

2012

CATALIZADORES DE NIQUEL BASADOS EN SEPIOLITA NATURAL APLICADOS AL REFORMADO CON VAPOR DE BIOETANOL



PROYECTO DE MÁSTER EN QUÍMICA SOSTENIBLE

Eva López Gil

Proyecto dirigido por:

Dr. Antonio Chica Lara

ÍNDICE

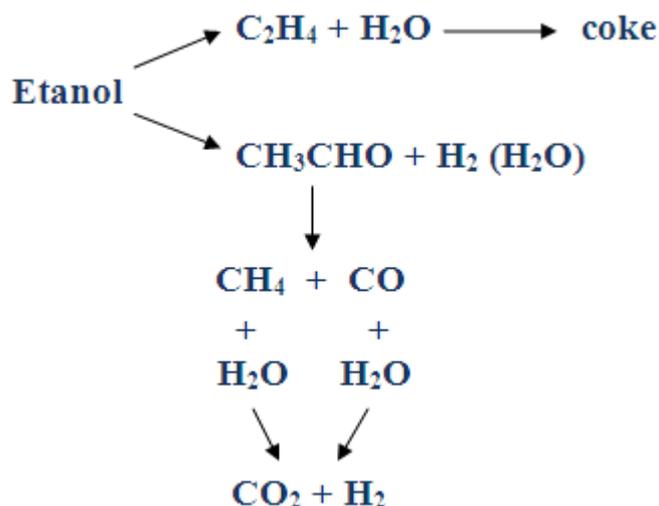
<u>1.</u>	<u>INTRODUCCIÓN.....</u>	<u>1</u>
<u>2.</u>	<u>PRODUCCIÓN DE H₂.....</u>	<u>3</u>
2.1.	Procesos de obtención de hidrógeno.....	4
2.2.	El reformado de etanol con vapor. (Steam Reforming).....	5
2.3.	Justificación de la sepiolita como soporte de reformado.....	7
2.3.1.	Sepiolita. Composición.....	7
2.4.	Catalizadores de reformado.....	8
2.4.1.	Níquel como fase activa para la reacción de reformado de etanol.....	9
<u>3.</u>	<u>JUSTIFICACIÓN DEL TRABAJO.....</u>	<u>11</u>
<u>4.</u>	<u>OBJETIVOS.....</u>	<u>11</u>
<u>5.</u>	<u>EXPERIMENTAL.....</u>	<u>12</u>
5.1.	Procedimiento experimental para la síntesis de catalizadores.....	12
5.1.1.	Reactivos utilizados.....	12
5.1.2.	Preparación de catalizadores con soporte de sepiolita natural.....	12
5.2.	Caracterización de los catalizadores.....	14
5.3.	Procedimiento experimental para el test catalítico.....	15
<u>6.</u>	<u>RESULTADOS Y DISCUSIÓN.....</u>	<u>17</u>
6.1.	Caracterización.....	17
6.1.1.	Difracción de rayos X.....	17
6.1.2.	Área.....	19
6.1.3.	TPR.....	20
6.1.4.	TEM.....	21
6.1.5.	Cálculo del tamaño de partícula mediante los datos obtenidos en la caracterización de las muestras.....	22
6.2.	Reacción. Actividad catalítica.....	23
6.2.1.	Actividad.....	24
6.2.2.	Selectividad.....	25
<u>7.</u>	<u>CONCLUSIONES.....</u>	<u>27</u>
<u>8.</u>	<u>REFERENCIAS BIBLIOGRÁFICAS.....</u>	<u>28</u>

1. INTRODUCCIÓN

El presente trabajo de máster se enmarca dentro de la línea de investigación “Producción de hidrógeno a partir de biomasa y sus derivados” que forma parte del Instituto de Tecnología Química. Concretamente, la investigación que se recoge en esta memoria se ha dedicado al estudio de la producción de hidrógeno por reformado con vapor de bioetanol y se ha centrado en el desarrollo de catalizadores promovidos con Ni que permitan obtener buenos rendimientos a hidrógeno, minimizando la generación de productos secundarios, especialmente la formación de coque y CO.

La futura escasez de combustibles fósiles, la escalada de los precios del petróleo y la aparición de una creciente conciencia medioambiental en relación con las emisiones de CO₂ han provocado una aceleración en el desarrollo de nuevas alternativas para producir y aplicar combustibles limpios. En este sentido, el empleo del hidrógeno como combustible se presenta como una excelente alternativa debido a su bajo impacto ambiental (no produce contaminantes, solo agua) y su elevado contenido energético^{[1][2]}. En la actualidad la mayor parte del hidrógeno se produce por reformado con vapor de metano, una fuente de energía fósil. Por tanto, si lo que se quiere conseguir es un beneficio medioambiental completo en la utilización del hidrógeno como combustible, su producción debería estar ligada al uso de fuentes de energía renovables como la biomasa. En este contexto el reformado de bioetanol procedente de la fermentación de derivados de la biomasa representaría una buena alternativa ya que su obtención es relativamente simple, no es tóxico y se puede transportar y almacenar fácilmente. El etanol producido por fermentación, también llamado bioetanol crudo, está formado por una mezcla de agua y etanol con una relación molar de 1:13 (alrededor del 12% de etanol)^{[3][4][4]}, lo que supone una ventaja importante para el proceso de reformado, ya que el agua necesaria para llevar a cabo la reacción estaría ya contenida en el bioetanol crudo. En este caso no sería necesario llevar a cabo la destilación del bioetanol crudo, lo que supondría, desde el punto de vista industrial, un ahorro energético y económico considerable. El hidrógeno producido a partir de bioetanol presenta importantes ventajas desde el punto de vista medioambiental ya que resulta neutro en lo que a la producción de CO₂ se refiere, no contiene heteroátomos o metales y su utilización no supone la emisión de gases contaminantes (SO_x, NO_x y otros).

El reformado con vapor de bioetanol es un proceso complejo en el que interviene un gran número de reacciones, por lo que es frecuente la aparición de productos indeseables, destacando entre ellos el monóxido de carbono y el coque (**Esquema 1** y **Tabla 4**). Unas reacciones son favorecidas sobre otras dependiendo del catalizador utilizado, por lo que su elección tiene un papel vital en el proceso de reformado. Los catalizadores de Ni soportado han demostrado tener buenas propiedades catalíticas en este proceso. Por otro lado, el soporte juega un papel importante, no sólo en la distribución, dispersión y estabilización de las partículas metálicas, sino también en el propio mecanismo de la reacción, favoreciendo o inhibiendo algunas de las reacciones secundarias.



Esquema 1: Reacciones que aparecen en la reacción de reformado con vapor de etanol^[6].

En el desarrollo de catalizadores eficaces para el reformado de bioetanol, todavía existen importantes limitaciones que afectan al buen funcionamiento del catalizador y a la generación de un hidrógeno “limpio” que pueda ser usado directamente en pilas de combustible. Una de estas limitaciones está relacionada con la formación de CH_4 y CO cuya presencia, especialmente la del CO , resulta un serio inconveniente para el buen funcionamiento de la pila de combustible. De esta forma un buen catalizador de reformado debería trabajar a bajas temperaturas, promover la reacción de desplazamiento con vapor de agua, también llamada de “water gas shift” (WGS) e inhibir la reacción de metanación para aumentar el rendimiento final a H_2 . Otra limitación importante que presentan los catalizadores de reformado está relacionada con la pérdida de actividad por deposición de coque. La formación de coque está relacionada con la formación de etileno y su posterior polimerización. El catalizador de reformado debe impedir, por tanto, la deshidratación del etanol y posterior formación de etileno^[7]. En el caso de que no se pudiera evitar la formación de etileno el catalizador de reformado debería ser capaz de reformarlo eficientemente. El etileno también puede formarse por descomposición del etanol a altas temperaturas^[8]. Con el fin de evitar esta descomposición, el catalizador de reformado debería ser activo a moderadas o bajas temperaturas (300-600°C)^{[10][11][12][13][13]}. Teniendo en cuenta este panorama en el desarrollo de catalizadores eficaces aplicados al reformado de bioetanol se hace necesaria la búsqueda de nuevos materiales que sean capaces de llevar a cabo el proceso de la manera más efectiva y selectiva posible.

Teniendo en cuenta todo dicho hasta ahora, se planteó como principal objetivo del presente Proyecto fin de Máster la preparación de catalizadores eficientes en la producción de hidrógeno a partir de bioetanol utilizando catalizadores de Ni soportado sobre sepiolita natural. En la preparación de estos catalizadores se han utilizado diferentes métodos de incorporación del Ni y se ha visto su influencia sobre la actividad, selectividad y estabilidad de los catalizadores finales en el reformado de

bioetanol. Los resultados de caracterización de estos materiales por DRX, TPR, Área BET, H₂-Chem y TEM, han permitido establecer interesantes relaciones entre la actividad catalítica y el método de incorporación del Ni.

2. PRODUCCIÓN DE H₂.

Como ya se ha dicho, el hidrógeno es un portador energético, no es una fuente directa de energía, se puede almacenar, pero debe ser producido a partir de compuestos que contengan hidrógeno [14][15].

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.



Figura 5. Materias primas para producción de H₂. Fuente: Instituto Nacional de Técnica Aeroespacial (INTA).

2.1. Procesos de obtención de hidrógeno

Para la producción de hidrógeno existen distintas alternativas, tanto en la elección del proceso (reformado con vapor, oxidación parcial, gasificación, electrolisis) como de la materia prima (carbón, gas natural, hidrocarburos, agua, alcoholes)^[15].

En la **Tabla 3** se comparan los procesos más importantes para la obtención de hidrógeno. De acuerdo con lo que en ella se expone, se puede derivar que el reformado con vapor es una opción muy viable por su elevada conversión y sus bajos costes de inversión. Sin embargo, presenta el inconveniente de la generación de dióxido de carbono si el tipo de materia prima de la que se parte son combustibles fósiles o alcoholes obtenidos a partir de estos. Si se realiza el reformado con vapor de alcoholes (metanol y etanol) obtenidos a partir de la fermentación de la biomasa (bio-alcoholes), las emisiones globales de dióxido de carbono se pueden considerar nulas, puesto que el CO₂ producido durante el reformado con vapor sería el mismo que previamente captaron y utilizaron las plantas y microorganismos hasta producir el bio-alcohol como desecho, durante el desarrollo de su metabolismo. Por otro lado, hay que tener en cuenta la toxicidad que presenta el metanol, lo cual crea un gran problema durante su manipulación, mientras que el etanol no es tóxico y, además, su obtención es sencilla y accesible a partir de la biomasa^{[15][16][17][18][19][20][21]}.

Por ello, el proceso seleccionado en la presente memoria para la generación de hidrógeno ha sido el reformado con vapor del etanol. No obstante, dada la diversidad de materias primas y tecnologías, esta es sólo una de las múltiples alternativas. Para la implantación de un sistema económico sostenible basado en hidrógeno, sería necesario elegir la más adecuada para cada escenario, teniendo en cuenta el impacto ambiental, la generación de mano de obra y la disponibilidad de materias primas locales.

