

UNIVERSITAT POLITÈCNICA DE VALÈNCIA

**DEPARTAMENTO DE QUÍMICA
INSTITUTO DE TECNOLOGÍA QUÍMICA
(UPV-CSIC)**



**INSTITUTO DE
TECNOLOGÍA
QUÍMICA**



CSIC
CONSEJO SUPERIOR DE INVESTIGACIONES CIENTÍFICAS



**UNIVERSITAT
POLITÈCNICA
DE VALÈNCIA**

Desarrollo de nuevos catalizadores de reformado de bioetanol para la producción sostenible de H₂

TESIS DOCTORAL

Presentada por:

JAVIER FRANCISCO DA COSTA SERRA

Dirigida por:

Dr. ANTONIO CHICA LARA

VALENCIA, DICIEMBRE 2015

Desarrollo de nuevos catalizadores de reformado de bioetanol para la producción sostenible de H₂



INSTITUTO DE
TECNOLOGÍA
QUÍMICA



CSIC
CONSEJO SUPERIOR DE INVESTIGACIONES CIENTÍFICAS



UNIVERSITAT
POLITÈCNICA
DE VALÈNCIA

TESIS DOCTORAL

Presentada por:

JAVIER FRANCISCO DA COSTA SERRA

Dirigida por:

Dr. ANTONIO CHICA LARA

Tribunal de evaluación:

Dra. SIBELE BERENICE CASTELLÃ PERGHER, UNIVERSIDADE FEDERAL DO RIO GRANDE DO NORTE

Dr. JUAN JOSÉ DELGADO JAÉN, UNIVERSIDAD DE CÁDIZ

Dr. RUBÉN LÓPEZ FONSECA, UNIVERSIDAD DEL PAÍS VASCO

Tribunal de defensa:

Presidente

Dra. MÁRIA ÁNGELES LARRUBIA VARGAS, UNIVERSIDAD DE MÁLAGA

Secretario

Dr. LUIS JOAQUÍN MARTÍNEZ TRIGUERO, INSTITUTO UNIVERSITARIO MIXTO DE TECNOLOGÍA QUÍMICA

Vocal

Dr. RUBÉN LÓPEZ FONSECA, UNIVERSIDAD DEL PAÍS VASCO

Agradecimientos

Quiero comenzar dando las gracias a mi director el Dr. **Antonio Chica Lara**, no solo por darme la oportunidad de realizar esta Tesis, sino también, por acompañarme en este largo y duro camino, contribuyendo a mi crecimiento personal y profesional con su experiencia. ¡Muchas Gracias Antonio!, sin ti, esta Tesis no estaría escrita.

Agradezco a mi tutor, el Dr. **Miguel Ángel Miranda Alonso**, su disponibilidad y paciencia para ayudarme en todos los trámites necesarios para presentar esta Tesis.

Mi agradecimiento a las diferentes entidades financiadoras que han permitido que este trabajo se lleve a cabo por concederme becas pre-doctorales. A la Universidad Politécnica de Valencia (UPV), el Instituto de Tecnología Química (ITQ), el Consejo Superior de Investigaciones Científicas (CSIC) y el Ministerio de Educación y Ciencia.

Necesito dar mi gratitud infinita a todo el personal del ITQ por su labor mayúscula en el campo de la catálisis y sobre todo quiero destacar el gran valor que tienen como personas por la ayuda que me han dado en la resolución de problemas, consultas, consejos, por sus enseñanzas, su comprensión, su apoyo, el compañerismo que me han mostrado, los buenos ratos que hemos pasado y siempre con una sonrisa en la cara, eso es lo que más se agradece. Sin todos ellos realizar esta Tesis hubiese sido imposible y mi vida no tan agradable. En el fondo me gustaría nombrar a todas las personas que me vienen a la cabeza, pero además de que escribiría otra Tesis con todos los nombres, me parecería injusto por las personas que olvidase. Así que gracias al grupo del Biohidrógeno por tantos momentos compartidos y por vuestro apoyo, al personal de Administración que siempre están ahí para ayudar con los tediosos trámites burocráticos, a la gente de todos los talleres por aguantarme día tras día mis insistentes peticiones y solucionarme los problemas que me han surgido, a los técnicos de caracterización que sin sus análisis y su ayuda hubiese sido más difícil realizar esta Tesis, al personal Investigador que me ha aportado su conocimiento y sus enseñanzas, a los bedeles y personal de mantenimiento del edificio por sus historias y “gracietas”, a los becarios y contratados por todo lo vivido juntos y al personal de pedidos por tantas consultas respondidas. Mención especial a todos aquellos del ITQ que nos alegramos y sufrimos con el devenir del Valencia C. F.

Gracias a la gente de deportes y el equipo de Fútbol 7 del ITQ que me han hecho *sentir* grandes emociones y *disfrutar* de muy buenos momentos a lo largo de todos estos años en lo deportivo, pero sobre todo en lo *personal*.

Mi *agradecimiento* más sentido para dos *pilares* fundamentales a lo largo de todos estos años. **Sergio** nuestra amistad *se* forjó ya como estudiantes durante la carrera y **Miguel**, aunque no sea de tanto tiempo ya es igual de sólida. Siempre apostaré por nosotros. ¡*Mil Gracias!*

Por último, mi agradecimiento más efusivo a toda mi familia, en especial a mis padres, **Marga** y **Jota**, a ellos les dedico esta Tesis. Sin su apoyo no lo habría conseguido.

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
2.2.3.1 Birnesitas.....	49
2.2.3.2 Todorokitas.....	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).....	51
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

<u>3.2 Zeolitas comerciales Y y Mordenita “mesoporizadas” promovidas con Ni y Co</u>	72
<u>3.2.1 Caracterización</u>	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
4.2.2.1 Estudio catalítico de la serie de HDL de Zn promovida con Ni	111
4.2.2.2 Estudio catalítico de la serie de HDL de Zn promovida con Co....	113
<u>4.3 Optimización de la mejor formulación de HDL de Zn encontrada en el reformado de etanol</u>	115
4.3.1 Caracterización	116
4.3.1.1 Difracción de Rayos X (DRX).....	116
4.3.1.2 Propiedades texturales	118
4.3.1.3 Temperatura Programada de Reducción (TPR)	118
4.3.2 Reformado de etanol	119
4.4 Conclusiones.....	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
5.1 Preámbulo.....	129
5.2 Caracterización.....	130
5.2.1 Difracción de Rayos X (DRX).....	130
5.2.2 Microscopia Electrónica de Barrido (SEM).....	133
5.2.3 Propiedades texturales	134
5.2.4 Microscopia Electrónica de Transmisión (TEM).....	135
5.2.5 Temperatura Programada de Reducción (TPR)	136
5.3 Reformado de etanol	137
5.3.1 OME con Ni.	137
5.3.2 OME con Co.....	138
5.4 Conclusiones	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
<u>Resumen</u>	197
<u>Abstract</u>	201
<u>Resum</u>	203

Capítulo 1.

Introducción y objetivos

1. Introducción.

1.1 El panorama energético.

Desde el descubrimiento del fuego hasta la civilización moderna, la energía ha jugado un papel fundamental en la vida de las personas. Su importancia ha llegado a tal extremo que, en la sociedad actual, la disponibilidad de energía está fuertemente ligada con el bienestar, la economía, la salud y hasta con la esperanza de vida. Hoy en día, los países más pobres muestran los consumos más bajos de energía, mientras que los países más ricos la utilizan en grandes cantidades. Sin embargo, este escenario parece que cambiará de forma drástica en el futuro, donde precisamente los países emergentes serán quienes experimenten con mayor rapidez un aumento en su consumo debido al incremento que tendrán tanto en sus poblaciones como en sus economías. Por un lado, el aumento de la población a nivel mundial (Revisión de 2012 de las Naciones Unidas sobre las estimaciones de población y proyecciones oficiales) se proyecta en casi mil millones de personas en los próximos diez años, alcanzando los 8,1 mil millones en 2025, 9,6 millones en 2050 y 10,9 millones en 2100 (Figura 1.1.1). Estos resultados se basan en la proyección de una variación media, lo que supone un descenso de la fecundidad en los países donde las familias numerosas son todavía muy habituales, así como un ligero aumento de la fecundidad en varios países con menos de dos hijos por mujer en promedio.

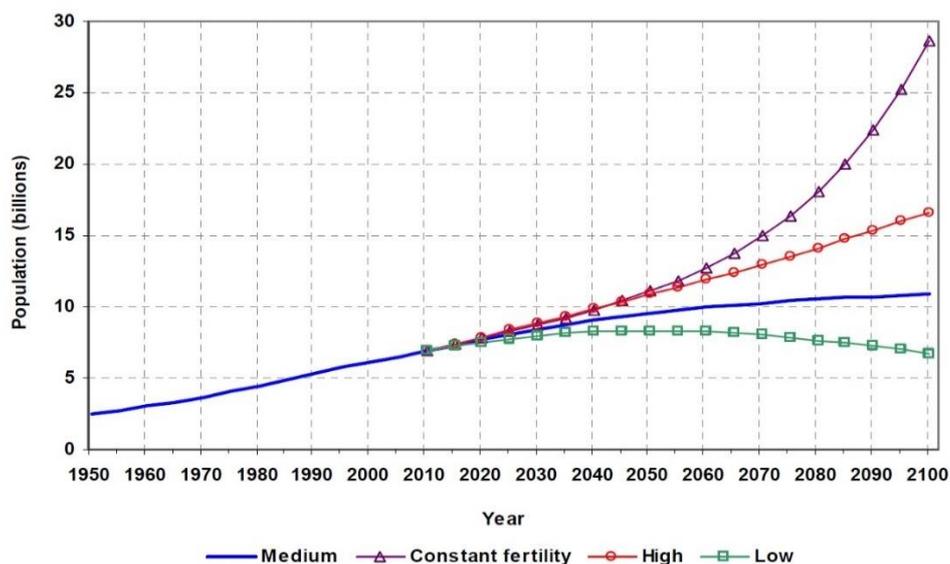


Figura 1.1.1- Población del mundo de acuerdo con diferentes proyecciones y variantes [1].

Por lo tanto, esperar un aumento de la población mundial parece más que evidente, por lo menos, es lo que ha sucedido en los últimos tiempos. Por otro lado, hay que tener en cuenta

que el consumo de energía total a nivel mundial en estos últimos 40 años también ha ido en aumento, como se puede observar en la Figura 1.1.2, obtenida de la Key World Energy Statistics de 2013 de la Agencia Internacional de la Energía.

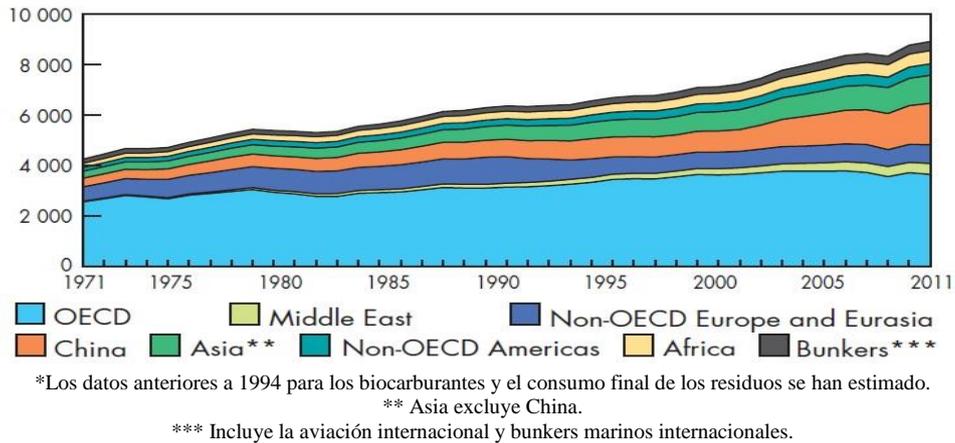


Figura 1.1.2- Consumo final total mundial* desde 1971 a 2011 por región (Mtoe) [2].

El aumento del consumo de la energía a nivel mundial tiene, además, una particularidad, como ya se ha mencionado, y sería que el consumo por parte de los países emergentes va en mayor aumento que el de los países desarrollados (Figura 1.1.3).

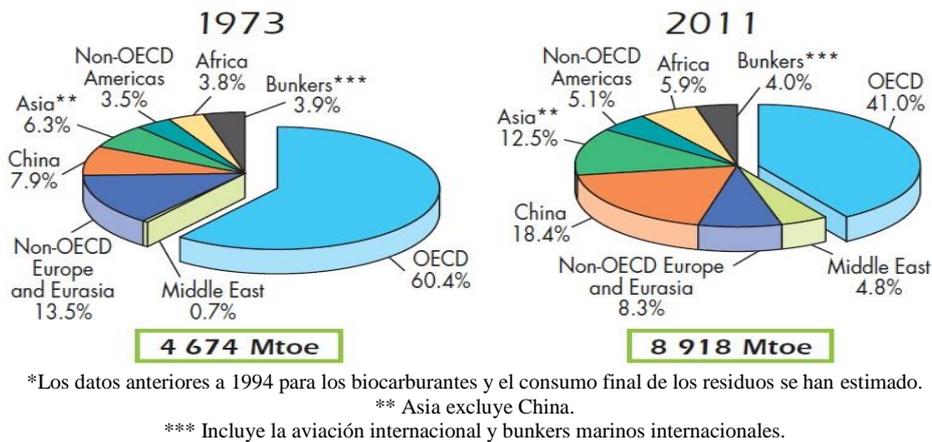


Figura 1.1.3- Cuotas regionales de consumo de energía final total* de 1973 y 2011 [2].

En este punto, solo falta fijarse en las previsiones de crecimiento económico de los distintos países (Figura 1.1.4). Como se muestra, países como la República de Corea (perteneciente

al grupo de Asia en la Figura 1.1.2 y Figura 1.1.3), China, India, Brasil y muchos países de África están entre los países que más van a aumentar su PIB en estos últimos tiempos.

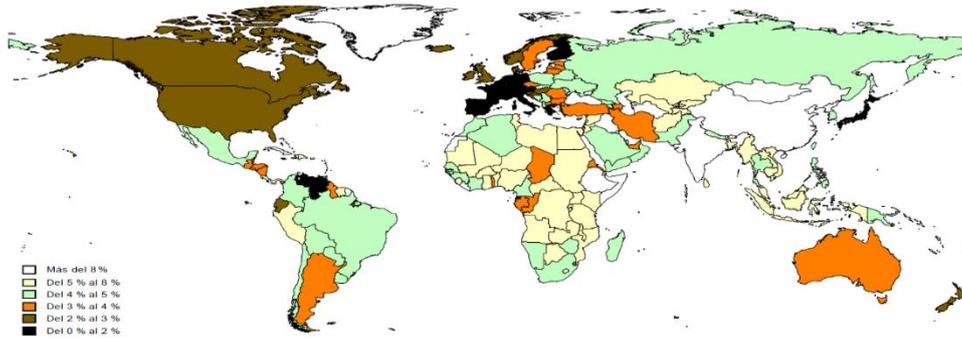


Figura 1.1.4- Tasas de crecimiento del PIB previstas para 2011-2015 [3].

El aumento del consumo energético a nivel mundial, incluyendo la particularidad del mayor aumento en los países emergentes, parece evidenciar una relación clara con el aumento de la población y el crecimiento económico. Así pues, plantear un escenario futuro sobre el consumo energético mundial, si las cosas no cambian radicalmente, nos lleva inequívocamente a esperar un incremento mundial del consumo de energía.

Una vez conocido el consumo energético es necesario prestar especial atención a las fuentes de las que se obtiene la energía que se consume. En la Figura 1.1.5 se ve claramente como la mayoría de la energía que consumimos hoy en día es de origen fósil: Petróleo, Carbón y Gas.

