts</u> .....	131
<u>4.2.2. Characterization techniques</u> .....	131
<u>4.2.3 Catalytic Study</u> .....	132
<u>4.3. RESULTS AND DISCUSSION</u> .....	133
<u>4.3.1 First Generation of catalysts. Optimum amount of Ni</u> .....	133
<u>4.3.1.1 Characterization of the Ni-LDH samples</u> .....	133
<u>4.3.2.1 Ethanol steam reforming using LDH-based catalysts with different amount of Ni</u> .....	137
<u>4.3.2 Second generation of catalysts. Re incorporation</u> .....	139
<u>4.3.2.1 Characterization of Re-20Ni-LDH sample</u> .....	139
<u>4.3.2.2 Ethanol steam reforming using LDH-based catalyst promoted with Re</u> .....	142
<u>4.3.2.3 Naphtha steam reforming using LDH-based catalyst promoted with Re</u> .....	143
<u>4.3.2.4 Hydrocarbons and alcohols mixtures steam reforming</u> .....	143
<u>4.4. CONCLUSIONS</u> .....	145
<u>REFERENCES</u> .....	146

## **5. ARTÍCULO 3: RGVA. **153****

<u>Datos de interés</u> .....	157
<u>Índices de calidad</u> .....	157
<u>ABSTRACT</u> .....	159
<u>5.1 INTRODUCTION</u> .....	159
<u>5.2. EXPERIMENTAL</u> .....	160
<u>5.2.1. Catalysts preparation</u> .....	160
<u>5.2.2. Characterization techniques</u> .....	160
<u>5.2.3. Catalytic study</u> .....	161
<u>5.3. RESULTS AND DISCUSSION</u> .....	162
<u>5.3.1. Catalysts Characterization</u> .....	162
<u>5.3.2. Glycerol steam reforming results</u> .....	166
<u>5.3.3. Deactivation studies</u> .....	169
<u>5.4. CONCLUSIONS</u> .....	172
<u>ACKNOWLEDGEMENTS</u> .....	172
<u>REFERENCES</u> .....	173

## 6. ARTÍCULO 4: RFVA.

177

<u>Datos de interés</u> .....	181
<u>Índices de calidad</u> .....	181
<u>ABSTRACT</u> .....	183
<u>6.1. INTRODUCTION</u> .....	183
<u>6.2. EXPERIMENTAL</u> .....	184
<u>6.2.1. Preparation of catalysts</u> .....	184
<u>6.2.2. Characterization techniques</u> .....	184
<u>6.2.3. Catalytic study</u> .....	185
<u>6.3. RESULTS AND DISCUSSION</u> .....	186
<u>6.3.1. Catalytic activity</u> .....	186
<u>6.3.2. Characterization</u> .....	189
<u>6.4. CONCLUSIONS</u> .....	192
<u>ACKNOWLEDGMENTS</u> .....	193
<u>REFERENCES</u> .....	194

## 7. ARTÍCULO 5: RFVA.

197

<u>Datos de interés</u> .....	201
<u>ABSTRACT</u> .....	201
<u>7.1. INTRODUCTION</u> .....	201
<u>7.2. EXPERIMENTAL</u> .....	202
<u>7.2.1. Preparation of catalysts</u> .....	202
<u>7.2.2. Characterization techniques</u> .....	203
<u>7.2.3. Catalytic study</u> .....	203
<u>7.3. RESULTS AND DISCUSSION</u> .....	204
<u>7.3.1. Catalytic activity</u> .....	204
<u>7.3.2. Characterization</u> .....	206
<u>7.3.3. Catalyst stability</u> .....	210
<u>7.4. CONCLUSIONS</u> .....	212
<u>ACKNOWLEDGMENTS</u> .....	212
<u>REFERENCES</u> .....	213

8. <u>CONCLUSIONES.</u>	<u>219</u>
9. <u>PRODUCCIÓN CIENTÍFICA.</u>	<u>223</u>
10. <u>RESUMEN-ABSTRACT-RESUM</u>	<u>227</u>