PROCESO	VENTAJAS	INCONVENIENTES
Electrólisis del agua	Mínimas emisiones de CO ₂	Elevados costes energéticos
	Hidrógeno de gran pureza	
Gasificación	Tecnología probada	Grandes emisiones de CO ₂
	Desarrollo de la tecnología	
	Materias primas abundantes	
Oxidación parcial	Bajo coste de las materias primas	Gran infraestructura
	Tecnología utilizada muy avanzada	Emisiones de CO ₂
		Elevados costes de inversión
Reformado con vapor	Elevada eficiencia	Emisiones de CO ₂ según materia prima
	Perfectamente desarrollado a gran escala	Gran infraestructura
	Hidrógeno a bajo coste	Unidades a pequeña escala no comerciales

Tabla 3. Comparativa de los principales procesos de producción de hidrógeno^{[16][22][23][24][25]}

2.2. El reformado de etanol con vapor. (Steam Reforming)

El reformado catalítico de etanol con vapor^{[17][26][27]} es un proceso endotérmico donde el calor de reacción debe ser suministrado por una fuente externa, además esto es en el supuesto caso ideal, donde se obtiene la máxima producción de hidrógeno, pero el problema es que durante el proceso se producen muchas reacciones paralelas debidas a las condiciones de trabajo, del catalizador empleado, etc. A continuación se muestra un esquema general de las vías de reacción que puede sufrir el bioetanol:

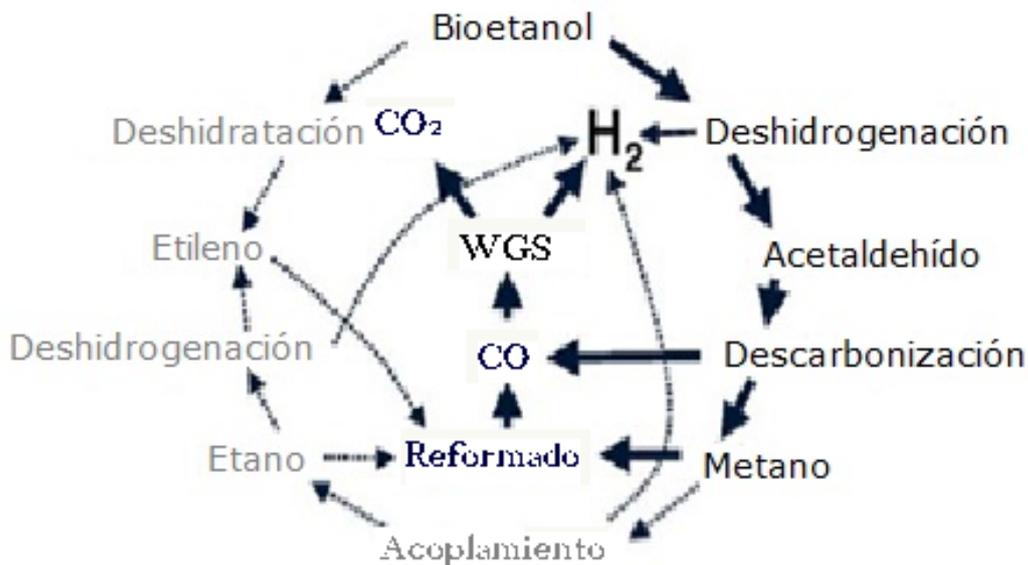


Figura 6. Vías de reacción del bioetanol

Se trata de un sistema de reacción muy complejo en el que muchas reacciones elementales son posibles. Los principales mecanismos de reacción implican reacciones de deshidratación o deshidrogenación. Las reacciones de deshidratación producen productos intermedios como etileno, el cual se transforma fácilmente en coke que se deposita sobre la fase activa produciendo el envenenamiento del catalizador, disminuyendo la eficacia de producción de hidrógeno y reduciendo el tiempo de operación del catalizador. Algunas rutas de reacción se pueden ver favorecidas según el catalizador utilizado.

Un resumen más detallado de las reacciones de reformado de etanol se muestra en la **Tabla 4**^{[17][28][29][30][31][32][33]}.

<i>REACCIÓN</i>	<i>ECUACIÓN</i>	<i>OBSERVACIONES</i>
Suministro de vapor suficiente	$C_2H_5OH + 3H_2O \rightarrow 2CO_2 + 6H_2$	Vía ideal, alta producción de H_2
Suministro de vapor insuficiente	$C_2H_5OH + H_2O \rightarrow 2CO + 4H_2$ $C_2H_5OH + 2H_2 \rightarrow 2CH_4 + H_2O$	Productos indeseables, baja producción de H_2
Dehidrogenación	$C_2H_5OH \rightarrow C_2H_4O + H_2$	Vías de reacción para la producción de H_2 en la práctica
Descomposición del acetaldehído	$C_2H_4O \rightarrow CH_4 + CO$	
Reformado con vapor de acetaldehído	$C_2H_4O + H_2O \rightarrow 3H_2 + 2CO$	
Dehidratación	$C_2H_5OH \rightarrow C_2H_4 + H_2O$	Vía indeseable, principal fuente de la formación de coque
Formación de coque	$C_2H_4 \rightarrow$ Depósito polimérico de C	
Descomposición	$C_2H_5OH \rightarrow CO + CH_4 + H_2$ $2C_2H_5OH \rightarrow C_3H_6O + CO + 3H_2$ $C_2H_5OH \rightarrow 0,5CO_2 + 1,5CH_4$	Formación de coque, baja producción de H_2
Adsorción disociativa de agua	$C_2H_5OH + H_2O \rightarrow C_2H_4O_2 + 2H_2$	
REACCIÓN DE LOS PRODUCTOS DE DESCOMPOSICIÓN		
Metanación	$CO + 3H_2 \rightarrow CH_4 + H_2O$ $CO_2 + 4H_2 \rightarrow CH_4 + 2H_2O$	
Reformado con vapor de acetona	$C_3H_6O + 2H_2O \rightarrow 5H_2 + 3CO$	
Acoplamiento del metano	$2CH_4 \rightarrow C_2H_6 + H_2$	
Reformado con vapor de metano	$CH_4 + 2H_2O \rightarrow 4H_2 + CO_2$	
Descomposición del metano	$CH_4 \rightarrow 2H_2 + C$	
Reacción de Boudouard	$2CO \rightarrow CO_2 + C$	
Reacción de desplazamiento con agua (WGS)	$CO + H_2O \rightarrow CO_2 + H_2$	Reduce la formación de coque, aumenta producción de H_2

Tabla 4. Desglose de las posibles reacciones que ocurren durante el proceso del reformado.

En el proceso global de reformado de bioetanol, la etapa de reformado propiamente dicha es la que constituye el corazón del proceso, por tanto se hace necesario la elección y diseño de un catalizador que sea capaz de reformar el bioetanol en unas condiciones lo más suaves posibles (a temperaturas bajas y presión atmosférica) y con la menor cantidad de impurezas y reacciones secundarias.

La principal impureza en las reacciones de reformado es la formación de CO, principal enemigo de las pilas de combustible, ya que es capaz de envenenar el ánodo de la misma encontrándose incluso en proporciones de ppm, limitando su funcionamiento y vida útil. Por ello, la etapa de transformación de CO es de vital importancia, ya que encarece mucho el proceso y trabaja con catalizadores basados en metales nobles, por lo que un buen catalizador de reformado debe ser capaz de minimizar las cantidades de

CO producidas en la etapa de reformado, para que la transformación de CO no sea excesivamente costosa y haga el proceso inviable económicamente hablando.

2.3. *Justificación de la sepiolita como soporte de reformado.*

Además de la selección de las fases metálicas, la elección del soporte es también muy importante. Diferentes estudios, sugieren que la actividad de los catalizadores metálicos se puede mejorar utilizando materiales apropiados como soportes, para una adecuada dispersión de la fase activa^[34].

El soporte juega un papel crucial en la reacción de reformado con vapor de bioetanol por las siguientes razones: (i) puede favorecer la ruptura de las moléculas de agua en los grupos OH y fomentar la migración de estas especies reactivas hacia las partículas metálicas, donde tienen lugar las etapas finales de formación de CO_x y H₂; (ii) puede catalizar la reacción de deshidrogenación y/o deshidratación de etanol y afectar a las selectividades de los productos finales; y (iii) puede contribuir finalmente a la estabilización de las partículas metálicas a elevada temperatura en presencia de vapor de agua^[34].

Un soporte ideal para reformado de etanol con vapor, debe evitar cualquier reacción de deshidratación para reducir la deposición de carbono sobre el catalizador, así como dispersar y estabilizar la fase metálica activa sobre su superficie para así evitar su desactivación por sinterización o formación de coque.

Debido a dichas propiedades, en su alta área y por ser un material básico, se ha pensado en usar la sepiolita como soporte en este proyecto. A continuación se dan más detalles sobre la sepiolita natural:

2.3.1. Sepiolita. Composición

La sepiolita corresponde químicamente a un silicato magnésico hidratado que mineralógicamente pertenece al grupo de los filosilicatos y cuya fórmula ideal según Brauner y Preisinger es Si₁₂Mg₈O₄(OH)₄(HO₂)₄·8H₂O. Estructuralmente, la sepiolita es un filosilicato del tipo 2:1, con una capa de octaedros de magnesio entre dos capas de tetraedros de silicio. La sepiolita tiene estructura longitudinal en vez de laminar. Esto es consecuencia de que transversalmente, cada seis átomos de silicio, se produce una inversión en la capa tetraédrica, mientras que longitudinalmente se conserva la continuidad. Por tanto, se forman alternativamente canales longitudinales que confieren a la sepiolita su característica estructura capilar y su elevada superficie específica (>300m²/g).

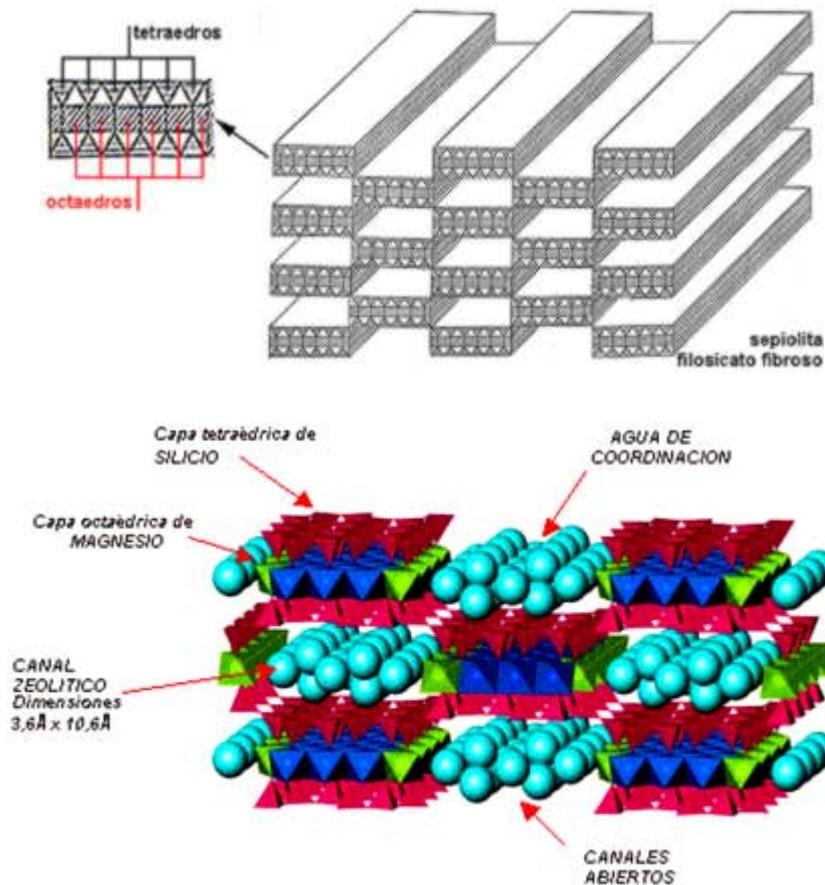


Figura 8. Estructura de la sepiolita

Además, en la superficie externa hay una alta densidad de grupos silanoles (-SiOH) que se originan en los bordes de la estructura por la rotura de los enlaces Si-O-Si. Estos grupos silanoles están situados a intervalos de unos 5 Å a lo largo del eje de la partícula fibrosa, con una densidad de 2,2 grupos/100 Å², lo que confiere propiedades hidrofílicas a su superficie. La peculiar estructura de la sepiolita es responsable de sus propiedades absorbentes y reológicas y en gran medida de sus aplicaciones tecnológicas.