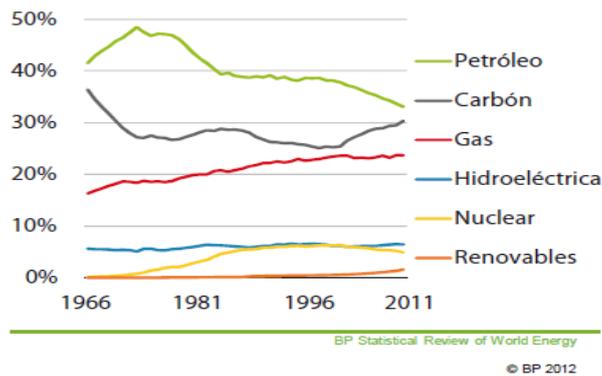


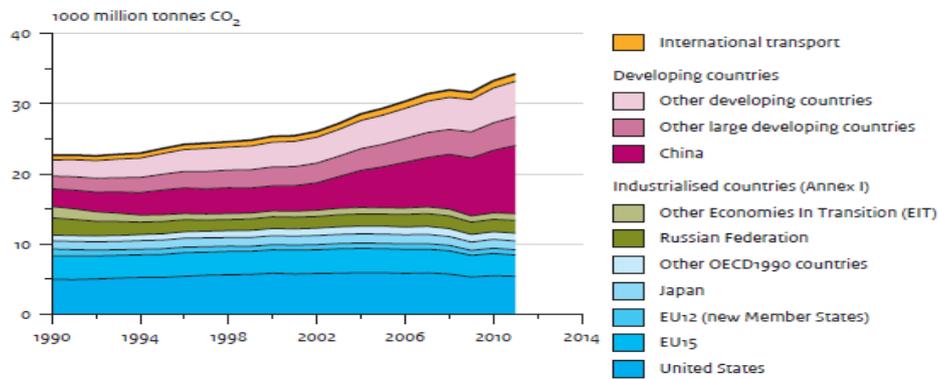
Figura 1.1.5- Cuotas de energía a nivel mundial por fuente de obtención [4].

El empleo de combustibles fósiles conlleva una problemática ambiental importante derivada de su combustión, ya que genera contaminantes que afectan a la calidad del aire, agua y suelo terrestre.

Los principales contaminantes atmosféricos se clasifican en primarios y secundarios. Los primarios son los que se emiten directamente a la atmósfera. Entre otros se pueden mencionar: los óxidos de azufre, monóxido de carbono, óxido de nitrógeno, hidrocarburos y partículas.

Los contaminantes atmosféricos secundarios están sujetos a cambios químicos, entre los que destacan los oxidantes fotoquímicos y algunos radicales de corta existencia, como el ozono. Son por tanto el resultado de la interacción de dos o más contaminantes primarios o de sus reacciones con los componentes naturales de la atmósfera. Por ejemplo: la lluvia ácida, el smog y el hollín. El smog causa graves problemas respiratorios y se forma cuando varios compuestos orgánicos y dióxido de nitrógeno interactúan con la luz del sol y el calor. El hollín se forma a partir de pequeñas partículas de nitrógeno y dióxido de azufre. Las diminutas partículas se inhalan con facilidad provocando problemas coronarios, asma y muerte prematura. La contaminación del aire también tiene efectos perjudiciales sobre las plantas y la agricultura. Del mismo modo, la contaminación de los recursos hídricos tiene una amplia gama de efectos adversos en seres humanos y en el medio ambiente.

En lo que se refiere al fenómeno del cambio climático, este se relaciona con la quema de combustibles fósiles y la acumulación de gases de efecto invernadero (CO₂), considerados como el principal factor de cambio climático. Las consecuencias perjudiciales son una reducción de la capa de ozono [5] y cambios en la temperatura media de la tierra. Las emisiones de CO₂ aumentaron un 3 % a nivel mundial en 2011 (Figura 1.1.6).



Source: EDGAR 4.2 (1970–2008); IEA, 2011; USGS, 2012; WSA, 2012; NOAA, 2012

Figura 1.1.6- Emisiones globales de CO₂ por región [6].

Como dato preocupante se sabe que por primera vez en mayo de 2013 se detectó en la atmósfera una concentración de CO₂ de más de 400 ppm como media en un día [7], lo que nos lleva a niveles de hace 3 millones de años, época en la cual el Polo Ártico no era glacial [8].

El empleo de combustibles fósiles no solo lleva asociado problemas medio ambientales, también genera problemas geopolíticos y de suministro. En la Figura 1.1.7 se muestran los principales países productores de energía a nivel mundial según la Agencia Internacional de la Energía. Considerando que la mayor parte de la energía empleada a nivel mundial proviene de combustibles fósiles, es prácticamente lo mismo hablar de energía que de combustibles fósiles. Como se puede ver, Europa no se encuentra entre las regiones que más energía producen, hallándose muy lejos de países como E.E.U.U., China o Rusia.

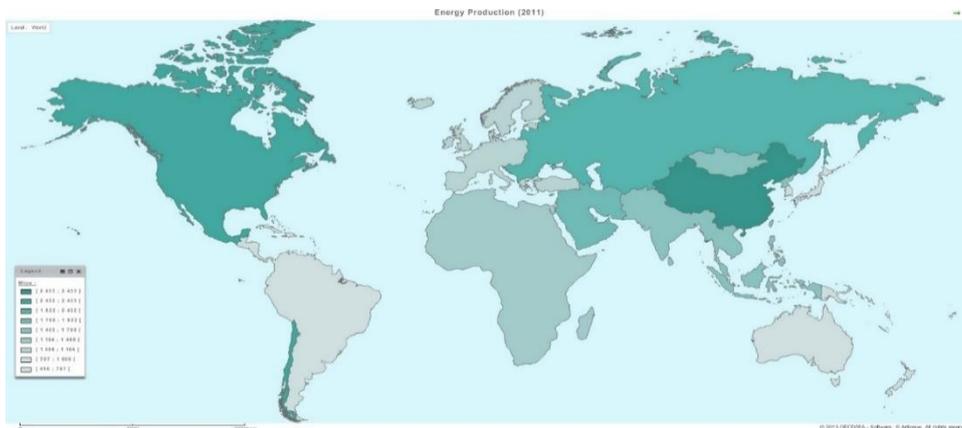


Figura 1.1.7- Producción de energía a nivel mundial.

Esta situación es mucho más acusada en el caso de España (Figura 1.1.8).



Figura 1.1.8- Producción de energía a nivel europeo.

Junto a la producción de energía, la importación neta de energía resulta clave para evaluar la dependencia energética que presentan las distintas regiones del planeta. Según datos de la Agencia Internacional de la Energía (Figura 1.1.9), Europa es la región con mayores

importaciones netas de energía, lo que implica una fuerte dependencia energética, con las consecuencias a nivel económico, político y social que ello conlleva. El caso particular de China llama bastante la atención porque siendo uno de los principales productores a nivel mundial se encuentra entre los que más energía importa. Este es un ejemplo claro de como la importación neta de energía puede ser un índice más adecuado para la evaluación de la dependencia energética de un país.

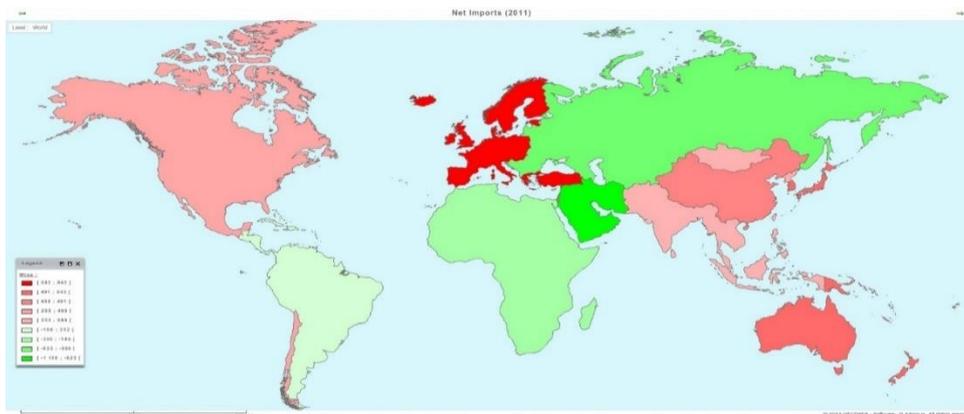


Figura 1.1.9- Importaciones netas de energía a nivel mundial.

En el caso concreto de España, se observa una gran dependencia a nivel energético dentro de Europa, todo lo contrario del caso de Noruega y Dinamarca, claras excepciones en la región europea (Figura 1.1.10).

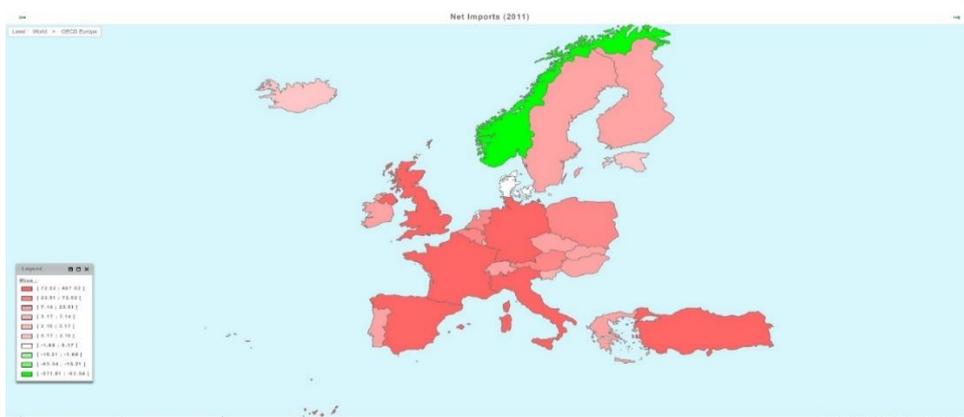


Figura 1.1.10- Importaciones netas de energía a nivel europeo.

Hasta el momento se ha llevado a cabo un breve análisis sobre la situación energética actual y los problemas que se derivan de la misma, pero es necesario profundizar en cual puede ser el escenario futuro que se puede presentar si en dicho sistema persisten las mismas

tendencias energéticas. A pesar de la incertidumbre actual respecto de la evolución de la economía mundial y su recuperación en el futuro, la demanda energética mundial sigue creciendo a un ritmo considerable: un 5 % en el año 2010. En los escenarios elaborados por la Agencia Internacional de la Energía para el año 2035, la demanda energética mundial aumentaría un tercio, básicamente en países que no pertenecen a la OCDE.

Según estos escenarios, los combustibles fósiles continuarán teniendo un papel preponderante, aunque se prevé que su participación global disminuya ligeramente del 81 % de la energía primaria mundial en 2010 al 75 % en 2035. Esta demanda se concentrará más, si cabe, en el sector del transporte, a pesar de los grandes esfuerzos en la mejora de la eficiencia energética realizados por los países desarrollados. Si en el futuro no se introducen en el mercado del transporte nuevos vehículos que puedan reducir la dependencia de este sector de los productos petrolíferos, esta demanda cautiva será poco sensible a las fluctuaciones del precio del petróleo en el futuro, con lo que la demanda de petróleo en 2035 puede aumentar desde los 87 millones de barriles diarios del año 2010 hasta los 99 millones de barriles diarios en 2035, según la Agencia Internacional de la Energía [9]. Teniendo en cuenta que se prevé que la producción de petróleo convencional en el futuro se mantenga en los niveles actuales para ir descendiendo posteriormente hasta los 68 millones de barriles diarios en 2035, buena parte de la demanda deberá cubrirse con fuentes alternativas al petróleo, como el gas natural y con fuentes no convencionales de petróleo.

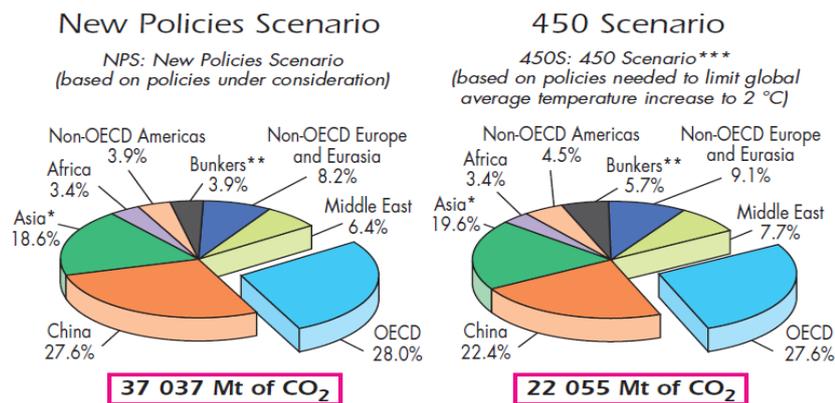
Tener que recurrir a estas fuentes más costosas de petróleo implicará una subida del precio del crudo en el futuro, que la Agencia Internacional de la Energía evalúa en 120 USD/barril en el año 2035 y que, según el estudio prospectivo elaborado en el marco de la realización del PER 2011-2020 (Plan de energías renovables 2011-2020, del Instituto para la Diversificación y Ahorro de la Energía, del Ministerio de Industria, Energía y Turismo del Gobierno de España [9]), se situaría en unos 110 USD/barril en el año 2020, manteniéndose, probablemente, una elevada volatilidad de los precios del petróleo en el futuro.

Contrariamente a lo que se prevé que ocurra en el sector del petróleo, el sector del gas natural ofrece unas perspectivas más positivas. Se está produciendo un aumento de la participación de este combustible en el consumo energético mundial y la entrada en el mercado del denominado gas no convencional, según la AIE, podría representar un 20 % de la producción mundial de gas natural en 2035. No obstante, la proyección de esta situación global a la realidad española desvela algunas realidades distintas. Los principales suministros de gas a largo plazo de las empresas españolas están indexados a los precios del petróleo con lo que la prospectiva de precios del gas en España puede seguir una tendencia distinta.

El estudio antes mencionado estima que el precio del gas natural en España va a experimentar un aumento en el período de aplicación del plan, que le llevaría de los 24 €/MWh en 2011 hasta los 27 €/MWh en el año 2020.

En lo que se refiere a las emisiones de CO₂, según la AIE, se contemplan dos posibles escenarios para 2035 (Figura 1.1.11). En el primero, las emisiones se reducen para limitar

el aumento de la temperatura media global en 2 °C. En el segundo, las emisiones de CO₂ aumentan con respecto a las de hoy en día (31342 Mt en 2011) hasta una cifra de 37037 Mt, siempre y cuando las tendencias actuales se mantengan. El primero supone un esfuerzo enorme para todas las naciones del mundo y debería ser el verdadero objetivo para evitar las posibles catástrofes medio ambientales del cambio climático. Pero siendo realistas, estamos más cerca del segundo escenario, teniendo en cuenta el fallido protocolo inicial de Kioto sobre el cambio climático y que en la decimoctava Conferencia de las Partes (COP18) se ratificó un segundo periodo del protocolo de Kioto (desde 01-01-2013 hasta 31-12-2020), donde se denotó un débil compromiso de los países industrializados como Estados Unidos, Rusia, Japón y Canadá, que decidieron no respaldarlo [10]. Dejando el escepticismo a un lado por todo lo acontecido hasta ahora, es posible albergar un rayo de esperanza para que el escenario donde se evite el aumento de la temperatura media global en 2 °C en este siglo se lleve a cabo. Hay que destacar que en la vigesimoprimera Conferencia de las Partes (COP21) de París del 12 de diciembre de 2015, 195 naciones alcanzaron un acuerdo histórico para combatir el cambio climático e impulsar medidas e inversiones para un futuro bajo en emisiones de carbono, resiliente y sostenible [11].



* Asia excluye China.

** Incluye la aviación internacional y bunkers marinos internacionales.

*** Sobre la base de un marco de política climática después de 2012 creíble para estabilizar la concentración a largo plazo de los gases de efecto invernadero a 450 ppm de equivalente de CO₂. Las emisiones de CO₂ proceden solo de la combustión de combustible para ambos escenarios.

Figura 1.1.11- Emisiones de CO₂ por región en 2035 [2].

Otro factor importante a tener en cuenta es que los combustibles fósiles son finitos, como se muestra en la Figura 1.1.12. Por lo tanto, el suministro futuro cuando empiece a escasear se verá comprometido, haciéndose necesaria la búsqueda de nuevas alternativas.