2.4. Catalizadores de reformado

El catalizador utilizado en el reformado de etanol con vapor puede favorecer unas rutas de reacción sobre otras, ofreciendo así la posibilidad de evitar la formación de productos indeseables. Además, la conversión completa del C₂H₅OH es esencial para que el proceso sea económico, y el catalizador tiene un papel importante para conseguir esto, ya que aumenta la velocidad de la reacción de modo que el sistema tiende al equilibrio termodinámico. Por tanto, la elección del catalizador tiene un papel vital en el proceso de reformado^{[17][26][27][28]}.

Los catalizadores para la reacción de reformado de etanol deben ser activos en un amplio intervalo de temperatura, con alta selectividad de hidrógeno y baja selectividad de los productos indeseables de la reacción de reformado y resistentes.

En general, los metales de transición han demostrado un buen nivel de actividad y selectividad para el reformado con vapor de etanol. Su actividad catalítica se fundamenta en las propiedades electrónicas del enlace metálico. El principal problema encontrado al utilizar estos catalizadores es la desactivación por sinterización de las partículas metálicas y la deposición de carbono sobre las mismas debido a las bajas relaciones H/C y O/C en la corriente de alimentación y las altas temperaturas utilizadas.

En los últimos años se han publicado multitud de artículos comparando las propiedades de diferentes fases activas soportadas para la producción de hidrógeno por reformado de etanol con vapor. Los trabajos se han centrado en el estudio de la actividad catalítica, la selectividad hacia el hidrógeno y la resistencia a la formación de coque. Frusteri y col.^[35] investigaron el comportamiento de algunos catalizadores metálicos soportados sobre MgO y afirmaron que la actividad catalítica disminuía en el orden: Rh > Co > Ni > Pd. Por otro lado, Haga y col.^[36] estudiaron las propiedades catalíticas de diversos metales soportados sobre alúmina y llegaron a la conclusión de que la selectividad a hidrógeno en la reacción iba en el orden Co > Ni > Rh > Pt, Ru, Cu.

Por tanto, la mayoría de las investigaciones posteriores se han centrado en el estudio de sistemas catalíticos que utilizasen como fase activa principal Co, Rh o Ni.

A continuación, en este proyecto se comentarán los resultados obtenidos con uno de estos metales:

2.4.1. Níquel como fase activa para la reacción de reformado de etanol.

El níquel ha sido ampliamente utilizado como catalizador en reacciones de hidrogenación y deshidrogenación por su elevada actividad y bajo coste^{[28][35][37][38][39]}. En el reformado con vapor, se han empleado soportes basados en Al₂O₃, La₂O₃ y MgO para este tipo de catalizadores y se observó que proporcionaban elevadas actividades y buenas selectividades hacia el H₂. Los catalizadores de Ni/Al₂O₃ convierten todo el etanol a 400°C y, por encima de los 500 °C, se puede obtener una selectividad a hidrógeno del 91 % con un contenido en Ni del 35 %p/p^[21], siendo su comportamiento equivalente al de catalizadores con Rh^[40]. Sin embargo, estos catalizadores se desactivan rápidamente debido a la formación de coque, ya que la alúmina promueve la deshidratación del etanol con la formación de C₂H₄, que es un precursor de la formación de coque.

En comparación, el catalizador Ni/La₂O₃ muestra similar actividad catalítica, pero mayor estabilidad, ya que el La₂O₃ promueve la deshidrogenación y el craqueo de

etanol, aunque la selectividad a metano es mayor^{[28][39]}. También se atribuye la elevada actividad y estabilidad del catalizador Ni/La₂O₃ a la formación de especies oxicarbonadas de lantano (La₂O₂CO₃), las cuales reaccionan con los depósitos superficiales de carbono, previniendo así la desactivación^[16]. En cualquier caso, puesto que el proceso de reformado de etanol con vapor se lleva a cabo normalmente a elevada temperatura, se suele producir la formación de carbono grafitico, desactivando el catalizador e inhibiendo su actividad. Se han indicado varias alternativas para reducir la formación de coque en los catalizadores de níquel, principalmente la adición de pequeñas cantidades de metales, como Au, Cr, Fe, Zn, Zr o Cu^{[41][42]}.

A partir de resultados obtenidos, se ha propuesto como una excelente alternativa el uso de catalizadores bimetálicos Ni-Cu^{[38][43][44]}. El Cu por sí solo no posee buena actividad catalítica en el reformado de etanol con vapor, pero cuando actúa conjuntamente con el Ni, se alcanzan buenas selectividades y elevada actividad catalítica. Esto, junto con su bajo precio, hace que los catalizadores de Cu-Ni se perfilen como opción prometedora. Sin embargo, existen diversas opiniones en cuanto a la justificación de su actividad. Mariño y col. ^{[19][44]} estudiaron el reformado con vapor de etanol a 300 °C sobre catalizadores de Cu/Ni/K/γ-Al₂O₃ y propusieron al Cu como el agente activo en las primeras etapas del mecanismo de reacción, produciendo una rápida deshidrogenación del etanol a acetaldehído, mientras el Ni promueve la ruptura del enlace C-C. Fierro y col. ^[38] afirmaron que la adición de Cu al Ni disminuye el contenido en coque y aumenta su estabilidad, considerando al Ni como la fase activa principal. Rostrup-Nielsen y col. ^{[45][46]} dieron explicación a la reducción de la cantidad de coque formado al considerar que la adición de Cu disminuye el tamaño de las partículas de Ni e inhibe el mecanismo de deposición de carbono. Otra propuesta para disminuir la desactivación por coque es la adición de elementos alcalinos y alcalinotérreos como dopantes del Ni. Estos elementos disminuyen la acidez del soporte, evitando así la deshidratación a etileno y posterior formación de coque. Entre los más utilizados, destacan K^{[19][44]}, Mg^{[47][48]} y Ca^{[47][48][49]}. También se ha estudiado el comportamiento de catalizadores Ni/MgO al ser dopados con especies alcalinas de Li, Na y K, concluyendo que estos sistemas son muy activos y selectivos hacia H₂, ya que el Li y el K disminuyen la sinterización del Ni ^[50].

Por último, se ha descrito la mejora de la actividad de los catalizadores de Ni/Al₂O₃ por adición de lantánidos, como Ce^{[48][51][52][53]}, La^{[48][51][52][54]} e Yb^{[51][52]}.

3. JUSTIFICACIÓN DEL TRABAJO

En la reacción de reformado de vapor de bioetanol, la presencia de catalizadores es fundamental tanto para la conversión selectiva de bioetanol a hidrógeno, como para la eliminación de ciertas reacciones secundarias que llevan a la formación de productos no deseados: CO, CH₄, C₂H₂, etc. De esta manera el objetivo del presente trabajo fin de máster es llevar a cabo la preparación de catalizadores promovidos con Ni que sean eficientes en el reformado con vapor de bioetanol. Para ello se empleara sepiolita natural como soporte sobre la que se incorporara el Ni siguiendo dos vías diferentes. En la primera el Ni se incorporará sobre la sepiolita natural mediante el método de impregnación húmeda a volumen de poro (Ni/Sep) y en la segunda se introducirá por coprecipitación (Ni-Sep), siguiendo la metodología que se describe en la patente^[55]. Se espera que la utilización de un método u otro influya en la dispersión del Ni, y por tanto en su reducibilidad, haciendo que el catalizador final posea propiedades catalíticas diferenciadas.

Una vez preparados los catalizadores se caracterizarán, empleando técnicas como XRD, TPR, área BET, SEM, 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 bioetanol para producir hidrógeno de manera más eficaz y sostenible.

4. OBJETIVOS

Los objetivos del PFC son los siguientes:

- Preparación de catalizadores basados en sepiolita natural como soporte introduciendo el níquel como fase activa por dos métodos diferentes: coprecipitación e impregnación.
- Caracterización de dichos catalizadores para estudiar sus propiedades físico-químicas más relevantes.
- Estudio de la actividad y selectividad de los catalizadores de Ni preparados en el reformado con vapor de agua de bioetanol.
- Análisis de los resultados de caracterización y reacción con el fin de determinar la mejor metodología de incorporación de Ni para la preparación de catalizadores eficientes en el reformado de bioetanol basados en Ni soportado sobre sepiolita natural.

5. 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 bioetanol. 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.

5.1. Procedimiento experimental para la síntesis de catalizadores.

5.1.1. *Reactivos utilizados*

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

Precusores que forman parte de la disolución 1:

Sepiolita natural (TOLSA)
H₂O milliQ

Precusores que forman parte de la disolución 2:

N₂NiO₆·6H₂O (Sigma-Aldrich, 100%)
H₂O milliQ

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

5.1.2. *Preparación de catalizadores con soporte de sepiolita natural.*

La incorporación de Ni mediante impregnación húmeda a volumen de poro se hace utilizando una solución acuosa de precursor de níquel (Ni(NO₃)₂·6H₂O) con la concentración necesaria para conseguir el porcentaje en peso del metal deseado, en este caso Ni, en el catalizador. En las sepiolitas donde el Ni se introdujo siguiendo la metodología descrita en la patente^[55], el precursor utilizado fue el mismo.

5.1.2.1. *Introducción de Ni mediante impregnación húmeda a volumen de poro. (Ni/Sep).*

Se parte de sepiolita natural, a la cual se incorpora el metal activo, (en este proyecto incorporamos un 15% en peso de Ni), mediante impregnación a volumen de poro, con ayuda de una jeringa de 1mL, utilizando el N₂NiO₆·6H₂O como precursor.

Después de impregnar la muestra, se secó en la estufa de 100°C durante 1h aproximadamente y luego se calcinó en una mufla a 600°C durante 3 horas, siguiendo la rampa que se indica en la **Figura 10**.