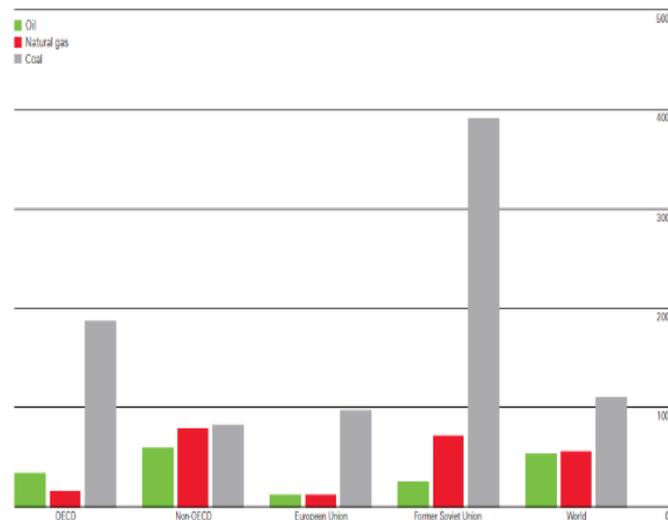


Figura 1.1.12- Relación de reservas y producción (R/P) de combustibles fósiles a finales de 2012. (Años) [12].

Teniendo en cuenta todo lo dicho sobre los principales problemas de nuestro sistema energético actual, resulta evidente la necesidad de buscar soluciones que permitan asegurar el suministro energético actual sin comprometer el del futuro. A corto plazo, la solución de cambiar radicalmente de modelo socio económico a nivel mundial, donde hoy en día prima el “mercado económico” y el “crecimiento infinito”, por una sociedad donde primase el “gasto energético”, solo siendo soslayado por la necesidad de proteger el medio ambiente, no parece realista. Mientras tanto, la humanidad continúa buscando el “Santo Grial de la Energía”, esa esperada solución definitiva que permitiría mantener en gran medida nuestro sistema energético y económico, que para algunos sería la fusión nuclear. La cuestión es que se estima que aún faltan alrededor de 40 años para poder disfrutar de la fusión nuclear, suponiendo que se llegasen a superar todos los problemas y desafíos que representa su implantación. Por lo tanto, es necesario buscar otras soluciones más inmediatas que permitan mejorar las perspectivas inciertas que se ciernen sobre el sector energético actual. Una de estas soluciones podría ser el empleo de Hidrógeno como vector energético que, por las razones que a continuación se enumeran, podría dar solución a los cuatro problemas más importantes de nuestro sistema energético actual anteriormente comentados: 1) agotamiento de los combustibles fósiles, 2) contaminación atmosférica, 3) producción sostenible y distribuida y 4) fluctuación de los precios.

1.2 El hidrógeno como vector energético.

El hidrógeno es el elemento más abundante del universo y presenta importantes ventajas: I) no produce emisiones de CO₂, II) alta densidad energética másica (E/m), III) baja energía de activación, IV) extremadamente volátil, V) no es tóxico, VI) alto límite inferior de

inflamabilidad y detonación, VII) alta temperatura de combustión espontánea, VIII) es muy seguro en espacios abiertos y IX) durante su combustión solo se produce agua.

El hidrógeno se puede emplear como combustible en los motores de vehículos y hornos, siendo estos adaptados con muy pocos cambios sobre la tecnología convencional. Quemar hidrógeno produce mucha menos polución que el empleo de combustibles fósiles. Una manera más eficiente de usar el hidrógeno es a través de pilas de combustible. En una pila de combustible, los reactivos (hidrógeno y oxígeno del aire) alimentan a los correspondientes electrodos separados por un electrolito. Se establece una diferencia de potencial que mantiene un flujo de electrones, esto es, una corriente eléctrica, que puede efectuar trabajo útil. El producto de la reacción es agua, producto no contaminante. En la pila se genera también calor debido al cambio entrópico asociado a la reacción, por lo cual la eficiencia del proceso es más elevada que en un motor de explosión. Estas características determinan que las pilas de combustible sean útiles también como sistemas de cogeneración de electricidad y calor.

Existen una gran variedad de pilas de combustible que se pueden clasificar en función del tipo de electrolito utilizado y de la temperatura de operación. Según estas características se pueden clasificar en: PEMFC, AFC, PAFC, MCFC, SOFC y DMFC (ver Tabla 1.2.1).

Tabla 1.2.1- Variedad de pilas de combustible en función del tipo de electrolito utilizado y de la temperatura de operación [13].

	PEMFC	AFC	PAFC	MCFC	SOFC	DMFC
Electrolito	Membrana de Polímero Sólido	Solución Alcalina	Ácido Fosfórico	Carbonatos Fundidos	Óxido Sólido	Membrana de Polímero Sólido
Temperatura Trabajo (°C)	60 – 80	100 – 120	200 – 250	600 – 700	800 – 1000	50 -120
Combustible	Hidrógeno	Hidrógeno	Hidrógeno Gas Natural	Gas Natural	Gas Natural	Metanol
Ventajas	Baja Tª Arranque rápido Baja corrosión y mantenimiento	Mayor eficiencia Reacción catódica más rápida	Acepta H2 con 1% de CO	Reformado interno Cogeneración	Reformado interno Cogeneración	No necesita reformador de combustible
Aplicaciones	Transporte Portátiles Residencial	Espaciales	Generación eléctrica distribuida Automoción	Generación eléctrica	Generación eléctrica	Portátiles

Las pilas de combustible comprenden una amplia variedad de aplicaciones: desde dispositivos portátiles y vehículos, hasta sistemas estacionarios de generación de calor y energía para empresas, hospitales, zonas residenciales, etc. Además, son muy útiles como fuentes de energía en lugares remotos como, por ejemplo, estaciones meteorológicas alejadas, localizaciones rurales y en ciertos usos militares.

Sin embargo, la implantación del hidrógeno como alternativa energética presenta importantes barreras que hoy en día todavía no han sido superadas. Por el momento, un vehículo basado en pila de combustible no está disponible en masa. No obstante, compañías automovilísticas como Toyota, con su Toyota Mirai, disponen ya del primer vehículo de hidrógeno producido en serie del cual esperan vender más de 5.000 unidades desde el 2015 hasta 2017 [14, 15]. Hyundai, que también disputa tener el primer vehículo de hidrógeno producido en serie, oferta de manera limitada su Hyundai Tucson Fuel Cell en modalidad de alquiler desde 2014 para el público en general en California [16]. Este vehículo de Hyundai se ha puesto a la venta en Europa y pronto estará en España [17]. Mercedes-Benz en septiembre de 2017 presentará el Mercedes GLC F-Cell, vehículo propulsado con una pila de combustible que saldrá al mercado en 2018 [17]. Kia Motors ha anunciado su plan a medio y largo plazo para el desarrollo de una nueva gama de vehículos ecológicos e instalaciones de producción de hidrógeno para 2020, en el que destinará una inversión de más de 9.000 millones de euros, necesaria para responder a los esfuerzos por reducir sus emisiones de CO₂. Kia espera tener vehículos con una amplia gama de nuevos sistemas de propulsión, desde híbridos e híbridos “enchufables”, hasta vehículos eléctricos con batería o pila de combustible [17]. Audi cuenta con su vehículo prototipo en fase de desarrollo, el A7 Sportback h-tron quattro. Se trata de un modelo Fuel Cell que combina una pila de combustible de hidrógeno con una batería híbrida y dos motores eléctricos que impulsan a las cuatro ruedas [17]. Honda apuesta por su Clarity Fuel Cell, una berlina con un motor eléctrico que genera la electricidad a partir de hidrógeno almacenado en un depósito a presión [17]. BMW con su híbrido BMW i5, cuya columna vertebral residirá en una pila de combustible [17]. Lexus con su Lexus LF-FC Concept propone el uso de pilas de combustible combinadas con soluciones mecánicas originales, en las que se incluyen la utilización de dos motores en el eje delantero y uno en el trasero, dotando a este modelo de una tracción total [17]. Sin duda, este tipo de noticias hacen que esté más cerca el momento en el cual el vehículo de pila de combustible se encuentre al alcance del ciudadano de a pie. Aunque se ha conseguido rebajar de una manera espectacular los precios de producción, el precio de los vehículos de pilas de combustible sigue siendo elevado en comparación con los convencionales de combustión interna de hidrocarburos. En este sentido, el Pt de las pilas de combustible es el principal causante de los elevados precios de estas, lo que repercute en el precio final del vehículo. Además, el Pt no es un elemento muy abundante en la Tierra en comparación con otros, y su empleo en las pilas de combustible obliga a tener corrientes muy puras de hidrógeno para evitar su envenenamiento con impurezas tales como CO. Pero estos inconvenientes hoy en día están en estudio y ya existen publicaciones [18-21] donde se propone con más o menos éxito el empleo de otros elementos, consiguiendo así una reducción considerable en el precio y una mayor estabilidad ante el fenómeno de envenenamiento.

El hidrógeno presenta otras desventajas como son su baja densidad energética volumétrica (E/V) y baja temperatura de licuefacción, lo que significa que se necesita utilizar depósitos presurizados a elevada presión para su almacenamiento. Estos sistemas son más caros y tecnológicamente más complejos que los convencionales. Por estos motivos, el despliegue de la infraestructura de distribución de hidrógeno como combustible es otro reto. No obstante, hoy en día existe un claro impulso de las infraestructuras para el suministro de hidrógeno, que no hace más que crecer año tras año (Figura 1.2.1). Como ejemplo cercano

a nuestra situación geográfica, la empresa Abengoa publica el 24 de junio de 2015 que ha finalizado la construcción de su segunda estación de hidrógeno en Sevilla (España) [22].



Figura 1.2.1- Estaciones de servicio de hidrógeno a lo largo del mundo [23].

Sin embargo, y a pesar de todos estos retos que parecen que se van superando, aún falta considerar el principal inconveniente que presenta el hidrógeno. El hidrógeno no es una fuente de energía, ya que no se encuentra libre en la naturaleza. Por lo tanto, para tenerlo disponible ha de ser producido a partir de otras fuentes de energía. Esta es la razón por la cual se le denomina vector energético. Actualmente, el 96 % de la producción mundial de hidrógeno se obtiene a partir de materias primas fósiles. En concreto, más del 75 % de esta producción se obtiene mediante el reformado de gas natural con vapor de agua [24], fuente de energía de origen fósil que lleva asociados todos los problemas anteriormente citados relativos al empleo de fuentes de energía de carácter no renovable. El reformado de gas natural con vapor de agua incluye diferentes reacciones como las que se muestran a continuación:



Tras el reformado se obtiene una corriente de gas compuesta por hidrógeno, monóxido de carbono (productos principales), dióxido de carbono, vapor de agua añadido en exceso y otros productos formados en reacciones secundarias. La proporción entre los distintos componentes depende tanto de las materias primas empleadas como del proceso de obtención. Es necesario eliminar los componentes restantes hasta conseguir un hidrógeno

de la suficiente pureza para que pueda ser usado en las pilas de combustible, especialmente las de baja temperatura, que requieren hidrógeno con una pureza del 99,999 %.

Un proceso alternativo que actualmente se está investigando con mayor intensidad es la electrólisis del agua. En la actualidad, el 4 % de la producción mundial de hidrógeno se produce por este proceso. En un futuro se prevé un aumento importante de esta vía, ya que actualmente se pretende que el hidrógeno sustituya a los combustibles fósiles como fuente de energía. Por tanto, es lógico intentar desligar completamente el hidrógeno de dicho tipo de materias primas. Un factor a considerar son los recientes desarrollos para aplicar energías baratas a la electrólisis del agua, como la energía fotovoltaica o la eólica.

Lo ideal es obtener hidrógeno a partir de fuentes de energías renovables. Se denomina energía renovable a la energía que se obtiene de fuentes naturales virtualmente inagotables, ya sea por la inmensa cantidad de energía que contienen o porque son capaces de regenerarse por medios naturales. Entre ellas, la biomasa resulta una fuente energética renovable de gran interés, ya que se puede utilizar directamente como combustible (madera u otra materia vegetal sólida) o transformada en productos de interés como bioetanol, biogás (mediante procesos de fermentación) o en biodiésel (mediante reacciones de transesterificación).

La biomasa tiene orígenes muy variados: agrícola, ganadero, forestal, industrial, municipal, etc. Esta variedad en cuanto a su origen le confiere una gran accesibilidad, lo que desde el punto de vista del suministro energético resulta muy importante.

En el caso concreto de España, y según la Unión por la Biomasa [25], en los montes españoles crecen cada año 46 millones de m³ de madera/biomasa, de los que únicamente se aprovechan 14 millones. Por lo tanto, todos los años se van acumulando en los montes 32 millones de m³ de madera/biomasa al no existir una actividad socioeconómica que lleve a cabo su aprovechamiento. De los 32 millones de m³ que se quedan en el monte todos los años, al menos 18 millones de toneladas de biomasa forestal podrían ser extraídas para utilizarlas con fines energéticos, pero no se hace. Por ello, el territorio rural-forestal se va despoblando y empobreciendo progresivamente, obviando esta ventajosa actividad económica a la que podría estar estrechamente vinculado. La acumulación desmesurada de biomasa en nuestros montes, con gran densidad y sin suficientes cortafuegos ni pistas forestales, favorece la propagación inmediata del fuego generando incendios muy difíciles de extinguir y afectando a menudo a miles de hectáreas y de familias. De este modo se podría buscar una solución a los incendios forestales fomentando una actividad económica basada en la utilización energética de esta biomasa, con la consiguiente protección de los montes españoles, que evitaría el gasto considerable que se deriva de la extinción de dichos incendios.

Así, el empleo de biomasa con fines energéticos supondría una alternativa interesante, especialmente si dicho uso energético se relaciona con la producción de hidrógeno. En la Figura 1.2.2 se muestra de manera general las distintas posibilidades para obtener hidrógeno, según las distintas fuentes de energía y procesos implicados. Como se puede ver, la idea de obtener hidrógeno de la biomasa a partir de sus derivados, como el bioetanol, supondría una opción muy atractiva para un futuro energético basado en el hidrógeno como

vector energético. Por lo tanto, el reformado de bioetanol se podría considerar un proceso adecuado para producir hidrógeno de manera sostenible y medioambientalmente amigable.

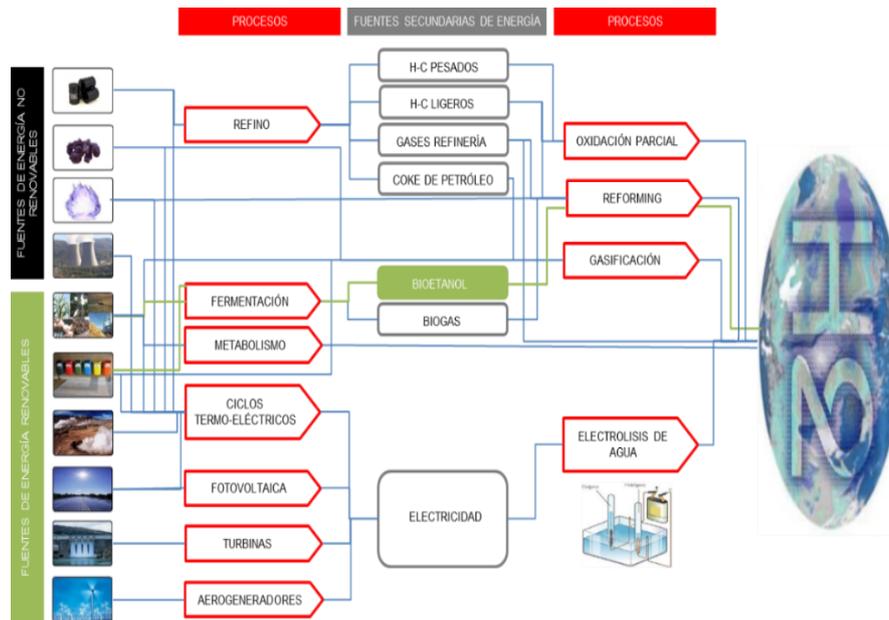


Figura 1.2.2- Diferentes vías de producción de Hidrógeno.