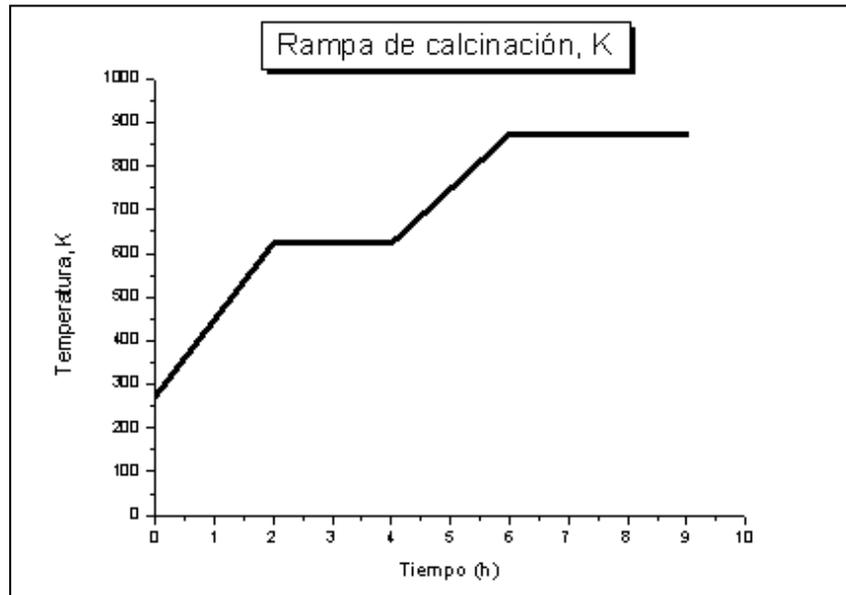


Figura 10. Rampa de calcinación a la que se sometieron las muestras.

Obteniendo, de esta manera, el soporte basado en sepiolita de níquel calcinada que se ha llamado **Ni/Sep**.

Una vez preparado el catalizador se pastilla y tamiza antes de reacción para conseguir un tamaño de partícula de 0,2mm. Estudios previos llevados a cabo en la reacción de reformado de bioetanol determinaron que este era el tamaño de partícula de catalizador adecuada para evitar problemas de difusión.

5.1.2.2. Incorporación de Ni por coprecipitación (Ni-Sep).

Para la incorporación del Ni en la sepiolita natural, se prepararon dos disoluciones, una con el metal activo (Ni) y la otra con el soporte (sepiolita), llevándolas a pH=2 con HNO₃, para asegurarnos de su completa disolución. A continuación la disolución del soporte se mantiene en continua agitación, ya que es muy densa y la disolución de níquel se coloca en jeringas de 50mL, con un diámetro de 28,90mm. Dicha disolución se añade gradualmente con un flujo de 1mL/min, utilizando una bomba perfusora Kd Scientific. El proceso tarda aproximadamente 5 horas. La mezcla tiene lugar en un vaso de precipitados de 2L y con agitación vigorosa. Una vez tenemos la mezcla completa añadimos NaOH 1M, midiendo el pH continuamente hasta llegar a un pH aproximadamente de 11, para que precipite todo el Ni de la disolución, todo este proceso se lleva a cabo en agitación.

De esta manera obtenemos el catalizador que denominamos **Ni-Sep**.

5.2. 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 níquel. 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 mediante estudios de XRD a partir de cada pico característico de cada fase utilizando la ecuación de Scherrer^[56].

$$dp = K \lambda / (B \cos \theta)$$

Ecuación 1: Ecuación de Scherrer

donde dp 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 níquel soportados fueron estudiados 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.

Los tamaños de partícula también fueron medidos mediante microscopia electrónica de transmisión (TEM). Para ello se utilizó un microscopio Philips CM-10 microscope trabajando a 100 kV.

5.3. Procedimiento experimental para el test catalítico.

El reformado con vapor de agua de bioetanol se llevó a cabo en un reactor automatizado de lecho fijo a presión atmosférica, relación molar $\text{H}_2\text{O}/\text{EtOH}$ de 13, GHSV 4700 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 y la pantalla de control del reactor RIR 2 de control se muestran en las **Figuras 11 y 12**, respectivamente.



Figura 11. Foto del reactor empleado para el reformado de bioetanol. Reactor RIR 2(ITQ)

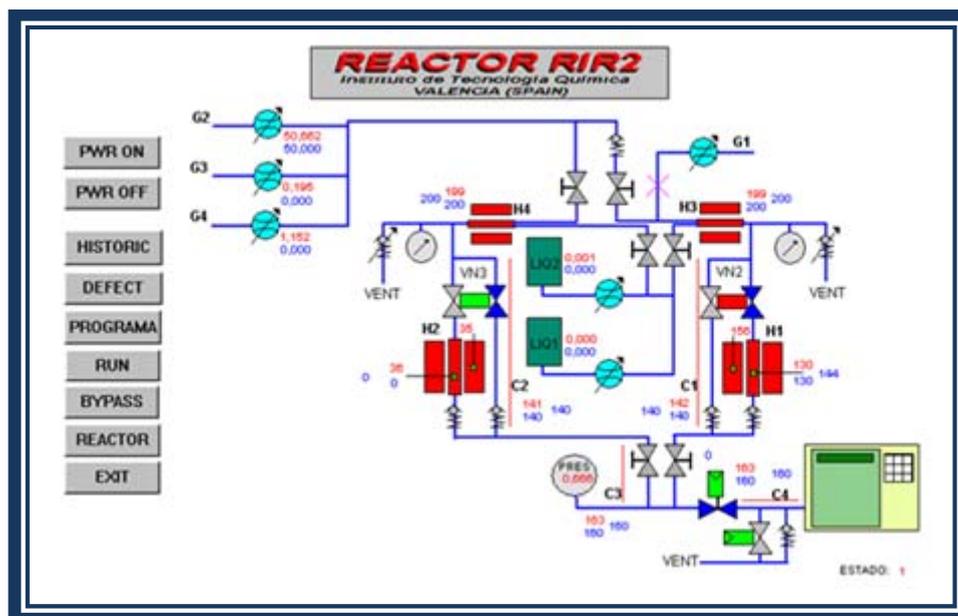


Figura 12. Control del reactor RIR 2

En un test catalítico típico el reactor se carga con 0.15 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/etanol 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, $L=30\text{m}$, $DI=0.25\text{mm}$; Carbosieve SII, $L=3\text{m}$, $DI=2.1 \text{ mm}$) y dos detectores: un Detector de Conductividad Térmica TCD y un Detector de Ionización de Llama FID. La conversión de bioetanol y selectividad a los diferentes productos de reacción se han calculado de acuerdo con las Ecuaciones 2 y 3, donde $(F_{\text{EtOH}})_0$ es el flujo de etanol alimentado al reactor (mol s^{-1}), $(F_{\text{EtOH}})_f$ 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.

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

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

6. RESULTADOS Y DISCUSIÓN

6.1. Caracterización

6.1.1. Difracción de rayos X

La difracción de rayos X (XRD) es una buena herramienta para caracterizar sólidos cristalinos y determinar ciertos parámetros que son de gran interés en el estudio de catalizadores.

En la **Figura 13** se muestran los DRX de la sepiolita natural antes de la incorporación del Ni. Dicho patrón de difracción servirá de referencia para ver los posibles cambios que la sepiolita puede sufrir durante las etapas de impregnación, calcinación, reducción y reacción.

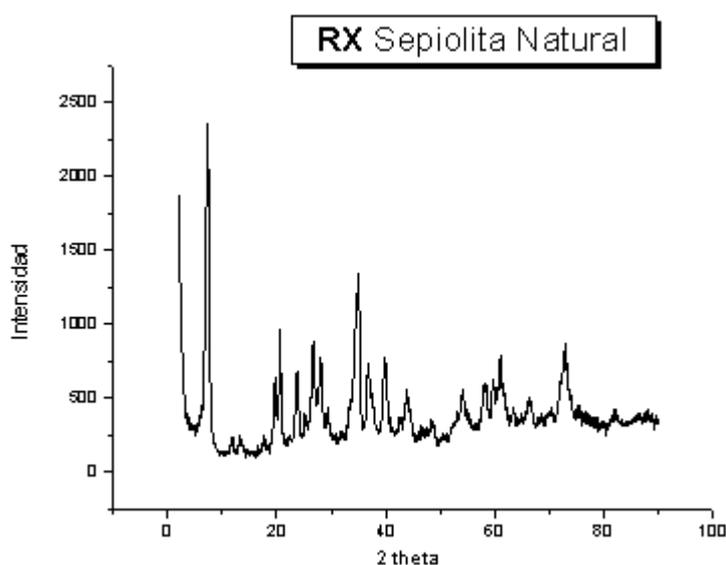


Figura 13 : DRX de la sepiolita natural como soporte.

Tras la incorporación del Ni la sepiolita es calcinada y posteriormente reducida con el fin de formar las especies activas en el reformado de bioetanol. Por esta razón se presenta a continuación los DRX de las muestras calcinadas y reducidas donde se puede ver que las especies precursoras de los centros activos (óxidos de Ni) y los centros activos (Ni metálico) se encuentran presentes en los materiales finales que serán utilizados como catalizadores de reformado.

En la **Figura 14** se muestran los DRX del catalizador preparado por coprecipitación. Se muestran los DRX de las muestras calcinadas y reducidas. Como se puede observar hay una pérdida importante de cristalinidad de la sepiolita tras la calcinación. La estructura laminar de la sepiolita se pierde para dar lugar a una mezcla de óxidos de Si y Mg^[57]. También se puede observar en la muestra calcinada la aparición de picos de difracción correspondientes a fases oxidadas de Ni (37,3 44,3 62,9)^{[58][59][61]}. Tras la reducción se puede ver que los picos correspondientes a las fases oxidadas prácticamente desaparecen y aparecen picos correspondiente a fases reducidas de Ni (44,9 y 51,8) que se corresponde con el Ni metálico^{[58][60][61]}.

En cuanto al catalizador preparado por impregnación húmeda en la **Figura 15** se puede ver un comportamiento similar. En la muestra calcinada aparecen los picos típicos de las fases de Ni oxidadas (37,3 44,3 62,9) y en la muestra reducida las de níquel metálico (44,9 y 51,8). Lo mismo que ocurría en el caso de la muestra preparada por coprecipitación, la estructura laminar de la sepiolita impregnada también parece afectarse tras la calcinación, sin embargo la destrucción de la estructura laminar parece llevarse a cabo en menor extensión como la demuestra el pico que aparece a bajos ángulos de difracción ($\sim 8^\circ$) que presenta mayor intensidad en esta muestra.

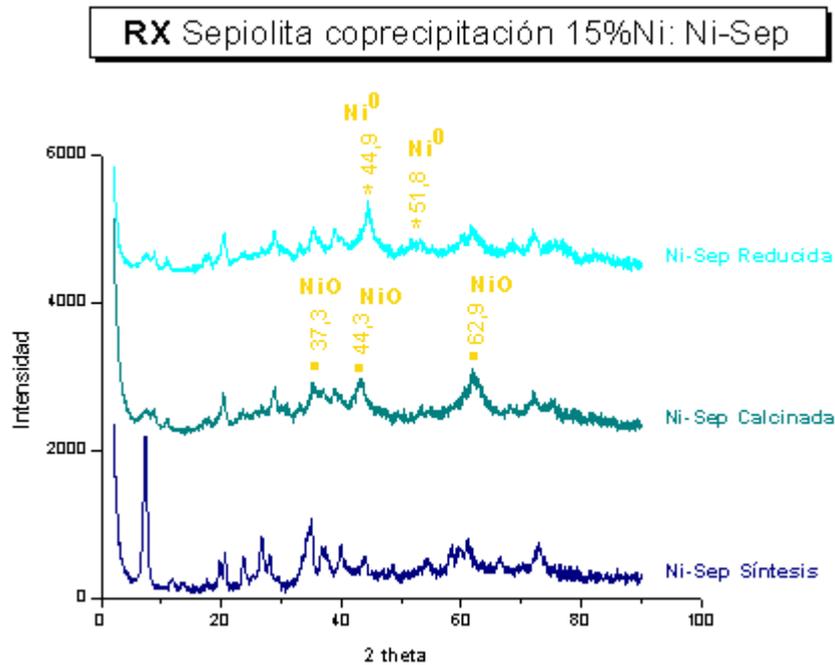


Figura 14: DRX de la sepiolita natural con un 15% de Ni mediante coprecipitación.

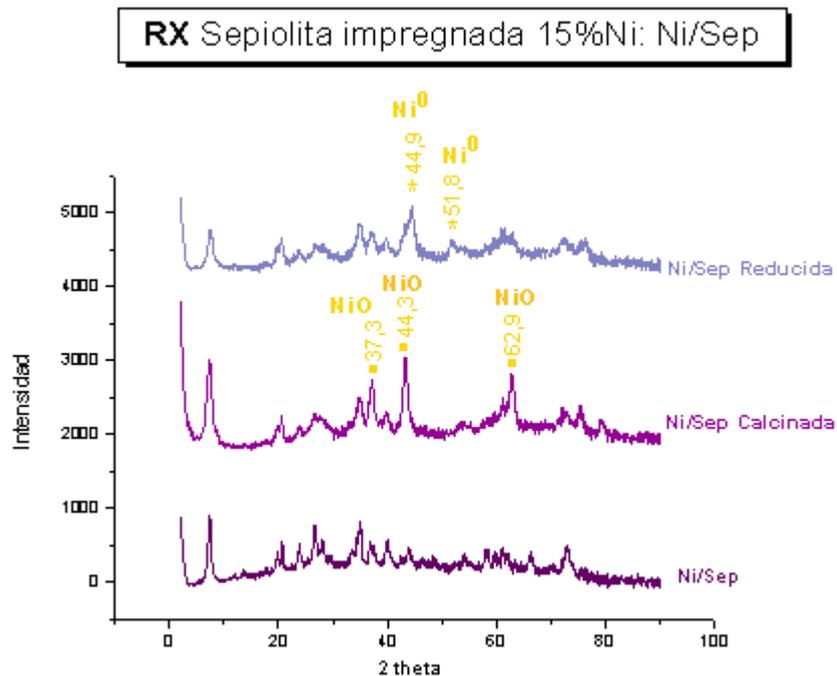


Figura 15: DRX de la sepiolita natural con un 15% de Ni mediante impregnación [58][59][60][61]

6.1.2. Área

El área externa de un catalizador es de gran importancia ya que las reacciones suelen darse en los centros activos accesibles que están situados en ella. De esta manera cuanto mayor sea el área, mayor será la probabilidad de encontrar centros activos accesibles y por tanto más activo será el catalizador.

Area BET Sepiolita impregnada 15%Ni: Ni/Sep

158 m²/g

Área BET Sepiolita coprecipitación 15%Ni: Ni-Sep

134 m²/g

Las áreas de los materiales finales no son muy diferentes, no obstante se podría decir que el método de impregnación húmeda a volumen de poro lleva a materiales con mayor área específica.

6.1.3. TPR

La reducibilidad de los óxidos de Ni presentes en las dos muestras de sepiolita también ha sido estudiada por Temperatura Programada de Reducción (TPR).

Mediante la caracterización por TPR determinaremos el grado de reducibilidad de los óxidos de Ni como precursores de los centros activos de reformado (Ni metálico). La temperatura de reducción y la anchura del pico nos indican el grado de reducción y el nivel de interacción del Ni con el soporte. Una elevada temperatura de reducción nos indica un alto grado de interacción entre las especies de Ni y el soporte. En general se puede decir que las altas temperaturas de reducción son indicativas de interacciones soporte-partícula metálica fuertes y tamaños de partícula pequeños.

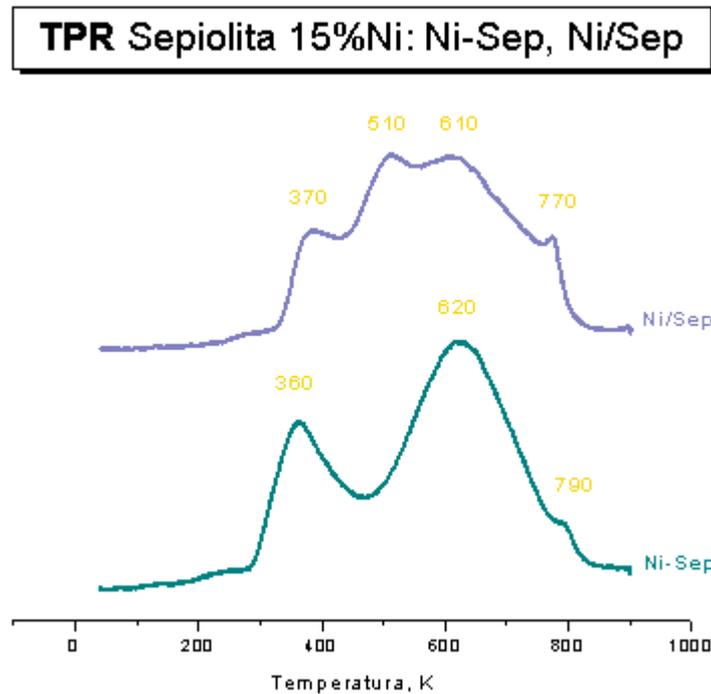


Figura 16: TPR de la sepiolita con 15% de Ni, de coprecipitación e impregnada.

En la **Figura 16** se muestran los perfiles de reducción para las muestras calcinadas previamente a 600°C. Como se puede ver para el Ni incorporado por precipitación aparecen dos picos principales de reducción (350°C y 500°C). Estos picos se podrían corresponder con la reducción dos tipos de NiO en diferente grado de interacción con el soporte. Por la intensidad y anchura de segundo pico parece indicar que la proporción de especies de Ni con alta interacción con el soporte es mayor. En el caso del catalizador con Ni impregnado el perfil de reducción es mucho más complicado. Como se puede ver aparecen cuatro picos principales de reducción (390°C, 520°C, 610°C y 780°C). Este resultado indicaría que la incorporación del Ni por impregnación húmeda a volumen de poro conduce a una mayor heterogeneidad en sus interacciones con la sepiolita.

6.1.4. TEM.

En este apartado se muestran las fotografías de microscopía electrónica de transmisión que hemos obtenido al analizar las muestras reducidas.

En las **Figuras 17 y 18**, podemos observar las partículas metálicas de Ni en forma de bolas sobre el soporte de la sepiolita.

TEM Sepiolita impregnada 15%Ni reducida: Ni/Sep red

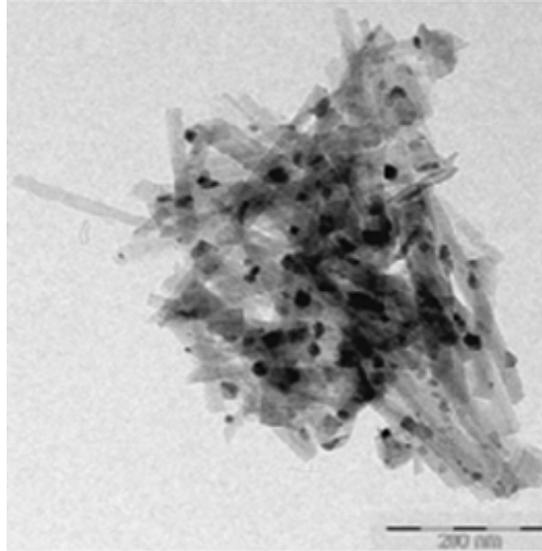


Figura 17: TEM de la muestra reducida de sepiolita natural con 15% de Ni impregnada.

TEM Sepiolita coprecipitación 15%Ni reducida: Ni-Sep red

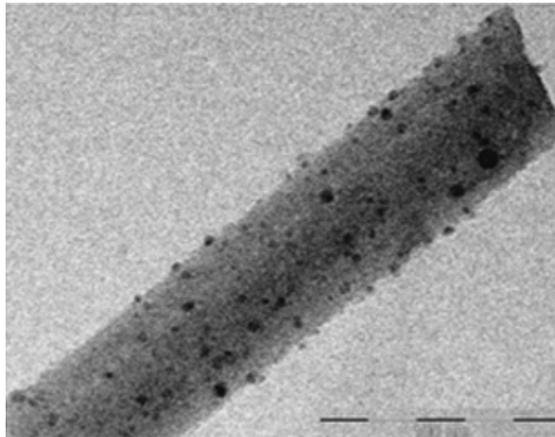


Figura 18: TEM de la muestra reducida de sepiolita natural con 15% de Ni de coprecipitación.

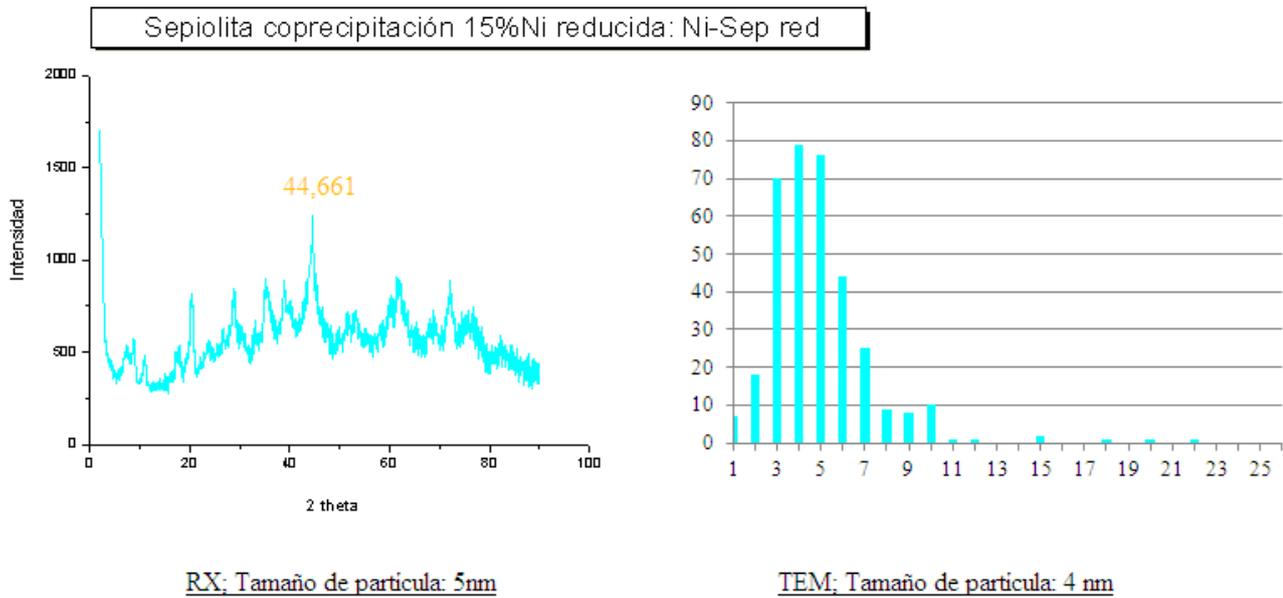
Como se puede ver la distribución de los tamaños de las partículas metálicas presentes en la muestra preparada por coprecipitación es más homogénea. Este resultado era de esperar si tenemos en cuenta los resultados de TPR presentados en el apartado anterior, donde también se mostraba una mayor homogeneidad de las interacciones del NiO con la sepiolita.