1.3 Reformado de bioetanol.

A partir de la biomasa podemos obtener diversos compuestos, entre ellos el bioetanol. Comparado con otros derivados de la biomasa presenta las ventajas de ser fácil de transportar, almacenar y no es tóxico. Además, su empleo para la obtención de hidrógeno mediante su reformado presentaría la ventaja de poder trabajar con bioetanol crudo, directo de fermentación, el cual contiene una elevada cantidad de agua (80 % peso), que como se verá, resulta beneficiosa para el reformado. Utilizando este bioetanol crudo se evitarían las caras etapas de destilación que la producción de bioetanol por procesos de fermentación lleva asociadas [26]. El principal inconveniente estaría relacionado con la presencia de diferentes impurezas en el bioetanol crudo que podrían afectar negativamente al catalizador de reformado.

El bioetanol se puede obtener a partir de la fermentación de la caña de azúcar, granos de maíz y otros materiales ricos en almidón, considerándose este tipo de bioetanol como bioetanol de primera generación. En cuanto al bioetanol de segunda generación se obtiene a partir de biomasa lignocelulósica. La producción de bioetanol a partir de lignocelulosa favorece la posibilidad de utilizar biomasa diversa y de bajo costo, tales como los desechos agrícolas y residuos forestales, evitándose el conflicto que supone la obtención de bioetanol

de primera generación, por estar implicados productos de la cadena alimenticia humana [27].

La producción de hidrógeno a partir de bioetanol se puede llevar a cabo siguiendo tres tipos de procesos:

•Reformado de etanol con vapor de agua:

Este proceso es el más ampliamente utilizado para la producción de hidrógeno debido a su eficiencia y coste económico [28]. El reformado de etanol mediante vapor de agua se basa en el principio de que el contenido en hidrógeno de los combustibles se descompone ante la presencia del vapor con ayuda de un catalizador. En el caso del etanol la reacción global es:



Una gran ventaja del reformado mediante vapor es que el hidrógeno presente en el agua será desprendido durante la reacción, con lo que contribuirá a la producción total de hidrógeno. Puesto que la reacción de reformado de etanol con vapor de agua es endotérmica, es necesario aportar energía desde una fuente externa para que el proceso tenga lugar. No obstante, desde el punto de vista aplicado, una parte importante de esta energía se podría recuperar e introducir de nuevo en el proceso. En la práctica, la cantidad de energía térmica que podremos recuperar nos determinará la eficacia térmica del reformador, que puede llegar hasta el 85 %. Es esta alta eficacia térmica la principal característica de un buen reactor reformador con vapor.

•Oxidación parcial:

La oxidación parcial de etanol es una reacción exotérmica que no requiere suministro de calor. La manera más sencilla de llevar a cabo la oxidación es mediante el suministro de oxígeno (aire) junto con el etanol sobre un catalizador adecuado. Los productos de reacción son H₂, CO y CO₂ dependiendo de la relación molar de oxígeno utilizada.



La oxidación parcial de etanol tiene un bajo rendimiento en la producción de hidrógeno, además, suele generar zonas calientes dentro del reactor que disminuyen la eficiencia total. En este proceso, la temperatura de operación puede alcanzar los 1573-1773 K, lo que hace que la puesta en práctica de este tipo de proceso sea compleja [28].

•Reformado autotérmico:

El reformado autotérmico es una combinación de los dos procesos anteriores, en el cual se intenta paliar las desventajas que ambos procesos presentan por separado. En este proceso se introduce una pequeña cantidad de oxígeno, con el propósito de utilizar el calor generado por la oxidación parcial del etanol para promover su reacción de reformado. La reacción global se representa:



El oxígeno suministrado disminuye la entalpía total del sistema, con lo cual la necesidad de aportar calor desde una fuente externa disminuye drásticamente. Sin embargo, este proceso conlleva una disminución en el rendimiento a H₂.

En la actualidad, esta técnica no se utiliza industrialmente porque se encuentra en una etapa de investigación y desarrollo [28].

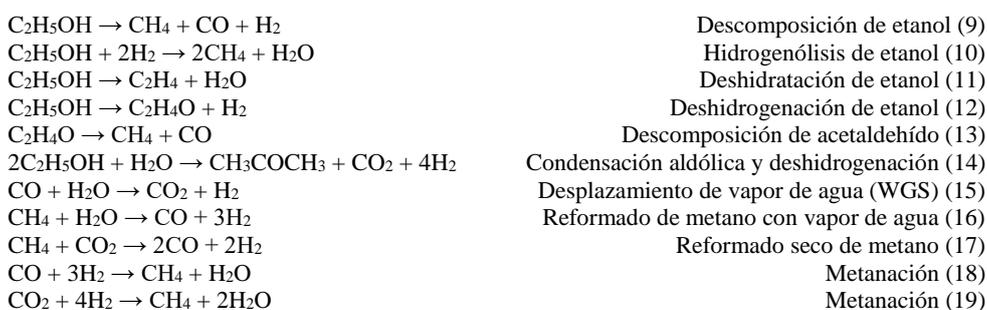
En los tres procesos aquí descritos, el reformado de etanol con vapor de agua parece ser el más interesante debido a la madurez de su tecnología y alto rendimiento a hidrógeno que presenta. No obstante, las tecnologías catalíticas utilizadas en este proceso para la transformación eficiente de bioetanol están todavía bajo desarrollo, especialmente en lo que se refiere a su aplicación industrial. Por lo tanto, se han de realizar esfuerzos adicionales de I+D+I en el desarrollo de nuevos materiales catalíticos que permitan su correcto escalado y exitosa implantación a nivel industrial.

1.3.1 Reacción de reformado de etanol con vapor de agua.

La reacción de reformado es una reacción endotérmica que trabaja a presión atmosférica. Esta se representa en la ecuación (8).



Sin embargo, pueden ocurrir varias reacciones en la producción de hidrógeno cuando una mezcla de etanol-agua está en contacto con un catalizador a altas temperaturas, generando una serie de complejas reacciones simultáneas. A continuación, se muestran las posibles reacciones [29-32] que, dependiendo del catalizador y las condiciones de reacción utilizadas, se verán más o menos favorecidas para que ocurran.



La importancia relativa de cada una de estas reacciones secundarias depende de las condiciones de reacción seleccionadas (p.e. composición de la alimentación, temperatura de reacción, tiempo de contacto, etc.) y de la naturaleza del catalizador utilizado.

1.3.1.1 Efecto de las condiciones de reacción y la elección del catalizador.

La temperatura de reacción afecta significativamente tanto a la actividad catalítica como a la distribución de productos obtenidos [33-48]. El cálculo termodinámico de la

composición en el equilibrio de esta reacción revela que el H₂, CO, CO₂ y CH₄ son los principales productos [49-60]. A medida que se eleva la temperatura, las concentraciones de CH₄ y CO₂ van disminuyendo, mientras que las de H₂ y CO aumentan. A temperaturas por encima de 500 °C, el CO aumenta drásticamente debido a que termodinámicamente se ve favorecida la reacción de desplazamiento con vapor de agua del CO (WGS). Al aumentar la relación agua/etanol, los perfiles de concentración del H₂ y CH₄ se desplazan a temperaturas menores, mientras que los de CO y CO₂ aumentan a partir de los 500 °C (ver Figura 1.3.1).

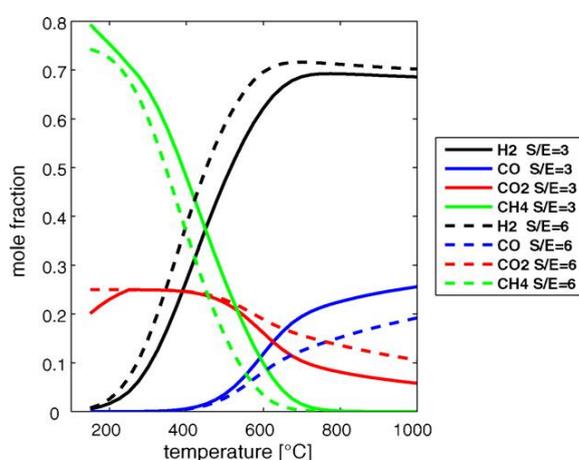


Figura 1.3.1- Distribución de productos en la reacción de reformado de etanol con vapor de agua en función de la temperatura, a diferentes relaciones agua/etanol y 1 atm de presión [60].

En la reacción de reformado a bajas temperaturas, además se generan productos secundarios oxigenados (acetaldehído y acetona) e hidrocarburos (etileno) [33-48]. En estas condiciones, la reacción de reformado parece estar controlada cinéticamente [60]. En realidad, la deshidrogenación y la deshidratación de etanol son reacciones más rápidas que la reacción de reformado, por lo tanto, el acetaldehído y el etileno pueden estar presentes en los productos de reacción en concentraciones significativas. El aumento de la temperatura de reacción conduce a un aumento en la conversión de etanol. Esto va acompañado por una disminución concomitante en las selectividades de acetaldehído, acetona y etileno, con el correspondiente aumento de las selectividades de H₂, CO, CO₂ y CH₄. A temperaturas más altas, el acetaldehído, la acetona y el etileno ya no se detectan, y la formación de H₂ y CO se ve favorecida termodinámicamente. El rango de temperaturas donde se observan cambios en la actividad catalítica y en las selectividades de los productos depende de la naturaleza del catalizador y de las condiciones de reacción utilizadas.

En la literatura se ha estudiado ampliamente la influencia de la relación molar de H₂O/etanol en el rendimiento de la reacción de reformado para diferentes catalizadores [36, 38, 41, 42, 46, 56-64]. El reformado de etanol se ha llevado a cabo utilizando las relaciones molares H₂O/etanol en el intervalo de 1,0 hasta 15,0. En general, un aumento de la relación

molar de H₂O/etanol favorece la conversión y lleva asociado un incremento de la producción de H₂ y CO₂, con una disminución de CO. Esto indica que la adición de agua promueve la reacción de reformado y/o la reacción de desplazamiento (WGS). Además, los datos indican que el aumento de la relación molar de H₂O/etanol también disminuye la formación de subproductos no deseados, tales como etileno y acetaldehído. La adición de agua desplaza el equilibrio de la reacción de deshidratación y favorece la reacción de descomposición del acetaldehído. Sin embargo, hay que tener en cuenta que la adición de grandes cantidades de agua implica un mayor costo operativo por la vaporización de la misma.

Respecto al tiempo de contacto se puede decir que bajos tiempos de contacto disminuyen la conversión de etanol, así como las selectividades a H₂ y CO. Por otro lado, cuando el tiempo de contacto disminuye, la producción de subproductos no deseados aumenta (acetaldehído, etileno). Según la bibliografía, las reacciones de reformado de etileno y acetaldehído no se producen a tiempos de contacto bajos. Esto implica que el acetaldehído podría ser un intermedio muy importante en la reacción del reformado de etanol [34, 36, 40, 42, 43, 65].

En cuanto a la naturaleza del catalizador y del soporte catalítico, se sabe que afecta significativamente a la distribución de productos obtenidos en la reacción de reformado. Multitud de catalizadores han sido estudiados en esta reacción, como son los óxidos metálicos, óxidos metálicos mixtos, metales básicos soportados y metales nobles soportados. Sin embargo, sólo unos pocos artículos comparan el rendimiento de los catalizadores que contienen diferentes metales dispersos en los mismos soportes [40, 66-69]. Liguras y col. [40] investigaron la reacción de reformado de etanol a temperaturas elevadas (923-1073 K) empleando los metales de Pd, Pt, Rh y Ru sobre Al₂O₃. En este trabajo se muestra como el Rh es significativamente más selectivo a H₂ y CO, además de observarse el siguiente orden en la selectividad a H₂ de los metales empleados: Rh»Pt>Ru≈Pd. Por otro lado, la selectividad a acetaldehído sigue el orden inverso, estos resultados se atribuyen a la elevada capacidad de reformar del Rh. Basagiannis y col. [68], también estudiaron catalizadores con metales nobles, como Pt, Pd, Rh y Ru soportados sobre Al₂O₃, pero esta vez a bajas temperaturas (573-723 K). En estas condiciones, los principales productos que se obtuvieron fueron H₂, CO, CO₂, CH₄, acetaldehído y etileno. Estos productos se atribuyeron a la deshidrogenación de etanol a acetaldehído, reacciones de descomposición de etanol y/o acetaldehído, deshidratación de etanol a etileno y WGS. Mientras el Rh muestra la selectividad a H₂ más elevada, el Ru favorece la formación de acetaldehído. La selectividad a CH₄ siguió el siguiente orden: Pd≈Pt>Rh»Ru.

Auprêtre y col. [66] estudiaron el efecto de la naturaleza del metal en la reacción de reformado de etanol, comparando metales nobles como Rh, Pt, Pd y Ru con bajas cargas, frente a metales no nobles como Ni, Cu, Zn y Fe con altas cargas, depositados sobre Al₂O₃. Los catalizadores basados en Rh y Ni mostraron la selectividad más alta a H₂ y CO₂. Frusteri y col. [67], también realizaron un estudio similar donde emplearon catalizadores con metales nobles (Rh y Pd) y no nobles (Co y Ni), pero esta vez sobre MgO. En esta ocasión, también se empleó un porcentaje en peso mayor para el caso de los metales no nobles. Los catalizadores basados en Rh, Ni y Co exhibieron distribuciones de productos

similares que se caracterizaron principalmente por la presencia de H₂, CO₂ y CO. El catalizador de Ni soportado en MgO muestra la selectividad a H₂ más elevada. Por otro lado, el uso de Rh llevó a la producción de cantidades significativas de CH₄, lo que se relaciona con la baja actividad de este metal en el reformado de metano en comparación con el Ni y Co. El catalizador de Pd sobre MgO mostró la mayor selectividad a CH₄ y producción de cantidades significativas de etileno y acetaldehído. Además, la selectividad a CH₄ disminuye mientras que la formación de acetaldehído aumenta durante la reacción, lo que sugiere que el Pd pierde su actividad en la descomposición del acetaldehído, probablemente debido a la formación de carbón. Con estos últimos estudios se demuestra cómo la actividad y selectividad de los metales nobles se puede compensar, incluso superar, incrementando la cantidad de metales no nobles. Sin olvidar el beneficio económico que esto puede llegar a suponer debido al elevado precio de los metales nobles.

Recientemente, se han utilizado técnicas combinatorias de experimentación de alto rendimiento para diseñar catalizadores de reformado de etanol a bajas temperaturas [70, 71]. En uno de estos trabajos [70] se estudió la combinación de cinco soportes (γ -Al₂O₃, SiO₂, TiO₂, CeO₂ y Y-ZrO₂) y 42 metales en 4 porcentajes en peso distintos (0,5, 1, 2,5 y 5 %). Los materiales preparados se evaluaron en la reacción de reformado de etanol a 573 K con una relación molar de agua a etanol de 6. Los únicos metales que mostraron actividad fueron los correspondientes a los grupos VIII y IB de la tabla periódica. La cantidad de hidrógeno formado disminuyó en el orden siguiente: Pt>Rh>Pd>Co, Ni, Cu, Ir. La mayor producción de H₂ se encontró para el catalizador de 5 % en peso de Pt sobre CeO₂.

A pesar de todos los estudios realizados en el reformado de etanol utilizando metales de distinta naturaleza, su influencia en los diferentes caminos de reacción aún no está bien establecida. Esto puede ser debido a que existen numerosos factores que también pueden afectar a la distribución de los productos, como la conversión de etanol, la dispersión del metal y la naturaleza del soporte. Muestra de ello es el acetaldehído, que es un intermedio importante formado durante la reacción de deshidrogenación del etanol. Mediante el aumento de la conversión, el acetaldehído puede reaccionar produciendo más H₂, CO y CH₄. Por lo tanto, dependiendo del nivel de conversión de etanol, se pueden formar diferentes productos. Debido a que la mayoría de artículos no comparan la selectividad de productos al mismo nivel de conversión, las conclusiones a las que se pueden llegar podrían ser erróneas. Además, la dispersión del metal está directamente relacionada con la conversión de etanol y, en consecuencia, afecta a la distribución de productos. En general, las comparaciones entre las distribuciones de productos utilizando diferentes catalizadores no suelen tener en cuenta las diferentes dispersiones metálicas.