6.1.5. *Cálculo del tamaño de partícula mediante los datos obtenidos en la caracterización de las muestras.*

Para calcular los tamaños de partícula de las diferentes muestras reducidas hemos utilizado los datos procedentes de DRX de las muestras reducidas. Aplicado la ecuación de Scherrer^[56]. El tamaño medio de las partículas metálicas de Ni determinado por DRX se muestra en la **Figura 19**.

Con el fin de confirmar los tamaños obtenidos por DRX también se ha llevado a cabo un estudio de los materiales reducidos por microscopia electrónica de transmisión. La distribución y tamaño medios de las partículas metálicas determinadas por TEM también se muestran en la Figura 19.

a)



b)

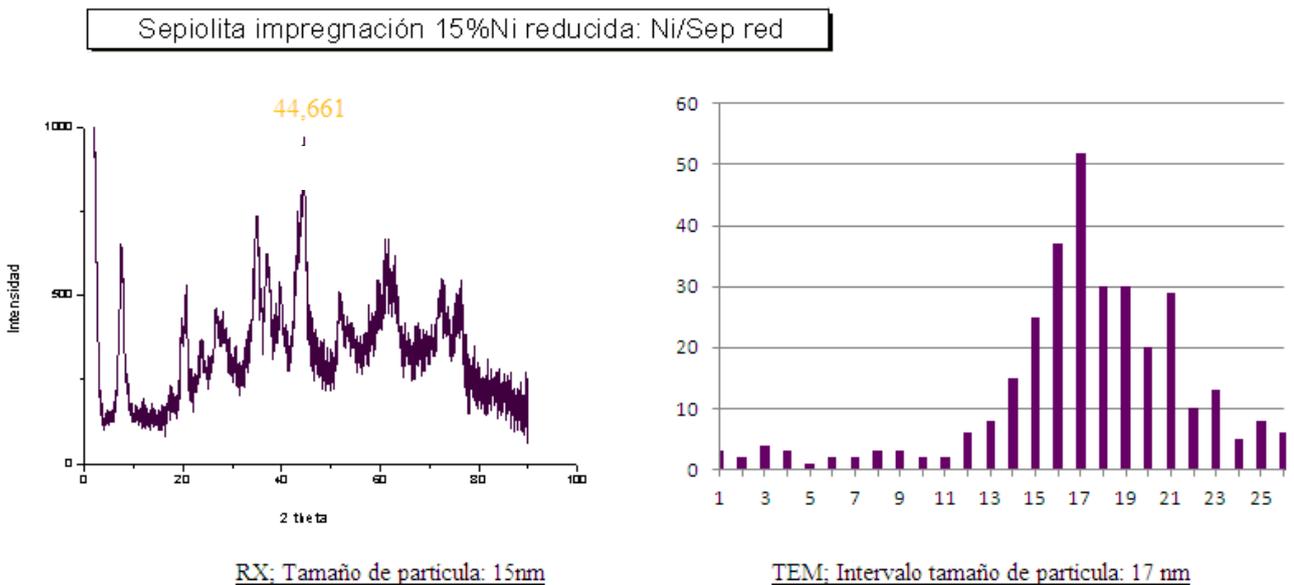


Figura 19: Tamaño de partícula de los catalizadores promovidos con níquel: a) 15% Ni sobre sepiolita por coprecipitación, b) 15%Ni sobre sepiolita por impregnación.

Como se puede ver el tamaño de las partículas de Ni metálico es menor para la muestra preparada por coprecipitación (Ni-Sep). También se puede ver que la distribución de tamaños es más estrecha en esta muestra lo cual correlaciona bastante bien con los resultados de TPR presentados anteriormente.

Por tanto, este apartado de caracterización se puede concluir diciendo que el método de incorporación del Ni influye significativamente en la obtención de partículas metálicas de Ni de tamaño pequeño, siendo el método de coprecipitación el que lleva a un intervalo de tamaños de partícula metálica y, por tanto, aun tamaño medio de partícula más pequeño (4 nm para Ni-Sep frente a 7 nm para Ni/Sep)

6.2. Reacción. Actividad catalítica

Los ensayos de reacción se realizan en un reactor de lecho fijo en las condiciones que se exponen en la **Tabla 6**.

CONDICIONES DEL REACTOR	
P (atm)	1
T (K)	673-873
Relación molar: H ₂ O/EtOH	13
Cantidad de catalizador	250 mg
GHSV (h ⁻¹)	4700
REDUCCIÓN	
Flujo H ₂ : (mL/min)	100
Temperatura (K)	873
Tiempo (horas)	2

Tabla 6. . Condiciones de reacción para el reformado con vapor de agua de bioetanol.

A continuación se muestran los resultados obtenidos de actividad y selectividad en la reacción de reformado con vapor de agua de bioetanol.

6.2.1. Actividad

En la **Figura 19** se muestra como varía la conversión de bioetanol con la temperatura de reacción para los catalizadores que hemos preparado en este trabajo. También se muestran los resultados obtenidos con unos catalizadores de referencia los cuales han sido escogidos de bibliografía por mostrar una elevada actividad, selectividad y estabilidad en el reformado de bioetanol ^{[62][63]}.

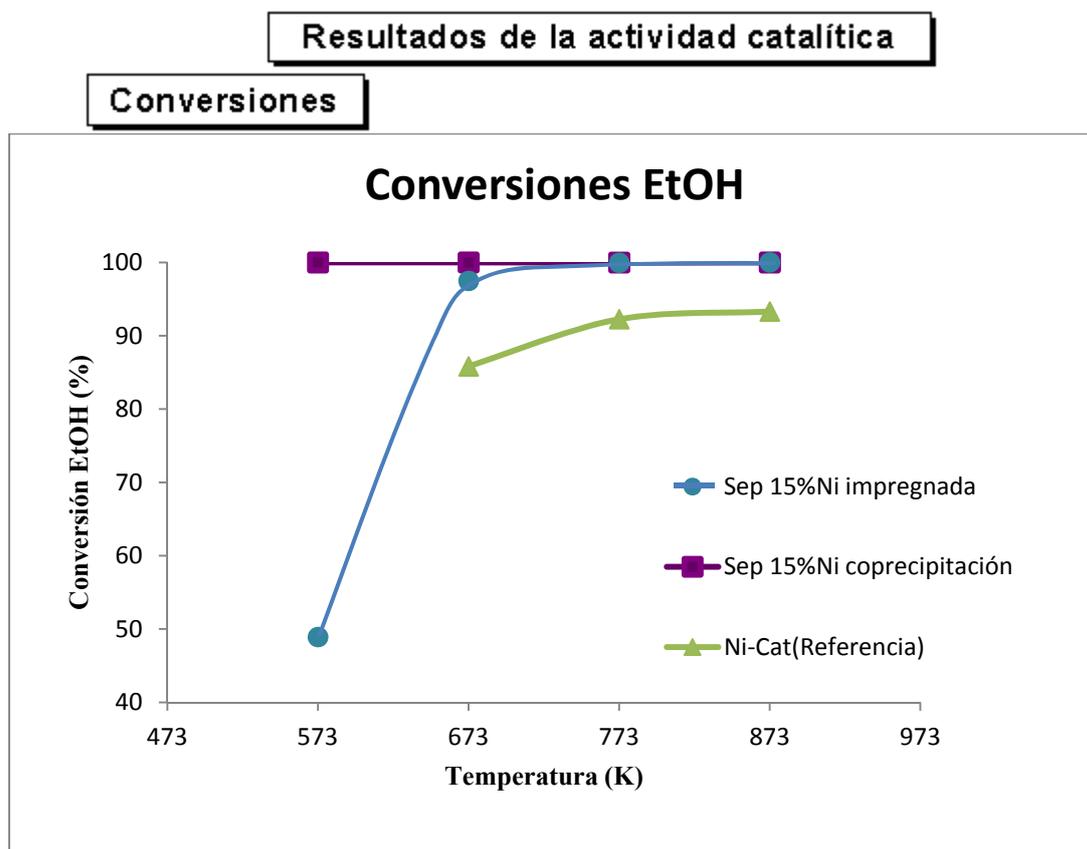


Figura 19: Conversión de bioetanol en el RVA llevado a cabo sobre distintos catalizadores basados en sepiolita promovida con Ni.

Como primera observación con respecto al catalizador de referencia, nuestros materiales, independientemente del método de incorporación del Ni, presentan mayor actividad. Es más, con nuestros materiales conseguimos convertir por completo el bioetanol incluso a temperaturas tan bajas como 400°C. Este hecho supone una importante ventaja ya que podríamos trabajar a bajas temperaturas con el consiguiente beneficio de ahorro de energía que ello llevaría consigo.

Como segunda observación mencionar que en términos de actividad se puede apreciar ligeras diferencias entre ambos catalizadores. En este caso el catalizador con el metal introducido por coprecipitación, Ni-Sep, muestra conversiones mayores, especialmente a bajas temperaturas (673-773K). Este resultado podría estar relacionado con el menor tamaño de cristal de las partículas metálicas de Ni observadas en el catalizador Ni-Sep. Un menor tamaño de partícula metálica supondría un mayor

número de centros activos de Ni, en los que se daría la reacción de reformado y por tanto una mayor actividad del catalizador.

6.2.2. Selectividad

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 calificar a un buen catalizador. Concretamente, un buen catalizador de reformado debe de ser altamente selectivo hacia la producción de H₂ a la vez que de lugar a bajas concentraciones de CO y CH₄.

En las siguientes **Figuras 20, 21 y 22** se muestran las selectividades a H₂, CO y CH₄ de nuestros catalizadores. Al igual que pasaba con la actividad, la selectividad de nuestros materiales se ha comparado con los catalizadores de referencia que anteriormente se mencionaron.

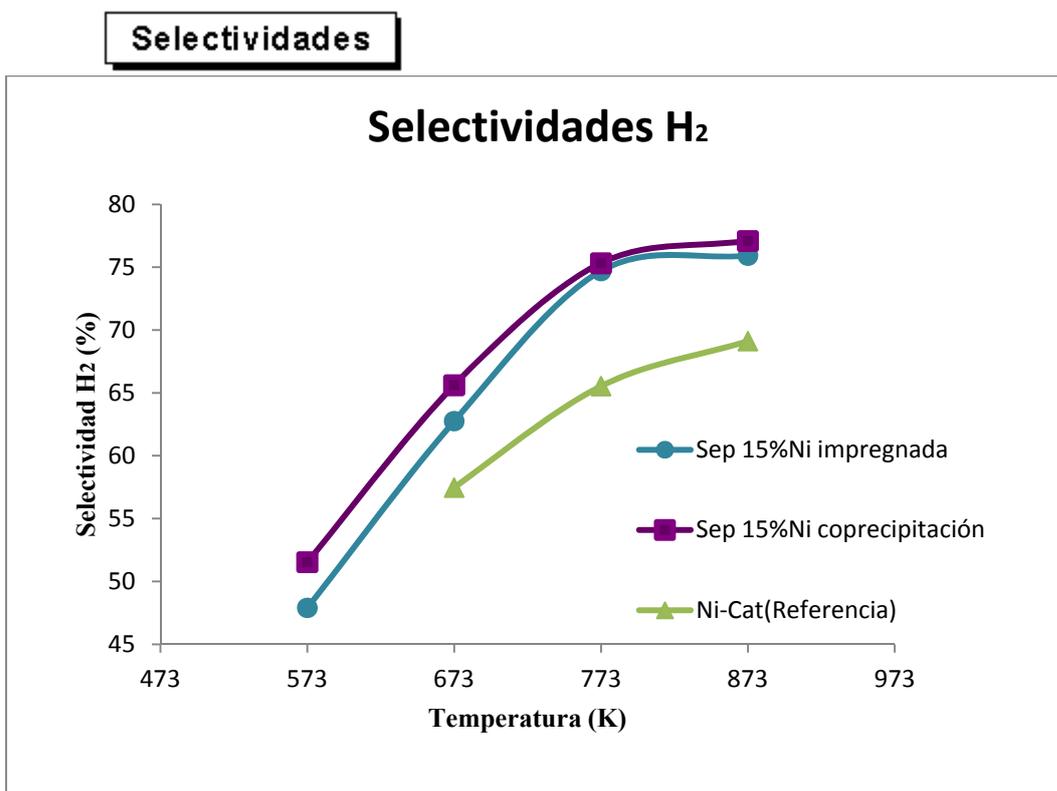


Figura 20: Gráfico de selectividades a H₂

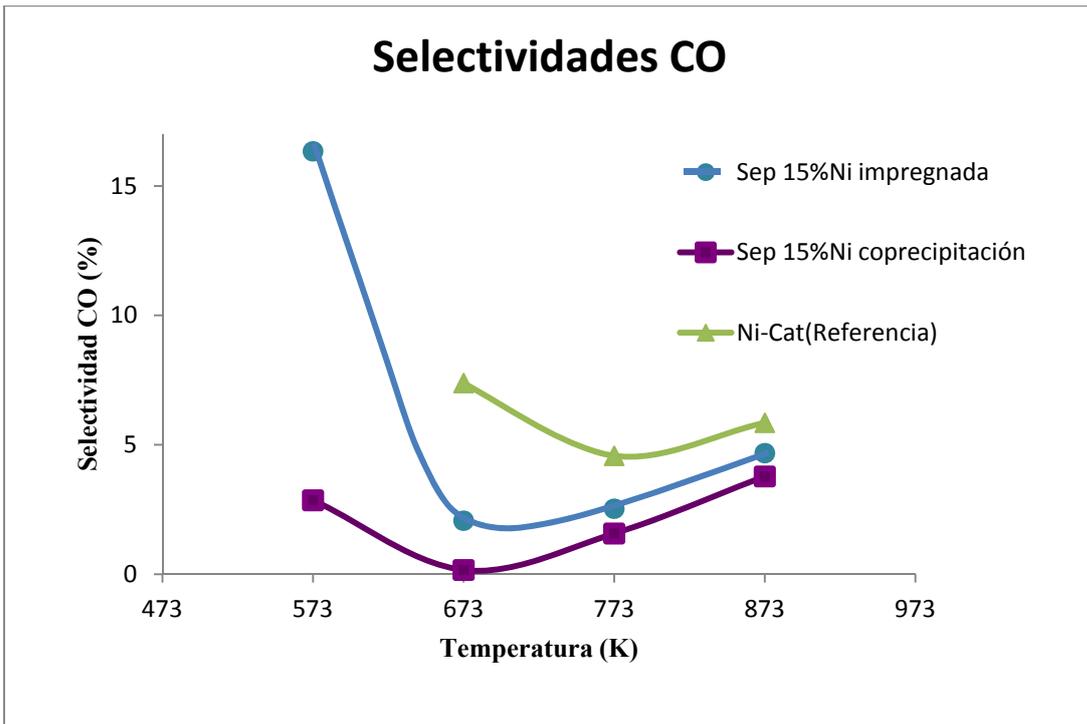


Figura 21: Gráfico de selectividades a CO

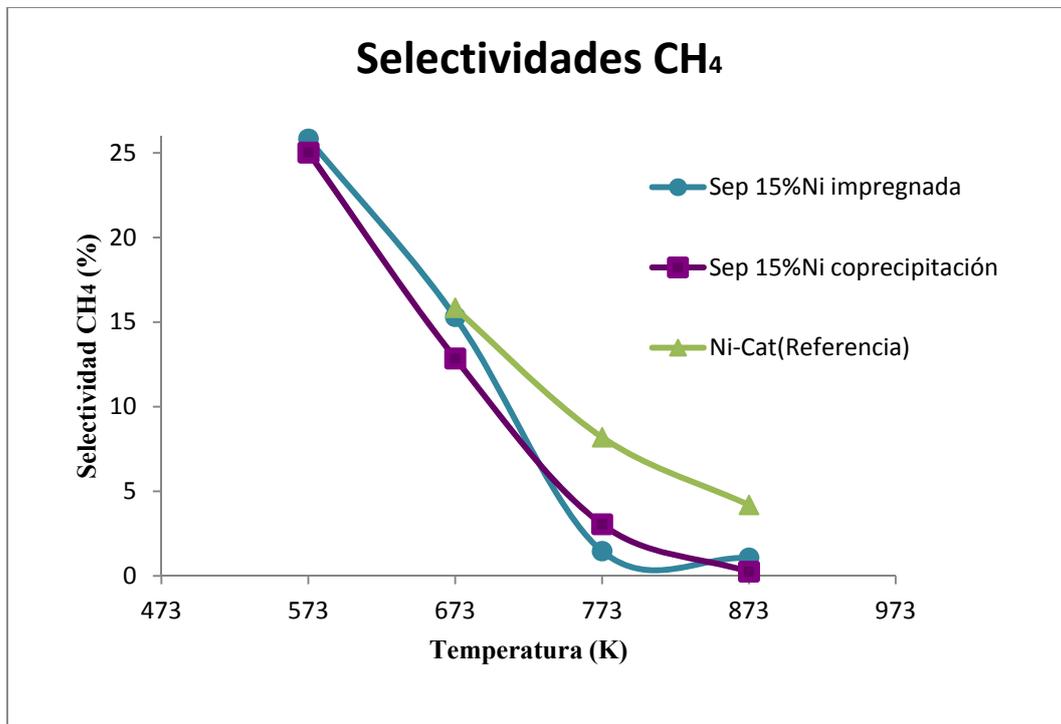


Figura 22: Gráfico de selectividades a CH₄

Como se puede ver en las **Figuras 20, 21 y 22** en todos los catalizadores se consiguen altas producciones de H₂ y bajas de CO y metano, con respecto los catalizadores de referencia. Por otro lado si comparamos nuestros catalizadores entre sí se puede ver que la selectividad a hidrógeno y metano son similares, mientras que la producción de CO es significativamente menor en la muestra preparada por coprecipitación, Ni-Sep. Los resultados obtenidos en la distribución de productos parecen indicar que el tamaño de las partículas metálicas no es tan determinante en la selectividad a hidrógeno y metano, pero si en producción de CO.

7. CONCLUSIONES

➤ **Caracterización de materiales:**

El tamaño de las partículas metálicas representa un aspecto clave en la preparación de catalizadores basados en sepiolita natural promovida con Ni. Los resultados de DRX y TEM sobre las muestras reducidas demuestran que el catalizador preparado por coprecipitación, Ni-Sep, presenta tamaños significativamente menores de las partículas metálicas del Ni incorporado.

➤ **Reacción:**

Actividad: La muestra preparada por coprecipitación resultó ser más activa en la conversión de bioetanol, lo cual parece estar relacionado con el menor tamaño de las partículas metálicas del Ni presentes en esta muestra.

Selectividad: no se observa una dependencia clara entre el tamaño de las partículas metálicas de Ni y la selectividad a hidrógeno y metano. Sin embargo la selectividad a CO sí que parece afectarse. Se ha encontrado que la producción de CO es menor en el caso de la muestra preparada por coprecipitación.

El material que presenta mejores propiedades catalíticas es: Ni-Sep

8. REFERENCIAS BIBLIOGRÁFICAS

- [1]. P.G. Gray, M.I. Petch; *Platinum Metals Rev.*, 44 (2000) 108.
- [2]. N. Edwards S.R. Ellis, J.C. Frost, S.E. Golunski, A.N.J. van Keulen and N.G. Lindewald.; *J. Power Sources*, 71 (1998) 123.
- [3]. M. Galbe and G.A. Zacchi; *Appl Microbiol Biotechnol*, 59 (2002) 618.
- [4]. B.S. Dien, M.A. Cotta and T.W. Jeffries; *Appl Microbiol Biotechnol*, 63 (2003) 258.
- [5]. Y. Sun and J.Y. Cheng; *Bioresource Technol*, 83 (2002) 1.
- [6]. Advanced material development for distributed H₂-production based on renewable. Proposed Acronym: RENEWH₂. Development of optimized H₂-reformer catalysts for bioethanol and biodiesel.
- [7]. A. Haryanto, S. Fernando, N. Murali and S. Adhikari; *Energy Fuels*, 19 (2005) 2098.
- [8]. J. Li, A. Kazakov and F.L. Dryer; *Int. J. Chem. Kinet.*, 33 (2001) 859.
- [9]. J. Llorca, P.R. de la Piscina, J.A. Dalmon, J. Sales and N. Homs; *Appl. Catal., B*, 43 (2003) 355.
- [10]. J. Sun, X. Qiu, F. Wu, W. Zhu, W. Wang and S. Hao; *Int. J. Hydrogen Energy*, 29 (2004) 1075.
- [11]. J. Sun, X. Qiu, F. Wu and W. Zhu; *Int. J. Hydrogen Energy*, 30 (2005) 437.
- [12]. J. Llorca, N. Homs, J. Sales, J.-L.G. Fierro and P.R. de la Piscina; *J. Catal.*, 222 (2004) 470.
- [13]. J. Llorca, N. Homs, J. Sales and P.R. de la Piscina; *J. Catal.*, 209 (2002) 306.
- [14]. Asociación Española del Hidrógeno, <http://aeh2.org/>
- [15]. J. M.A. Laborde, M.C. Abello, P. Aguirre, N. Amadeo, J. Bussi, H. Corti, E. González Suárez, M.A. Gutiérrez Ortiz, V. Kajarov, A. Rodríguez. Producción y purificación de hidrógeno a partir de bioetanol y su aplicación en pilas de combustible. CYTED Ciencia y Tecnología para el Desarrollo, Argentina, 2006.
- [16]. Klouz, V. Fierro, P. Denton, H. Katz, J.P. Lisse, S. Bouvot-Mauduit, C.Mirodatos. Ethanol reforming for hydrogen production in a hybrid electric vehicle: process optimisation. *Journal of Power Sources* 105 (2002) 26-34.
- [17]. M. Benito, J.L. Sanz, R. Isabel, R. Padilla, R. Arjona, L. Daza. Bio-ethanol steam reforming: Insights on the mechanism for hydrogen production. *Journal of Power Sources* 151 (2005) 11-17.
- [18]. F. Auprêtre, C. Descorme, D. Duprez. Bio-ethanol catalytic steam reforming over supported metal catalysts. *Catalysis Communications* 3 (2002) 263-267.
- [19]. F.J. Mariño, E.G. Cerella, S. Duhalde, M. Jobbagy, M.A. Laborde. Hydrogen from steam reforming of ethanol characterization and performance of