Una complicación adicional es que la mayoría de los soportes de los catalizadores presentan una actividad en la reacción de reformado, a pesar de que esta sea menor comparado con los metales soportados sobre ellos. Esta actividad genera una amplia gama de subproductos no deseados (etileno, acetaldehído, acetona, etc.) durante la reacción de reformado, normalmente, este hecho depende de las propiedades de la superficie del soporte. Por lo tanto, la eliminación cuidadosa de las distintas contribuciones es fundamental para entender el efecto intrínseco de la naturaleza de un metal sobre su actividad y selectividad en esta reacción. De hecho, la reacción de reformado de etanol parece implicar un mecanismo

bifuncional. Las reacciones de deshidrogenación y, principalmente, la de deshidratación tienen lugar en el soporte, mientras que las de deshidrogenación ocurren en el metal y en la interfaz metal-soporte [68]. Por otro lado, las reacciones de descomposición parecen producirse en la superficie de las partículas metálicas.

1.3.1.2 Estudios del mecanismo de reacción.

Los primeros estudios sobre mecanismos de reacción se centraron en las etapas de descomposición de los compuestos oxigenados en la superficie de metales de transición [72-77]. Las reacciones del etanol sobre estas superficies comprende un sistema complejo de reacciones, que incluye varios intermedios de reacción, tales como alcóxidos, aldehídos, especies acilo y carboxilatos [75].

Los mecanismos de descomposición de alcoholes y aldehídos en superficies de metales de transición muestran la rotura de enlace típicas [75]. En la descomposición de etanol interviene, en un primer paso, la formación de una especie etoxi a través de la adsorción disociativa de etanol. Esto conlleva la donación de un solo par de electrones del oxígeno a la superficie, seguido por la escisión del enlace O-H. El segundo paso consiste en la eliminación de un hidrógeno α a partir del intermedio etoxi, esto produce un intermedio aldehído. Este intermedio puede estar unido a la superficie metálica, mediante el átomo de oxígeno o a través de los átomos de oxígeno y de carbono del grupo carbonilo [75]. Los compuestos carbonilo unidos a la superficie del metal mediante el oxígeno son menos estables y tienden a desorberse a temperaturas más bajas comparado con los que se unen a través del átomo de oxígeno y carbono. La configuración de adsorción también depende de la naturaleza del metal, mientras que para las superficies de metales del grupo IB predomina la configuración unida al átomo de oxígeno, en el grupo VIII pueden existir los dos tipos de unión [75]. Esto se puede explicar debido a que la barrera de energía de activación entre estas dos configuraciones es baja (15 kJ/mol) [78]. Las especies adsorbidas de acetaldehído pueden reaccionar por medio de tres vías diferentes, generando distintos productos: la primera puede ser la desorción del acetaldehído para producir acetaldehído gaseoso, la segunda corresponde a la rotura del enlace C-O del acetaldehído y la adición de un hidrógeno para formar etano y agua, y la tercera, que está relacionada con la formación de especies de acetilo, requiere la eliminación adicional de hidrógeno a partir del acetaldehído [78]. Los cálculos indican que la escisión del enlace C-H con la formación concomitante de especies acetilo es la ruta energéticamente favorecida, teniendo una energía de activación de sólo 1 kJ/mol, mientras que la escisión del enlace C-O exhibe una mayor energía de activación, siendo de 39 kJ/mol [78]. Por otra parte, la formación de un intermedio acetil sobre diferentes superficies metálicas se ha confirmado experimentalmente [73, 79]. Las especies acetilo pueden descomponerse posteriormente a través de la escisión del enlace C-C para producir especies de $\text{CH}_{3(\text{ad})}$ y $\text{CO}_{(\text{ad})}$ adsorbidas [77, 80]. La hidrogenación de las especies de $\text{CH}_{3(\text{ad})}$ formadas de este modo, da como resultado la obtención de CH_4 . Estas especies de $\text{CH}_{3(\text{ad})}$, también pueden ser deshidrogenadas para formar especies $\text{CH}_{x(\text{ad})}$ ($\text{CH}_{2(\text{ad})}$ y $\text{CH}_{(\text{ad})}$) y $\text{C}_{(\text{ad})}$. Sin embargo, los cálculos de la energía de activación correspondiente a la rotura directa del enlace C-C en la especie adsorbida $\text{CH}_3\text{CO}_{(\text{ad})}$ dan 117 kJ/mol en comparación con los 79 kJ/mol para la

rotura del enlace C-C en la especie adsorbida $\text{CHCO}_{(\text{ad})}$ [78]. Por lo tanto, se propuso que la rotura del enlace C-C se produce secuencialmente de la siguiente manera:



Este esquema de reacción se ha propuesto para la descomposición de etanol en superficies de Pd, Pt, Ni, Ru, Rh. Sin embargo, otro camino de reacción ha sido propuesto en la literatura para superficies de Rh (111) [75]. En este caso, la descomposición de etanol se produce por la abstracción de un hidrógeno β , que conduce a la formación de un oxo metalaciclo, que sufre una descomposición directa en CH_4 y CO , sin pasar por la etapa de formación del acetaldehído. También hay variaciones de los mecanismos de reacción descritos anteriormente para la descomposición de etanol en otras superficies metálicas [72, 77, 80]. Por ejemplo, la descomposición de etanol podría tener lugar por la descomposición directa de las especies etoxi para dar metano, hidrógeno y CO , prescindiendo tanto de las etapas que implican la formación y descomposición del acetaldehído como de los compuestos intermedios de acetilo [72].

En el caso del mecanismo de reacción sobre óxidos y catalizadores de metal soportado, hay que señalar que el etanol se adsorbe disociativamente sobre el catión del óxido metálico como una especie etoxi de un modo monodentado o bidentado [81]. El etanol también puede ser adsorbido molecularmente en centros ácidos de Lewis de óxidos metálicos [82-84]. Las especies etoxi se pueden deshidrogenar posteriormente para formar acetaldehído. Este camino se ve facilitado por la presencia de los grupos hidroxilo en la superficie del catalizador [81]. La conversión a acetaldehído puede seguir diferentes caminos de reacción: (1) El acetaldehído adsorbido puede desorberse para producir acetaldehído en la fase gas. (2) Las especies de acetilo pueden formarse a partir del acetaldehído por la posterior abstracción de un hidrógeno. (3) El acetaldehído también se puede oxidar a las especies de acetato por grupos hidroxilo presentes en el soporte [48]. Además, las especies de acetato también se pueden formar por la reacción entre las especies de acetilo y el oxígeno del soporte. Estas especies de acetato se han identificado extensamente en la literatura como importantes intermedios durante las reacciones del etanol, y sus vías de descomposición no sólo influyen en la selectividad, sino también determinan la estabilidad del catalizador [62-64, 85-91]. En la literatura se ha observado que la formación de especies de acetato se lleva a cabo en el óxido metálico y es independiente de la naturaleza del metal [87]. Las especies de acetato pueden descomponerse para formar CH_4 y CO , u oxidarse posteriormente para producir especies carbonato. Concretamente, existen estudios que han puesto de manifiesto que las especies deshidrogenadas (etoxi, acetaldehído y especies de acetilo) pueden sufrir una descomposición para formar CO , H_2 y CH_4 a temperaturas relativamente bajas [62, 64, 86, 90-97]. Algunos trabajos muestran que la descomposición de las especies deshidrogenadas se lleva a cabo tanto en el soporte aislado como en el soporte con metal [86, 97]. La diferencia parece radicar en que, en el soporte aislado, la descomposición se produce a mayor temperatura, lo que indica que las partículas metálicas o la interfaz de las mismas con el soporte podrían estar favoreciendo esta descomposición. La formación de acetona y etileno también se ha detectado en algunos experimentos [86, 92, 94-98].

Hay dos rutas posibles que pueden explicar la formación de acetona. La primera implica el acoplamiento de dos moléculas de acetato y la segunda es la desproporción de dos especies

de acetilo [86]. La deshidratación de etanol a etileno puede producirse por dos mecanismos diferentes, dependiendo de las propiedades ácido/base del soporte [99]. Los soportes con propiedades ácidas, tales como alúmina, promueven la deshidratación de etanol a etileno a través de un mecanismo que requiere de centros ácidos y básicos de Lewis con una fuerza equilibrada entre ellos. El otro mecanismo necesita de la participación de centros fuertemente básicos y de centros ácidos débiles de Lewis, siendo característico de materiales básicos.

No hay que olvidar la influencia de las condiciones de reacción en el mecanismo del reformado. La mayoría de estudios que se han llevado a cabo referente al mecanismo de reacción no varían estas condiciones, lo que implicaría tener en cuenta el flujo de la mezcla de reacción a diferentes temperaturas. Sin olvidar, que la naturaleza de las especies intermedias formadas en la superficie puede estar fuertemente relacionada con las condiciones de reacción [62]. Por eso, los mecanismos basados en los cambios observados en las concentraciones de especies superficiales bajo condiciones de reacción, para el reformado de etanol, tratan de imitar una alimentación más realista.

Con el fin de investigar la influencia de las condiciones de reacción sobre las reacciones de descomposición y reformado de etanol, se llevó a cabo un estudio detallado de la sinergia entre el óxido mixto de cerio-circonio y el Pt en esta reacción [62]. Los resultados muestran, como ya se ha indicado antes, que a bajas temperaturas el etanol se adsorbe disociativamente para generar especies etoxi y se adsorbe H generando un grupo -OH. A temperaturas más altas, dependiendo de las condiciones y de los reactivos utilizados, la descomposición catalítica de las especies etoxi puede seguir diferentes vías. Se puede producir la descomposición hacia CO, H₂ y CH₄ o puede ocurrir la deshidrogenación a acetaldehído y especies de acetilo. Las especies deshidrogenadas pueden a su vez someterse a la oxidación inducida por el soporte para dar especies de acetato, con cualquiera de los átomos de O superficiales o el de los grupos -OH, suministrando así el O requerido. En el estudio se observó que el vapor de agua favorece la descomposición del acetato para formar metano y carbonato, además el reformado inicialmente conduce significativamente a menores selectividades de acetaldehído y a una mayor producción de hidrógeno [62].

Teniendo en cuenta todo lo visto se podría postular un mecanismo de reacción general para la reacción de reformado de etanol con vapor de agua. En cuanto a óxidos metálicos y catalizadores de metales soportados sobre óxidos metálicos, el etanol se absorbe de manera disociativa para producir especies etoxi. Dependiendo de las características ácido-base del óxido metálico, las especies etoxi se deshidratan para producir etileno o se deshidrogenan para producir acetaldehído adsorbido. El acetaldehído es un intermedio clave en las reacciones de conversión de etanol que puede seguir diferentes caminos de reacción. El acetaldehído puede desorberse o someterse posteriormente a una abstracción de hidrógeno, lo que conduce a la formación de especies de acetilo. Tanto el acetaldehído y las especies acetilo pueden ser oxidados a especies acetato por grupos hidroxilo o por el oxígeno del soporte. Las especies de acetato aún pueden oxidarse más, obteniendo especies carbonato que se pueden descomponer para dar CO₂. Por último, el acetaldehído puede contribuir a la formación de acetona a través de la condensación de las especies de acetato o acetilo. Estas reacciones se llevan a cabo principalmente sobre el soporte, y el camino de reacción

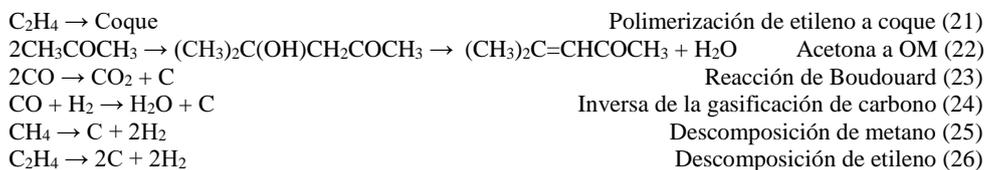
preferido depende de la naturaleza del óxido metálico y de las condiciones de reacción empleadas. En el caso de óxidos básicos, la velocidad de deshidrogenación de etanol a acetaldehído es más rápida que la deshidratación de etanol a etileno. El aumento de la temperatura de reacción o la relación molar de agua/etanol favorece la formación de especies acetato. Las especies etoxi, las especies deshidrogenadas (acetaldehído, especies de acetilo) y las especies de acetato pueden descomponerse a CO, H₂ y CH_x. La descomposición se puede llevar a cabo tanto en la superficie del metal o en la interfaz del metal-soporte. Además, las especies CH_x pueden ser hidrogenadas y desorberse en forma de metano. Alternativamente, las especies CH_x y CH₄ pueden reaccionar con el agua y/o CO₂ para producir H₂ y CO. Las reacciones de descomposición se producen en el rango de temperaturas 573-773 K, mientras que el reformado de etanol y de metano se ven favorecidos a temperaturas más elevadas (por encima de 773 K). Además, la naturaleza del metal influye directamente en la actividad tanto de la descomposición como de las reacciones de reformado con vapor y, en consecuencia, en la producción de hidrógeno. En cuanto a las reacciones de reformado de etanol, el Rh es considerado como uno de los mejores metales para la producción de hidrógeno debido a su alta actividad para la rotura del enlace C-C en el etanol, así como por su actividad en el reformado con vapor de metano. Pero no hay que olvidar que es un metal noble, lo que conlleva unos costes elevados comparado con otros metales como Ni y Co, los cuales han mostrado que pueden igualar la actividad de los metales nobles si se aumenta su carga en los catalizadores de reformado.

1.3.2 Desactivación del catalizador.

Junto a la actividad y selectividad, la estabilidad del catalizador es otro de los retos más importantes en el desarrollo de nuevos catalizadores para la producción de hidrógeno a partir de etanol. La desactivación en esta reacción ha sido abordada en la literatura, principalmente para catalizadores basados en Pt [48, 64, 87], Pd [42, 87], Rh [38, 87, 100, 101], Ru [40, 87], Co [65, 98, 102-105] y Ni [34, 35, 37, 106]. En general, la desactivación de un catalizador de reformado se atribuye fundamentalmente a tres factores: 1) deposición de coque, 2) sinterización del catalizador metálico y 3) envenenamiento de la fase activa por la presencia de impurezas/venenos en la alimentación.

1.3.2.1 Deposición de coque.

La generación de coque y sus precursores suele deberse a la aparición de determinadas reacciones secundarias que tienen lugar durante la conversión de etanol. Las principales reacciones que contribuyen a la formación de coque son: (1) La deshidratación de etanol a etileno, seguida por la polimerización a coque (ecuación 21), (2) la condensación aldólica de acetona seguida por deshidratación para formar óxido de mesitilo (OM) (ecuación 22), (3) la reacción de Boudouard (ecuación 23), (4) la inversa de la gasificación de carbono (ecuación 24) y (5) la descomposición de hidrocarburos tales como metano (ecuación 25) y etileno (ecuación 26).



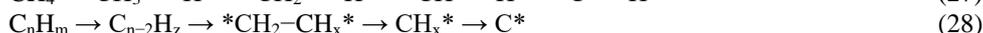
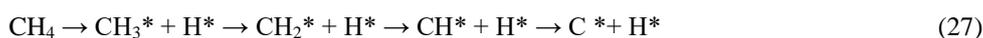
La extensión en la que cada reacción se dé dependerá tanto de las condiciones de reacción como del catalizador utilizado. Mientras que a bajas temperaturas se favorece la formación de coque mediante las reacciones secundarias mostradas en las ecuaciones 23 y 24, a elevadas temperaturas se favorece la formación de carbón a través de las reacciones 25 y 26 [107]. Estudios termodinámicos indican que la región de formación de coque depende de la temperatura de reacción, así como de la relación molar agua/etanol [56, 57, 59, 60]. La cantidad de carbón formado disminuye con el aumento de la temperatura y la relación molar agua/etanol. Para relaciones molares agua/etanol inferiores a 1 se forma coque a cualquier temperatura. Sin embargo, la formación de coque se ve fuertemente desfavorecida para relaciones agua/etanol 3 y temperaturas por encima de 550 K. En la literatura se pueden encontrar evidencias experimentales que muestran el efecto de las condiciones de reacción sobre la formación de coque en catalizadores de reformado de etanol [64, 100]. De esta manera se encontró que la velocidad de desactivación de un catalizador de Rh aumentó cuando el reformado se llevó a cabo a bajas temperaturas y elevadas velocidades espaciales, ya que dichas condiciones contribuían a aumentar la deposición de coque [100]. Sobre un catalizador de Pt soportado en $CeZrO_2$ se pudo ver que la formación de coque fue significativa a 773 K [64]. Por otro lado, no se detectaron depósitos de carbón cuando el reformado se llevó a cabo a 1073 K.