- copper-nickel supported catalysts. *International Journal Hydrogen Energy* 23 (1998) 1095-1101.
- [20]. F. Mariño, M. Boveri, G. Baronetti, M. Laborde. Hydrogen production from steam reforming of bioethanol using Cu/Ni/K/ γ -Al₂O₃ catalysts. Effect of Ni. *International Journal of Hydrogen Energy* 26 (2001) 665-668.
- [21]. J. Comas, F. Mariño, M. Laborde, N. Amadeo. Bio-ethanol steam reforming on Ni/Al₂O₃ catalyst. *Chemical Engineering Journal* 98 (2004) 61-68.
- [22]. S. Dunn. Hydrogen futures: toward a sustainable energy system. *International Journal of Hydrogen Energy* 27 (2002) 235-264.
- [23]. M.F. Fernández, A.M. Alcaraz. Gasificación integrada a ciclos integrados. *Boletín IIE*, vol. 25, núm. 5, septiembre-octubre 2001, pp. 283-288.
- [24]. M.J. Prins, K.J. Ptasiński, F.J.J.G. Janssen. From coal to biomass gasification: Comparison of thermodynamic efficiency. *Energy* 32 (2007) 1248-1259.
- [25]. L.F. Brown. A comparative study of fuels for on-board hydrogen production or fuel-cell-powered automobiles. *International Journal of Hydrogen Energy* 26 (2001) 381-397.
- [26]. A. Haryanto, S. Fernando, N. Murali, S. Adhikari. Current status of hydrogen production techniques by steam reforming of ethanol: A review. *Energy & Fuels* 19 (2005) 2098-2106.
- [27]. Y. Yang, J. Ma, F. Wu. Production of hydrogen by steam reforming of ethanol over a Ni/ZnO catalyst. *International Journal of Hydrogen Energy* 31 (2006) 877- 882.
- [28]. A.N. Fatsikostas, X.E. Verykios. Reaction Network of Steam Reforming of Ethanol over Ni-Based Catalysts. *Journal of Catalysis* 225 (2004) 439-452.
- [29]. S. Cavallaro. Ethanol steam reforming on Rh/Al₂O₃ catalysts. *Energy & Fuels* 14 (2000) 1195-1199.
- [30]. P.D. Vaidya, A.E. Rodrigues. Insight into steam reforming of ethanol to produce hydrogen for fuel cells. *Chemical Engineering Journal* 117 (2006) 39-49.
- [31]. J. Llorca, P.R. de la Piscina, J. Sales, N. Homs. Direct production of hydrogen from ethanolic aqueous solutions over oxide catalysts. *Chemical Communications* (2001) 641-642.
- [32]. M.A. Goula, S.K. Kontou, P.E. Tsiakaras. Hydrogen production by ethanol steam reforming over a commercial Pd/ γ -Al₂O₃ catalyst. *Applied Catalysis B: Environmental* 49 (2004) 135-144.
- [33]. G.A. Deluga, J.R. Salge, L.D. Schmidt, X.E. Verykios. Renewable hydrogen from ethanol by autothermal reforming. *Science* 303 (2004) 993-997.
- [34]. F. Auprêtre, C. Descorme, D. Duprez, D. Casanave, D. Uzio. Ethanol steam reforming over Mg_xNi_{1-x}Al₂O₃ spinel oxide-supported Rh catalysts. *Journal of Catalysis* 233 (2005) 464-477.
- [35]. F. Frusteri, S. Freni, L. Spadaro, V. Chiodo, G. Bonura, S. Donato, S. Cavallaro. H₂ production for MC fuel cell by steam reforming of ethanol over

- MgO supported Pd, Rh, Ni and Co catalysts. *Catalysis Communications* 5 (2004) 611-615.
- [36]. F. Haga, T. Nakajima, K. Yamashita, S. Mishima. Effect of crystallite size on the catalysis of alumina-supported cobalt catalyst for steam reforming of ethanol. *Reaction Kinetics and Catalysis Letters* 63 (1998) 253-259.
- [37]. F. Pompeo, N.N. Nichio, O.A. Ferretti, D. Resasco. Study of Ni catalysts on different supports to obtain synthesis gas. *International Journal of Hydrogen Energy* 30 (2005) 1399-1405.
- [38]. V. Fierro, O. Akdim, C. Mirodatos. On-board hydrogen production in a hybrid electric vehicle by bio-ethanol oxidative steam reforming over Ni and noble metal based catalysts. *Green Chemistry* 5 (2003) 20-24.
- [39]. A.N. Fatsikostas, D.I. Kondarides, X.E. Verykios. Production of hydrogen for fuel cells by reformation of biomass-derived ethanol. *Catalysis Today* 75 (2002) 145-155.
- [40]. A. Erdohelyi, J. Raskó, T. Kecskés, M. Tóth, M. Dömök, K. Baán. Hydrogen formation in ethanol reforming on supported noble metal catalysts. *Catalysis Today* 116 (2006) 367-376.
- [41]. F. Besenbacher, I. Chorkendorff, B.S. Clausen, B. Hammer, A.M. Molenbroek, J.K. Nørskov, I. Stensgaard. Design of a surface alloy catalyst for steam reforming. *Science* 279 (1998) 1913-1915.
- [42]. V. Fierro, O. Akdim, H. Provendier, C. Mirodatos. Ethanol oxidative steam reforming over Ni-based catalysts. *Journal of Power Sources* 145 (2005) 659-666.
- [43]. V. Fierro, V. Klouz, O. Akdim, C. Mirodatos. Oxidative reforming of biomass derived ethanol for hydrogen production in fuel cell applications. *Catalysis Today* 75 (2002) 141-144.
- [44]. F. Mariño, M. Boveri, G. Baronetti, M. Laborde. Hydrogen production via catalytic gasification of ethanol. A mechanism proposal over copper-nickel catalysts. *International Journal of Hydrogen Energy* 29 (2004) 67-71.
- [45]. I. Alstrup, M.T. Tavares, C.A. Bernardo, O. Sørensen, J.R. Rostrup-Nielsen. Carbon formation on nickel and nickel-copper alloy catalysts. *Materials and Corrosion* 49 (1998) 367-372.
- [46]. H.S. Bengaard, J.K. Nørskov, J. Sehested, B.S. Clausen, L.P. Nielsen, A.M. Molenbroek, J.R. Rostrup-Nielsen. Steam reforming and graphite formation on Ni catalysts. *Journal of Catalysis* 209 (2002) 365-384.
- [47]. J.S. Lisboa, D.C.R.M. Santos, F.B. Passos, F.B. Noronha. Influence of the addition of promoters to steam reforming catalysts. *Catalysis Today* 101 (2005) 15-21.
- [48]. Z. Cheng, Q. Wu, J. Li, Q. Zhu. Effects of promoters and preparation procedures on reforming of methane with carbon dioxide over Ni-Al₂O₃ catalyst. *Catalysis Today* 30 (1996) 147-155.
- [49]. Z. Hou, O. Yokota, T. Tanaka, T. Yashima. Characterization of Ca-promoted Ni/ γ -Al₂O₃ catalyst for CH₄ reforming with CO₂. *Applied Catalysis A: General* 253 (2003) 381-387.

- [50]. F. Frusteri, S. Freni. Steam reforming of bio-ethanol on alkali-doped Ni/MgO catalysts: hydrogen production for MC fuel cell. *Applied Catalysis A: General* 270 (2004) 1-7.
- [51]. S. Natesakhawat, R.B. Watson, X. Wang, U.S. Ozkan. Deactivation characteristics of lanthanide-promoted sol-gel Ni/Al₂O₃ catalysts in propane steam reforming. *Journal of Catalysis* 234 (2005) 496-508.
- [52]. S. Natesakhawat, O. Oktar, U.S. Ozkan. Effect of lanthanide promotion on catalytic performance of sol-gel Ni/Al₂O₃ catalysts in steam reforming of propane. *Journal of Molecular Catalysis A: Chemical* 241 (2005) 133-146.
- [53]. S. Wang, G.Q. Lu. Role of CeO₂ in Ni-CeO₂-Al₂O₃ catalysts for carbon dioxide reforming of methane. *Applied Catalysis B: Environmental* 19 (1998) 267-277.
- [54]. Y. Ogawa, M. Toba, Y. Yoshimura. Effect of lanthanum promotion on the structural and catalytic properties of nickel-molybdenum/alumina catalysts. *Applied Catalysis A: General* 246 (2003) 213-225.
- [55]. Method of preparing metallic nanoparticles ad materials thus obtained. WO 2005/03124 A1.
- [56]. Cullity FD. *Elements of X-ray Diffraction*. London: AddisonWesley; 1978.
- [57]. Estudio Micromorfológico de la Sepiolita de Grant County (New Mexico, EEUU). Juan Morales Sánchez-Migallón, Mercedes Suárez Barrios, Emilia García Romero, Nuria Sanchez-Pastor.
- [58]. Preparation and characterization of NiO nanoparticles by anodic arc plasma method. Hongxia Qiao, Zhiqiang Wei, Hua Yang, Lin Zhu and Xiaoyan Yan.(2008).
- [59]. Characterization of Ni nanowires after annealing. Sheng Han, Hong-Ying Chen, Chiu-Chieh Chen, Ta-Nien Yuan, Han O. Shih. (2007) 1105-1108.
- [60]. Hydrogen production from methane using a reduction free nickel catalyst. Richard A. Couttenye, Marianela Hoz de Vila, Steven L. Suib.
- [61]. Ronchetti S, Turcato EA, Delmastro A, Esposito S, Ferone C, Pansini M, et al. *Mat Res Bull* 2010;45:744-50
- [62]. Homs N, Llorca J, Ramírez de la Piscina P. Low-temperature steam-reforming of ethanol over ZnO-supported Ni and Cu catalysts - The effect of nickel and copper addition to ZnO supported cobalt-based catalysts. *Catal Today* 2006;116:361.
- [63]. Da Costa-Serra JF, Guil-López R, Chica A. Co/ZnO and Ni/ZnO catalysts for hydrogen production by bioethanol steam reforming. Influence of ZnO support morphology on the catalytic properties of Co and Ni phases. *Inter J Hydrogen Energy* 2010;13:6709-6716.