Las propiedades ácido/base del soporte también determinan los caminos de reacción, como consecuencia, influyen en la estabilidad del catalizador [29, 31]. La formación de etileno a través de la deshidratación de etanol se produce tanto en soportes ácidos (Al_2O_3) como en básicos ($MgAl_2O_4$) [99]. Sin embargo, la selectividad a etileno del catalizador de Rh soportado en Al_2O_3 fue 7 veces mayor que la del catalizador de Rh soportado en $MgAl_2O_4$ [108]. Cabe señalar que la polimerización de etileno a coque tiene lugar tanto en centros ácidos fuertes de Brønsted como de Lewis [109]. La deshidratación y ciclación de alquenos en centros ácidos fuertes de Brønsted y Lewis producen la formación de hidrocarburos polinucleares, que permanecen fuertemente adsorbidos sobre centros ácidos y causan la pérdida de actividad, o forman multicapas de coque que dan lugar al envenenamiento del catalizador [110].

Además del carbono polimérico procedente de la polimerización de etileno, una segunda fuente de depósitos de carbón deriva de la acetona. La condensación aldólica de la acetona produce alcohol de diacetona, que posteriormente al someterse a deshidratación produce óxido de mesitilo (OM) [111, 112]. De acuerdo con Takanabe y col. [113], la oligomerización de OM puede conducir a la formación de coque, lo que produce la desactivación del catalizador.

Por otra parte, se encontró otro tipo de coque que corresponde a las especies CH_x formadas mediante la descomposición de hidrocarburos (metano, etileno) o la descomposición de

especies deshidrogenadas (etoxi y acetaldehído) y de especies acetato. El reformado de hidrocarburos comienza por su adsorción disociativa en la superficie del catalizador y consiste en la rotura directa de enlaces C-H, esto a su vez produce especies CH_x , que posteriormente pueden generar carbón irreversiblemente adsorbido (ecuaciones 27 y 28) [107, 114-116]. Los hidrocarburos superiores adsorben disociativamente mucho más rápido que el metano, y en consecuencia, la formación de coque es más pronunciada [114].



La descomposición de etanol o del intermedio acetaldehído, también puede conducir a la deposición de coque como resultado de la descomposición del metano formado. Un estudio demostró que hay una acumulación de especies CH_x debido a un desequilibrio entre la velocidad de descomposición de las especies deshidrogenadas y de acetato, a H_2 , CO y especies CH_x , y la velocidad de desorción de las especies CH_x , tales como CH_4 [64]. Estas especies CH_x pueden descomponer aún más hasta H y carbono, que a su vez puede dar lugar a la desactivación del catalizador.

La descomposición de los hidrocarburos y de las especies deshidrogenadas, así como el reformado con vapor de hidrocarburos, tienen lugar en los centros metálicos. Por lo tanto, la naturaleza del metal se correlaciona directamente con su actividad para estas reacciones. En general hay dos tipos de depósitos carbonosos recogidos en la literatura, por un lado, los filamentos de carbón y por otro, el carbón amorfo. Este último puede recubrir tanto las partículas de metal como el soporte [98, 102-104]. La clase de coque formado depende tanto de la temperatura de reacción como de la naturaleza del metal seleccionado.

Con respecto a los catalizadores basados en metales nobles, el carbón formado puede encapsular las partículas de metal o cubrir el soporte. En ambos casos se produce una pérdida en la actividad. Algunos autores proponen que estos depósitos carbonosos corresponden a los residuos de los productos intermedios de reacción. Entre ellos, en un estudio se muestra como la acumulación significativa de intermedios de reacción tuvo lugar durante la reacción de reformado de etanol empleando un catalizador de Rh sobre un óxido Ce-Zr , lo que pudo contribuir a la desactivación del catalizador [101]. Estos intermedios carbonosos fueron menos estables a mayores temperaturas de reacción, siendo el etileno y la acetona los principales intermedios responsables de la mayor desactivación. Los investigadores del estudio [87] propusieron que la desactivación de los catalizadores con metales nobles fue causada por la acumulación de especies de acetato sobre el soporte. Estas especies inhibieron la migración de las especies etoxi desde el soporte hasta las partículas metálicas impidiendo su descomposición. Además, se observó que la estabilidad de estas especies superficiales de acetato depende del soporte [117]. En el trabajo de Lima y col. [64], durante la reacción de reformado de etanol a 773 K sobre CeZrO_2 y un catalizador de Pt sobre CeZrO_2 , se muestra la presencia de las especies acetato. En el caso de CeZrO_2 estas especies se mantienen sin cambios durante la reacción. Sin embargo, en el caso del catalizador de Pt , un incremento en las especies de acetato fue acompañado con disminuciones en el CO adsorbido sobre Pt y en el CO_2 en fase gaseosa. Esto indica que la velocidad de descomposición de especies acetato disminuyó durante la reacción, por lo

tanto, se produjo una acumulación de estas especies en la superficie del catalizador. Por otro lado, el CeZrO₂ exhibió elevados recubrimientos superficiales de especies de acetato adsorbidas a 773 K, pero no perdió la actividad durante la reacción. Esto sugiere que la acumulación de especies de acetato sobre la superficie del catalizador de Pt parece ser sintomático, pero no la causa esencial de la desactivación del catalizador. Los autores han propuesto que el desequilibrio entre la velocidad de descomposición de las especies de acetato a especies de CO y CH_x, y la velocidad de desorción de las especies CH_x, como el CH₄, conduce a la acumulación de depósitos de coque. Estos depósitos obstruyen la interfaz del Pt con el soporte, lo que produce la desactivación del catalizador, debido a que la reacción de “desmetanación” de acetato se promueve por el metal. Esta reacción es típica de la fase metálica, por eso podría explicarse la ausencia de desactivación sobre CeZrO₂.

Con respecto a catalizadores basados en metales que no sean nobles, como Ni y Co, se ha observado en la literatura la formación de carbón en filamentos y amorfo [44, 98, 102-104, 118]. Los mecanismos de formación de carbón y el crecimiento de los filamentos para la reacción de reformado y la de descomposición de metano sobre catalizadores de níquel están muy bien descritos [114-116]. El metano se disocia en la superficie de níquel y esto produce especies de carbono altamente reactivas [114]. Estas especies de carbono pueden someterse a una serie de procesos: (1) reacción con agua, (2) la encapsulación de la superficie de las partículas de Ni o (3) la disolución en los cristales de Ni seguido por la nucleación y el crecimiento de filamentos de carbón. Sin embargo, pocos estudios se han dedicado a estudiar el mecanismo de formación de carbón para el reformado de etanol con vapor de agua. Un mecanismo similar se propuso para el crecimiento de filamentos de carbón como resultado de la descomposición de etanol en espumas de Ni [119].

Teniendo en cuenta el mecanismo de reacción propuesto para el reformado de etanol, la descomposición de las especies deshidrogenadas (etoxi, acetaldehído y acetilo) y de las especies de acetato produce H₂, CO y especies CH_x. Estas especies CH_x pueden a su vez formar carbón en función de la velocidad de recombinación con hidrógeno [63]. Por lo tanto, cuando la velocidad de esta reacción es superior a la velocidad de desorción de las especies CH_x, tales como el CH₄, el catalizador se debería desactivar. Esto es debido a que las especies de CH_x formadas pueden bloquear la superficie del metal. En el caso de los catalizadores de Ni o Co, esta especie de carbono altamente reactiva tiene varias opciones, la primera sería reaccionar con oxígeno o H₂O para producir especies CO_x; la segunda encapsular las partículas de Ni o Co y la tercera difundir a través de los cristales de Ni o Co nucleando y provocando el crecimiento de filamentos de carbón. Debe tenerse en cuenta que el metal (Ni o Co) puede permanecer activo durante el reformado a pesar de tener una considerable cantidad de carbón depositado detrás de las partículas. Esto se debe a que la superficie superior de los metales sigue estando expuesta a los reactivos y a los productos intermedios de la fase gaseosa [63, 120]. Según un estudio, este es un caso especial en el que el coque formado no necesariamente provoca la desactivación del catalizador [121].

El tipo de coque formado en los catalizadores de Ni o Co depende de las condiciones de reacción (temperatura de reacción, relación molar de agua/etanol) y la naturaleza del soporte. Llorca y col. [118] realizaron un estudio exhaustivo de la naturaleza de la deposición de coque en el reformado sobre catalizadores al 1 % en peso de Co soportados

en diferentes óxidos (Al_2O_3 , SiO_2 , MgO , TiO_2 , V_2O_5 , ZnO , La_2O_3 , CeO_2 y Sm_2O_3). Independientemente del tipo de soporte utilizado, se identificaron depósitos de carbón tanto en el soporte como en las partículas metálicas. La cantidad y el grado de ordenamiento de los depósitos del coque formado dependían del soporte y la temperatura de reacción. El aumento de la temperatura de reacción aumentó la cantidad de carbón depositado, así como el grado de orden de la fase carbonosa. En el caso del catalizador de Co soportado en ZnO , después de la reacción a 873 K, se detectaron filamentos de carbón que contenían partículas de Co en su extremo. En otro trabajo se investigaron las deposiciones de carbón durante la reacción de reformado de etanol con vapor de agua sobre un catalizador de Cu sobre CeO_2 en función de la temperatura de reacción, observándose una severa desactivación a 623 y 723 K [104]. En este caso, se encontró que las partículas de cobalto fueron completamente encapsuladas por el coque. Sin embargo, cuando la reacción se llevó a cabo a 773 o 823 K, se detectaron filamentos, pero el catalizador permaneció estable durante 8 h. Por encima de 873 K no se detectaron depósitos de carbón mediante imágenes de TEM.

Existen diferentes enfoques para reducir la formación de coque, se basan en la prevención de las reacciones de formación de carbón o en la conversión del carbón formado a productos gaseosos para su eliminación. Concretamente, mediante el aumento de la relación molar de agua/etanol en la alimentación, se disminuye la velocidad de formación del carbón, mejorando la estabilidad del catalizador [36, 37, 122]. Además, se consigue promover la gasificación de carbón por el agua, y a su vez, disminuye la velocidad de desactivación del catalizador a través de la eliminación continua de carbón. Los estudios revelaron que el agua favorece la descomposición de las especies de acetato y libera hidrógeno en el proceso [62, 64]. En la literatura se han estudiado relaciones molares de agua/etanol que oscilan entre 0 y 15. Hay que tener en cuenta que un exceso de agua conlleva mayores costos de operación, debido al mayor coste energético que supone pasar el agua a fase gaseosa comparado con el etanol. Por otra parte, la eficacia de esta estrategia depende de la velocidad de la reacción de gasificación, lograda en última instancia por el catalizador. En un estudio se pudo observar el efecto de la relación molar de agua/etanol en el rendimiento de un catalizador de Pt en CeZrO_2 durante la reacción de reformado. El aumento de la relación molar de agua/etanol de 2,0 a 10,0 disminuyó la velocidad de desactivación del catalizador. Sin embargo, esto no fue suficiente para lograr la estabilidad a largo plazo del catalizador [64]. También se observó una disminución en la cantidad de coque depositado en la superficie de un catalizador de Co sobre CeO_2 después de reacción a 773 K cuando la relación molar de agua/etanol se incrementó de 3,0 a 10,0 [63].

Otro enfoque para minimizar el coque es modificar la composición del catalizador. Como se sabe, la naturaleza del soporte puede influir de una manera determinante en la estabilidad del catalizador durante el reformado, ya que exhibe actividad catalítica. El soporte puede jugar un papel importante, ayudando en la eliminación de carbón o en la supresión de su formación. Para aumentar la velocidad de la reacción de gasificación de carbón, ya sea favoreciendo la adsorción de agua o neutralizando los sitios ácidos responsables de la polimerización de etileno, se han realizado estudios focalizados en la modificación de las propiedades ácido/base del soporte a través de la adición de dopantes como: metales alcalinos [100, 123-126], metales alcalinotérreos [127-129] u óxidos de tierras raras [35, 130-133]. Sin embargo, hay que señalar que la adición de dopantes puede afectar las

propiedades electrónicas del metal, y bloquear o modificar los centros específicos de adsorción.

La adición de sodio a un catalizador de Co soportado en ZnO mejoró la estabilidad de este en el reformado [123]. El mismo catalizador sin sodio se desactivó fuertemente debido a la abundante deposición de coque [134]. El aumento del contenido de sodio inhibe la deposición de coque y disminuye significativamente la desactivación del catalizador. Los autores sugirieron que el sodio promueve la eliminación de las especies CH_x producidas a partir de las reacciones de roturas de enlace C-C. Estos son considerados como los precursores de la deposición de carbón. Estos autores también observaron que, con catalizadores de níquel, el potasio reduce la formación de grafito mediante el bloqueo de centros de reacción, pero al mismo tiempo facilita la gasificación de residuos carbonosos. Por lo tanto, en este caso particular, no está claro si el álcali modifica el metal, el soporte o a ambos [123, 134].

La adición de potasio en un catalizador de Ni soportado en MgO también inhibió la formación de filamentos de carbón. Se propuso que esto se debe al enriquecimiento electrónico de las partículas metálicas [125]. También se sugirió que este suprime la reacción de Boudouard, así como la actividad de descomposición de hidrocarburos [125]. Por lo tanto, la difusión de carbono a través de las partículas de Ni está probablemente limitada, debido a que la concentración de carbono en la superficie del metal de Ni se considera que se mantiene baja. En este caso, la ventaja de la propuesta alcalina se asocia con la modificación de la función metálica [125].

La adición de óxidos de tierras raras (Sc, Y, La, Er y Gd) al catalizador de Rh sobre Al_2O_3 induce varios cambios en las propiedades ácido-base del soporte. Primero, provoca una disminución en la concentración de centros ácidos fuertes de Lewis. Segundo, origina la aparición de nuevos centros ácidos más débiles de Lewis. Y por último, conlleva un aumento en la basicidad superficial [133]. Por lo tanto, la incorporación de estos óxidos de tierras raras condujo a una menor producción de etileno y por tanto a una menor deposición de carbón [133].

Continuando con la modificación del catalizador, no hay que olvidar la importancia de controlar el tamaño de los centros activos. Este control tiene como objetivo inhibir la formación de carbón al obstaculizar las vías mecanicistas durante su formación en el reformado de etanol. Se propone que la velocidad de formación de carbón es inferior sobre partículas metálicas pequeñas, la clave radica en mantener estas partículas de metal pequeñas a las altas temperaturas requeridas para el reformado, evitando su sinterización.

El efecto del tamaño de partícula de Co en catalizadores de Co soportado en nanofibras de carbono en el reformado, también se ha investigado [135]. Al disminuir el tamaño de cobalto, se observó una mejora significativa en la estabilidad del catalizador. Esto se debe a una menor velocidad de deposición de carbón sobre las partículas de Co pequeñas (<3 nm) en relación con las más grandes. La menor velocidad de deposición de coque fue atribuida a una menor fracción de átomos superficiales expuestos. Estos centros han sido propuestos para ser los responsables de la deposición excesiva de carbón sobre los catalizadores formados por partículas de Co relativamente grandes (>10 nm). Por lo tanto, se puede

concluir que la selección del método para preparar el catalizador, debido a que determina el tamaño de las partículas metálicas presentes en él, desempeña un papel clave en la estabilidad del catalizador durante la reacción de reformado. El método de preparación debe conducir a la formación de partículas de metal pequeñas proveyendo, además, posiciones estables que eviten su sinterización. Esto se puede lograr por métodos que promueven la interacción entre las partículas de metal y el soporte. Sin embargo, dependiendo de las características del soporte y la reducción de óxidos metálicos, especialmente los óxidos de Ni y Co, puede estar dificultada debido a las fuertes interacciones entre el soporte y estos óxidos. Además, hay que tener cuidado con la formación de óxidos mixtos no reducibles durante las etapas de calcinación o activación, tales como el aluminato de cobalto, ya que no favorecen la reducción. La presencia de estas fases puede conllevar una pérdida en la actividad, debido a que el metal que forma parte de estos compuestos no se reduciría y no participaría en la reacción de reformado. Por lo tanto, la búsqueda de un método adecuado para la preparación de catalizadores tiene que estar enfocado en minimizar la formación de carbón mediante la obtención de tamaños de partículas metálicas pequeños, sin olvidar el compromiso que existe entre el tamaño de estas y su reducibilidad.

1.3.2.2 Sinterización del metal.

La sinterización de las partículas metálicas es otra de las principales causas que llevan a la desactivación de un catalizador durante el reformado de etanol. La sinterización es un proceso donde las partículas de metal activo se aglomeran con la consiguiente disminución en el número de los centros activos en la superficie del catalizador [136]. La sinterización se produce por dos mecanismos: el mecanismo de la maduración de Ostwald o el de la coalescencia de las partículas por difusión [137]. En la maduración de Ostwald, los átomos metálicos individuales dejan una partícula de metal y se difunden por la superficie del soporte hasta que se unen a otra partícula metálica. Puesto que la energía por átomo es más baja en partículas más grandes, esto conduce al crecimiento de las partículas más grandes a expensas de las más pequeñas, que disminuyen en tamaño y número, para finalmente desaparecer. En la coalescencia de las partículas por difusión, las partículas metálicas enteras difunden a través del soporte hasta que entran en contacto con otra partícula y se produce la coalescencia. Independientemente de qué mecanismo domine, la entalpía de las partículas juega un papel crucial en la sinterización. Esta entalpía difiere entre los soportes estudiados para una misma partícula metálica, valores más elevados de la entalpía favorecen la sinterización. Por este motivo, se puede observar como partículas de Ag sufren menos sinterización soportadas en CeO_2 y Fe_3O_4 que cuando se soportan sobre MgO [138]. Este cambio es prácticamente irreversible y origina que la actividad inicial del catalizador sea difícil de restaurar. Según el estudio presentado en [139], la presencia de agua y el aumento de la temperatura de reacción afectan significativamente a la velocidad de sinterización de Ni. Un claro caso de sinterización se observó a través de un catalizador de Ir soportado en Al_2O_3 , donde las partículas de Ir pasaron de 5 a 50 nm, esto fue una de las razones principales de la desactivación del catalizador [140]. En otro estudio en el cual se aplicó una etapa de regeneración mediante una corriente de oxígeno para la eliminación de coque en un catalizador de Rh sobre Al_2O_3 , se produjo sinterización de las partículas de Rh, aumentando de 2-3 nm a 9 nm [141, 142]. Este cambio, en el tamaño de partícula de Rh, provocó que la conversión de etanol disminuyera. Se ha investigado el rendimiento de

catalizadores de Pd, Rh, Ni y Co soportados en MgO en la reacción de reformado [67]. Las imágenes de TEM de los catalizadores antes y después de someterlos al reformado revelaron que se produjo una pronunciada sinterización del metal para Pd, Ni y Co, mientras que el tamaño de las partículas de Rh no cambió significativamente durante la reacción. Los autores correlacionaron la desactivación observada en los catalizadores con la sinterización de las partículas metálicas.

1.3.2.3 Impurezas en la alimentación.

Como se ha indicado en otros apartados de esta Tesis, el empleo de etanol crudo supondría un ahorro energético considerable al no ser necesario llevar a cabo la destilación del bioetanol obtenido por procesos de fermentación de la biomasa [27]. El bioetanol crudo, dependiendo de la materia prima utilizada en la fermentación, contendrá diversas impurezas, tales como ésteres, aldehídos, alcoholes superiores, ácidos y azúcares, que podrían afectar negativamente al catalizador. La presencia de estas impurezas podría provocar cambios en las selectividades a hidrógeno y/o contribuir a la desactivación del catalizador. La mayoría de los estudios presentados sobre la reacción de reformado de etanol se basan en el empleo de mezclas de agua destilada con etanol puro. Existen pocos estudios que utilicen bioetanol crudo para la producción de hidrógeno por reformado [102, 143-145]. En uno de estos estudios investigaron el efecto de las diferentes impurezas encontradas en el bioetanol en la reacción de reformado utilizando un catalizador de Rh soportado en $MgAl_2O_4$ [143]. Estas impurezas causaron dos efectos diferentes: la dietilamina y el butanal favorecieron la conversión de etanol, mientras que la presencia de butanol, éter dietílico y acetato de etilo produjeron un efecto de envenenamiento, debido principalmente a la deposición de coque. En el caso de la dietilamina, al ser una molécula básica, se adsorbe preferentemente sobre los sitios ácidos del soporte. Esto inhibe la reacción de deshidratación que conduce a la producción de etileno, precursor de coque. Por otro lado, la desactivación por acetato de etilo se atribuyó a su fuerte adsorción sobre el soporte, que a su vez impide la adsorción de etanol sobre la superficie del catalizador.

1.4 Objetivos.

Como se deduce del análisis bibliográfico presentado, a lo largo de estos últimos años se han hecho progresos importantes en el conocimiento del reformado catalítico de etanol con vapor de agua. Aunque se observaron diferencias sutiles entre los diferentes grupos de investigación, se ha logrado un amplio consenso en relación con las vías de reacción y las estructuras del catalizador implicadas en el reformado. En general, parece que los mejores soportes son aquellos que poseen características lo suficientemente básicas para inhibir la deshidratación de etanol a etileno catalizada por los centros ácidos del soporte, que favorecen su polimerización y posterior formación de coque. Como se ha explicado, el coque está implicado en la desactivación del catalizador debido a que afecta directamente a la interfaz metal-soporte. Por lo tanto, el metal pierde gradualmente su capacidad de participar en el mecanismo de reacción, y como resultado, la selectividad de la reacción cambia de los principales productos del reformado de etanol (H_2 , CH_4 y CO_x) hacia los compuestos intermedios procedentes de la desorción que no han reaccionado

(acetaldehído). La desactivación del catalizador por formación de coque es un problema difícil de resolver, especialmente cuando se trata de metales nobles. Por otro lado, la deshidrogenación de las especies etoxi a acetaldehído sucede muy probablemente en las partículas metálicas añadidas al soporte, estando favorecida por la presencia de átomos de oxígeno lábiles o grupos hidroxilo situados en el soporte. No hay que olvidar que el precio de los metales nobles es muy elevado, por lo que se hace necesaria la búsqueda de metales alternativos de menor precio y buena actividad. El análisis bibliográfico que se presenta muestra al Co y Ni como candidatos prometedores. Por lo tanto, **el diseño y preparación de catalizadores de Ni y Co que presenten una interfaz óptima con el soporte sería un objetivo importante a tener en cuenta en el desarrollo de catalizadores de alta actividad y selectividad en el reformado de etanol.**

En cuanto a la estabilidad, se ha visto que la tendencia general es la eliminación del carbón una vez formado (regeneración) o bien intentar reducir al mínimo su formación durante la reacción. Para reducir la formación de coque, se ha visto que la optimización de los tamaños de partícula metálica es fundamental, ya que las partículas más pequeñas parecen producir una menor cantidad de coque. Por otro lado, la adición de dopantes al catalizador también se presenta como una buena solución. Hasta la fecha, la optimización del tamaño de partícula metálica se ha traducido en un mayor rendimiento en las reacciones de reformado de etanol. Sin olvidar dos cuestiones muy importantes, la estabilización de las partículas metálicas pequeñas a las temperaturas requeridas para el reformado de etanol (sinterización) y su reducibilidad. De esta manera el desarrollo de catalizadores nanoestructurados debe centrarse en la formación de un intervalo de tamaño de partícula optimizado para la reacción de reformado de etanol. Por lo tanto, **el presente trabajo de Tesis tratará sobre la preparación de catalizadores de Ni y Co soportados sobre materiales con características básicas-neutras, con una buena dispersión y un óptimo tamaño de las partículas metálicas, mediante el empleo de soportes con elevada superficie específica, distintos métodos de síntesis de catalizadores y adición de dopantes, con el fin de conseguir catalizadores estables en el reformado de etanol.**

Siendo, por tanto, su **objetivo general el diseño, preparación y optimización de catalizadores resistentes a la deposición de coque, que además sean capaces de maximizar, en una sola etapa, la producción de H₂ y la eliminación/inhibición de CH₄ y CO.** Este objetivo general se desglosa en los siguientes objetivos particulares:

- 1- Síntesis, caracterización y prueba catalítica de catalizadores de Ni y Co soportados en zeolitas, hidróxidos dobles laminares de estructura hidrotalcita, óxidos de manganeso estructurado y sepiolita natural.
- 2- Selección de los catalizadores que presenten los mejores resultados para estudios de estabilidad frente al reformado de residuos bioetanólicos procedentes de la industria vitivinícola.
- 3- Conformar los mejores catalizadores de reformado y estudiarlos frente a alimentos reales (residuos vitivinícolas) para comprobar si pueden ser aplicados industrialmente.

Bibliografía:

- [1] United Nations, Department of Economic and Social Affairs, Population Division (2013). *World Population Prospects: The 2012 Revision, Key Findings and Advance Tables*.
- [2] *Key World Energy Statistics 2013*, IEA, (International Energy Agency).
- [3] Luis Orgaz, L.M.y.C.C. *EL CRECIENTE PESO DE LAS ECONOMÍAS EMERGENTES EN LA ECONOMÍA Y GOBERNANZA MUNDIALES. LOS PAÍSES BRIC*. BANCO DE ESPAÑA, 2011.
- [4] *BP Statistical Review of World Energy 2012*.
- [5] Anderson, J.G., et al., *UV Dosage Levels in Summer: Increased Risk of Ozone Loss from Convectively Injected Water Vapor*. *Science*, 2012. **337**(6096): p. 835-839.
- [6] *EDGAR 4.2 (1970-2008)*; IEA, 2011; USGS, 2012; WSA, 2012; NOAA, 2012.
- [7] *Agencia Nacional Oceánica y Atmosférica de EE.UU. (NOAA)*.
- [8] Brigham-Grette, J., et al., *Pliocene Warmth, Polar Amplification, and Stepped Pleistocene Cooling Recorded in NE Arctic Russia*. *Science*, 2013. **340**(6139): p. 1421-1427.
- [9] *Plan de energías renovables 2011-2020, del Instituto para la Diversificación y Ahorro de la Energía, del Ministerio de Industria, Energía y Turismo del Gobierno de España*. www.idae.es.
- [10] *PROTOCOLO DE KYOTO DE LA CONVENCION MARCO DE LAS NACIONES UNIDAS SOBRE EL CAMBIO CLIMÁTICO*. 1998.
- [11] ONU. *Vigesimoprimera Conferencia de las Partes (COP21)*. 2015; Available from: <http://newsroom.unfccc.int/es/bienvenida/final-cop21/>.
- [12] *BP Statistical Review of World Energy 2013*.
- [13] *Dossier Corporativo*. Centro Nacional del Hidrógeno.
- [14] *Toyota*. Available from: www.toyota-global.com/innovation/environmental/technology/fuelcell_vehicle/.
- [15] *6th World Hydrogen Technologies Convention*. 2015; Available from: www.whtc2015.com.
- [16] *HYUNDAI OFFERS TUCSON FUEL CELL HYDROGEN-POWERED ELECTRIC VEHICLE TO RETAIL CUSTOMERS IN SPRING 2014*. Available from: www.hyundainews.com/us/en-us/Media/PressRelease.aspx?mediaid=39945.
- [17] (PTE-HPC). *BOLETÍN INFORMATIVO Octubre-Noviembre nº 99*. 2015.
- [18] CellEra. *Revolutionary Platinum-Free Membrane Fuel Cell*. 2013; Available from: www.cellera.biz.
- [19] Jeon, I.-Y., et al., *Direct nitrogen fixation at the edges of graphene nanoplatelets as efficient electrocatalysts for energy conversion*. *Sci. Rep.*, 2013. **3**.
- [20] Jeon, I.-Y., et al., *Edge-carboxylated graphene nanosheets via ball milling*. *Proceedings of the National Academy of Sciences*, 2012. **109**(15): p. 5588-5593.
- [21] Schnepp, Z., et al., *Doped-carbon electrocatalysts with trimodal porosity from a homogeneous polypeptide gel*. *Journal of Materials Chemistry A*, 2013. **1**(43): p. 13576-13581.

- [22] Meléndez, P.M.d.M. *Abengoa finaliza la construcción de su segunda estación de servicio de hidrógeno*. 2015; Available from: www.abengoa.es/web/es/noticias_y_publicaciones/noticias/historico/2015/06_junio/abg_20150622-1.html.
- [23] *Hydrogen Filling Stations Worldwide*. Available from: www.netinform.net/h2/H2Stations/Default.aspx.
- [24] *Hydrogen: From well to wheel*. The Linde Group: www.the-linde-group.com/en/clean_technology/clean_technology_portfolio/hydrogen_as_fuel/hydrogen/index.html.
- [25] *CREACIÓN DE EMPLEO EVITANDO INCENDIOS FORESTALES*. 2013, Unión por la Biomasa: www.unionporlabiomasa.org.
- [26] Silveira, J.L., et al., *Thermodynamic and economic analysis of hydrogen production integration in the Brazilian sugar and alcohol industry*. *Renewable and Sustainable Energy Reviews*, 2014. **30**: p. 869-876.
- [27] Huber, G.W., S. Iborra, and A. Corma, *Synthesis of transportation fuels from biomass: Chemistry, catalysts, and engineering*. *Chemical Reviews*, 2006. **106**(9): p. 4044-4098.
- [28] D.G. Semprini, J.P.P. *REVISIÓN DE LAS TECNOLOGÍAS DE REFORMADO DE BIOETANOL*. 2007.
- [29] Piscina, P.R.d.l. and N. Homs, *Use of biofuels to produce hydrogen (reformation processes)*. *Chemical Society Reviews*, 2008. **37**(11): p. 2459-2467.
- [30] Ni, M., D.Y.C. Leung, and M.K.H. Leung, *A review on reforming bio-ethanol for hydrogen production*. *International Journal of Hydrogen Energy*, 2007. **32**(15): p. 3238-3247.
- [31] Vaidya, P.D. and A.E. Rodrigues, *Insight into steam reforming of ethanol to produce hydrogen for fuel cells*. *Chemical Engineering Journal*, 2006. **117**(1): p. 39-49.
- [32] Haryanto, A., et al., *Current Status of Hydrogen Production Techniques by Steam Reforming of Ethanol: A Review*. *Energy & Fuels*, 2005. **19**(5): p. 2098-2106.
- [33] Vizcaíno, A.J., A. Carrero, and J.A. Calles, *Hydrogen production by ethanol steam reforming over Cu-Ni supported catalysts*. *International Journal of Hydrogen Energy*, 2007. **32**(10-11): p. 1450-1461.
- [34] Fatsikostas, A.N., D.I. Kondarides, and X.E. Verykios, *Steam reforming of biomass-derived ethanol for the production of hydrogen for fuel cell applications*. *Chemical Communications*, 2001(9): p. 851-852.
- [35] Fatsikostas, A.N. and X.E. Verykios, *Reaction network of steam reforming of ethanol over Ni-based catalysts*. *Journal of Catalysis*, 2004. **225**(2): p. 439-452.
- [36] Fatsikostas, A.N., D.I. Kondarides, and X.E. Verykios, *Production of hydrogen for fuel cells by reformation of biomass-derived ethanol*. *Catalysis Today*, 2002. **75**(1-4): p. 145-155.
- [37] Klouz, V., et al., *Ethanol reforming for hydrogen production in a hybrid electric vehicle: process optimisation*. *Journal of Power Sources*, 2002. **105**(1): p. 26-34.
- [38] Fierro, V., et al., *Oxidative reforming of biomass derived ethanol for hydrogen production in fuel cell applications*. *Catalysis Today*, 2002. **75**(1-4): p. 141-144.

- [39] Velu, S., et al., *Oxidative Reforming of Bio-Ethanol Over CuNiZnAl Mixed Oxide Catalysts for Hydrogen Production*. Catalysis Letters, 2002. **82**(1-2): p. 145-152.
- [40] Liguras, D.K., D.I. Kondarides, and X.E. Verykios, *Production of hydrogen for fuel cells by steam reforming of ethanol over supported noble metal catalysts*. Applied Catalysis B: Environmental, 2003. **43**(4): p. 345-354.
- [41] Goula, M.A., et al., *Hydrogen production over a commercial Pd/Al₂O₃ catalyst for fuel cell utilization*. Ionics, 2003. **9**(3-4): p. 248-252.
- [42] Goula, M.A., S.K. Kontou, and P.E. Tsiakaras, *Hydrogen production by ethanol steam reforming over a commercial Pd/γ-Al₂O₃ catalyst*. Applied Catalysis B: Environmental, 2004. **49**(2): p. 135-144.
- [43] Haga, F., et al., *Catalytic properties of supported cobalt catalysts for steam reforming of ethanol*. Catalysis Letters, 1997. **48**(3-4): p. 223-227.
- [44] Zhang, B., et al., *Steam reforming of bio-ethanol for the production of hydrogen over ceria-supported Co, Ir and Ni catalysts*. Catalysis Communications, 2006. **7**(6): p. 367-372.
- [45] Biswas, P. and D. Kunzru, *Steam reforming of ethanol for production of hydrogen over Ni/CeO–ZrO catalyst: Effect of support and metal loading*. International Journal of Hydrogen Energy, 2007. **32**(8): p. 969-980.
- [46] Song, H., et al., *Investigation of bio-ethanol steam reforming over cobalt-based catalysts*. Catalysis Today, 2007. **129**(3-4): p. 346-354.
- [47] Montini, T., et al., *Rh(1%)@CexZr1-xO2-Al₂O₃ nanocomposites: Active and stable catalysts for ethanol steam reforming*. Applied Catalysis B: Environmental, 2007. **71**(3-4): p. 125-134.
- [48] Dömök, M., et al., *Adsorption and reactions of ethanol and ethanol–water mixture on alumina-supported Pt catalysts*. Applied Catalysis B: Environmental, 2007. **69**(3-4): p. 262-272.
- [49] Rossi, C.C.R.S., et al., *Thermodynamic analysis of steam reforming of ethanol and glycerine for hydrogen production*. International Journal of Hydrogen Energy, 2009. **34**(1): p. 323-332.
- [50] Sun, S., et al., *Thermodynamic analysis of ethanol reforming for hydrogen production*. Energy, 2012. **44**(1): p. 911-924.
- [51] Pyatnitsky, Y.I., et al., *Production of Hydrogen by Steam Reforming of Ethanol*. Theoretical and Experimental Chemistry, 2013. **49**(5): p. 277-297.
- [52] González-Gil, R., et al., *Production of hydrogen by catalytic steam reforming of oxygenated model compounds on Ni-modified supported catalysts. Simulation and experimental study*. International Journal of Hydrogen Energy, 2015. **40**(34): p. 11217-11227.
- [53] Lin, J., et al., *Molecular catalysis for the steam reforming of ethanol*. Science China Chemistry, 2015. **58**(1): p. 60-78.
- [54] Contreras, J.L., et al., *Equilibrium composition of ethanol steam reforming reaction to produce H₂ applied to Ni, Co and Pt/hydroxalcite–WO_x catalysts*. International Journal of Hydrogen Energy, 2014. **39**(29): p. 16608-16618.
- [55] Tippawan, P. and A. Arpornwichanop, *Energy and exergy analysis of an ethanol reforming process for solid oxide fuel cell applications*. Bioresource Technology, 2014. **157**: p. 231-239.

- [56] García, E.Y. and M.A. Laborde, *Hydrogen production by the steam reforming of ethanol: Thermodynamic analysis*. International Journal of Hydrogen Energy, 1991. **16**(5): p. 307-312.
- [57] Vasudeva, K., et al., *Steam reforming of ethanol for hydrogen production: Thermodynamic analysis*. International Journal of Hydrogen Energy, 1996. **21**(1): p. 13-18.
- [58] Fishtik, I., et al., *A thermodynamic analysis of hydrogen production by steam reforming of ethanol via response reactions*. International Journal of Hydrogen Energy, 2000. **25**(1): p. 31-45.
- [59] Mas, V., et al., *Thermodynamic analysis of ethanol/water system with the stoichiometric method*. International Journal of Hydrogen Energy, 2006. **31**(1): p. 21-28.
- [60] Rabenstein, G. and V. Hacker, *Hydrogen for fuel cells from ethanol by steam-reforming, partial-oxidation and combined auto-thermal reforming: A thermodynamic analysis*. Journal of Power Sources, 2008. **185**(2): p. 1293-1304.
- [61] Wanat, E.C., K. Venkataraman, and L.D. Schmidt, *Steam reforming and water-gas shift of ethanol on Rh and Rh-Ce catalysts in a catalytic wall reactor*. Applied Catalysis A: General, 2004. **276**(1-2): p. 155-162.
- [62] de Lima, S.M., et al., *Steam reforming, partial oxidation, and oxidative steam reforming of ethanol over Pt/CeZrO₂ catalyst*. Journal of Catalysis, 2008. **257**(2): p. 356-368.
- [63] de Lima, S.M., et al., *Study of catalyst deactivation and reaction mechanism of steam reforming, partial oxidation, and oxidative steam reforming of ethanol over Co/CeO₂ catalyst*. Journal of Catalysis, 2009. **268**(2): p. 268-281.
- [64] de Lima, S.M., et al., *Ethanol decomposition and steam reforming of ethanol over CeZrO₂ and Pt/CeZrO₂ catalyst: Reaction mechanism and deactivation*. Applied Catalysis A: General, 2009. **352**(1-2): p. 95-113.
- [65] Cavallaro, S., N. Mondello, and S. Freni, *Hydrogen produced from ethanol for internal reforming molten carbonate fuel cell*. Journal of Power Sources, 2001. **102**(1-2): p. 198-204.
- [66] Auprêtre, F., C. Descorme, and D. Duprez, *Bio-ethanol catalytic steam reforming over supported metal catalysts*. Catalysis Communications, 2002. **3**(6): p. 263-267.
- [67] Frusteri, F., et al., *H₂ production for MC fuel cell by steam reforming of ethanol over MgO supported Pd, Rh, Ni and Co catalysts*. Catalysis Communications, 2004. **5**(10): p. 611-615.
- [68] Basagiannis, A., P. Panagiotopoulou, and X. Verykios, *Low Temperature Steam Reforming of Ethanol Over Supported Noble Metal Catalysts*. Topics in Catalysis, 2008. **51**(1-4): p. 2-12.
- [69] Breen, J.P., R. Burch, and H.M. Coleman, *Metal-catalysed steam reforming of ethanol in the production of hydrogen for fuel cell applications*. Applied Catalysis B: Environmental, 2002. **39**(1): p. 65-74.
- [70] Duan, S. and S. Senkan, *Catalytic Conversion of Ethanol to Hydrogen Using Combinatorial Methods*. Industrial & Engineering Chemistry Research, 2005. **44**(16): p. 6381-6386.

- [71] Szijjártó, G.P., A. Tompos, and J.L. Margitfavi, *High-throughput and combinatorial development of multicomponent catalysts for ethanol steam reforming*. Applied Catalysis A: General, 2011. **391**(1–2): p. 417-426.
- [72] Bowker, M., et al., *Molecular beam studies of ethanol oxidation on Pd(110)*. Surface Science, 1997. **370**(2–3): p. 113-124.
- [73] Shekhar, R., et al., *Adsorption and Reaction of Aldehydes on Pd Surfaces*. The Journal of Physical Chemistry B, 1997. **101**(40): p. 7939-7951.
- [74] Lee, A.F., et al., *A Fast XPS study of the surface chemistry of ethanol over Pt(110)*. Surface Science, 2004. **548**(1–3): p. 200-208.
- [75] Mavrikakis, M. and M.A. Barteau, *Oxygenate reaction pathways on transition metal surfaces*. Journal of Molecular Catalysis A: Chemical, 1998. **131**(1–3): p. 135-147.
- [76] Davis, J.L. and M.A. Barteau, *Spectroscopic identification of alkoxide, aldehyde, and acyl intermediates in alcohol decomposition on Pd(111)*. Surface Science, 1990. **235**(2–3): p. 235-248.
- [77] Cong, Y., V. van Spaendonk, and R.I. Masel, *Low temperature C-C bond scission during ethanol decomposition on Pt(331)*. Surface Science, 1997. **385**(2–3): p. 246-258.
- [78] Gursahani, K.I., et al., *Reaction kinetics measurements and analysis of reaction pathways for conversions of acetic acid, ethanol, and ethyl acetate over silica-supported Pt*. Applied Catalysis A: General, 2001. **222**(1–2): p. 369-392.
- [79] Zhao, H., J. Kim, and B.E. Koel, *Adsorption and reaction of acetaldehyde on Pt(110) and Sn/Pt(110) surface alloys*. Surface Science, 2003. **538**(3): p. 147-159.
- [80] Weststrate, C.J., et al., *Ethanol Adsorption, Decomposition and Oxidation on Ir(111): A High Resolution XPS Study*. ChemPhysChem, 2007. **8**(6): p. 932-937.
- [81] da Silva, A.M., et al., *Steam and CO₂ reforming of ethanol over Rh/CeO₂ catalyst*. Applied Catalysis B: Environmental, 2011. **102**(1–2): p. 94-109.
- [82] Fang, Z., Y. Wang, and D.A. Dixon, *Computational Study of Ethanol Conversion on Al₈O₁₂ as a Model for γ -Al₂O₃*. The Journal of Physical Chemistry C, 2015. **119**(41): p. 23413-23421.
- [83] DeWilde, J.F., et al., *Kinetics and Mechanism of Ethanol Dehydration on γ -Al₂O₃: The Critical Role of Dimer Inhibition*. ACS Catalysis, 2013. **3**(4): p. 798-807.
- [84] DeWilde, J.F., C.J. Czopinski, and A. Bhan, *Ethanol Dehydration and Dehydrogenation on γ -Al₂O₃: Mechanism of Acetaldehyde Formation*. ACS Catalysis, 2014. **4**(12): p. 4425-4433.
- [85] Idriss, H., et al., *Reactions of Acetaldehyde on CeO₂ and CeO₂-Supported Catalysts*. Journal of Catalysis, 1995. **155**(2): p. 219-237.
- [86] Yee, A., S.J. Morrison, and H. Idriss, *A Study of the Reactions of Ethanol on CeO₂ and Pd/CeO₂ by Steady State Reactions, Temperature Programmed Desorption, and In Situ FT-IR*. Journal of Catalysis, 1999. **186**(2): p. 279-295.
- [87] Erdöhelyi, A., et al., *Hydrogen formation in ethanol reforming on supported noble metal catalysts*. Catalysis Today, 2006. **116**(3): p. 367-376.

- [88] Raskó, J., et al., *FTIR and mass spectrometric study of the interaction of ethanol and ethanol–water with oxide-supported platinum catalysts*. Applied Catalysis A: General, 2006. **299**(0): p. 202-211.
- [89] Song, H. and U.S. Ozkan, *Ethanol steam reforming over Co-based catalysts: Role of oxygen mobility*. Journal of Catalysis, 2009. **261**(1): p. 66-74.
- [90] Mattos, L.V. and F.B. Noronha, *Hydrogen production for fuel cell applications by ethanol partial oxidation on Pt/CeO₂ catalysts: the effect of the reaction conditions and reaction mechanism*. Journal of Catalysis, 2005. **233**(2): p. 453-463.
- [91] Mattos, L.V. and F.B. Noronha, *The influence of the nature of the metal on the performance of cerium oxide supported catalysts in the partial oxidation of ethanol*. Journal of Power Sources, 2005. **152**(0): p. 50-59.
- [92] Yee, A., S.J. Morrison, and H. Idriss, *The reactions of ethanol over M/CeO₂ catalysts: Evidence of carbon–carbon bond dissociation at low temperatures over Rh/CeO₂*. Catalysis Today, 2000. **63**(2–4): p. 327-335.
- [93] Silva, A.M., et al., *Effect of the metal nature on the reaction mechanism of the partial oxidation of ethanol over CeO₂-supported Pt and Rh catalysts*. Catalysis Today, 2008. **133–135**(0): p. 755-761.
- [94] Baldanza, M.A.S., et al., *Adsorptive and Catalytic Properties of Alumina-Supported Pd–Mo Catalysts*. Journal of Catalysis, 2000. **192**(1): p. 64-76.
- [95] Cordi, E.M. and J.L. Falconer, *Oxidation of Volatile Organic Compounds on Al₂O₃, Pd/Al₂O₃, and PdO/Al₂O₃ Catalysts*. Journal of Catalysis, 1996. **162**(1): p. 104-117.
- [96] de Mello, L.F., F.B. Noronha, and M. Schmal, *NO reduction with ethanol on Pd–Mo/Al₂O₃ catalysts*. Journal of Catalysis, 2003. **220**(2): p. 358-371.
- [97] Yee, A., S.J. Morrison, and H. Idriss, *A Study of Ethanol Reactions over Pt/CeO₂ by Temperature-Programmed Desorption and in Situ FT-IR Spectroscopy: Evidence of Benzene Formation*. Journal of Catalysis, 2000. **191**(1): p. 30-45.
- [98] Guil, J.M., et al., *Microcalorimetric and Infrared Studies of Ethanol and Acetaldehyde Adsorption to Investigate the Ethanol Steam Reforming on Supported Cobalt Catalysts*. The Journal of Physical Chemistry B, 2005. **109**(21): p. 10813-10819.
- [99] Di Cosimo, J.I., et al., *Structure and Surface and Catalytic Properties of Mg-Al Basic Oxides*. Journal of Catalysis, 1998. **178**(2): p. 499-510.
- [100] Roh, H.-S., et al., *Catalyst deactivation and regeneration in low temperature ethanol steam reforming with Rh/CeO₂–ZrO₂ catalysts*. Catalysis Letters, 2006. **110**(1-2): p. 1-6.
- [101] Platon, A., et al., *Deactivation Studies of Rh/Ce_{0.8}Zr_{0.2}O₂ Catalysts in Low Temperature Ethanol Steam Reforming*. Topics in Catalysis, 2007. **46**(3-4): p. 374-379.
- [102] Vargas, J.C., et al., *Study of Ce-Zr-Co fluorite-type oxide as catalysts for hydrogen production by steam reforming of bioethanol*. Catalysis Today, 2005. **107–108**(0): p. 417-425.

- [103] Galetti, A.E., et al., *Study of CuCoZnAl oxide as catalyst for the hydrogen production from ethanol reforming*. Catalysis Communications, 2008. **9**(6): p. 1201-1208.
- [104] Wang, H., et al., *Study on the carbon deposition in steam reforming of ethanol over Co/CeO₂ catalyst*. Chemical Engineering Journal, 2008. **145**(1): p. 25-31.
- [105] Romero-Sarria, F., et al., *Hydrogen production by steam reforming of ethanol: Study of mixed oxide catalysts Ce₂Zr_{1.5}Me_{0.5}O₈: Comparison of Ni/Co and effect of Rh*. Catalysis Today, 2008. **133–135**(0): p. 149-153.
- [106] Frusteri, F., et al., *Steam and auto-thermal reforming of bio-ethanol over MgO and Ni supported catalysts*. International Journal of Hydrogen Energy, 2006. **31**(15): p. 2193-2199.
- [107] Trimm, D.L., *Catalysts for the control of coking during steam reforming*. Catalysis Today, 1999. **49**(1–3): p. 3-10.
- [108] Roh, H.-S., et al., *Low Temperature and H₂ Selective Catalysts for Ethanol Steam Reforming*. Catalysis Letters, 2006. **108**(1-2): p. 15-19.
- [109] Guisnet, M.M., P. , Appl. Catal., 1989. **54**: p. 1.
- [110] Bartholomew, C.H.F., R. J., *In Fundamentals of Industrial Catalytic Process*, J.W.S.N. Jersey, Editor. 2006, p 654.
- [111] Mattos, L.V., F.B. Noronha, and J.L.F. Monteiro, *Bifunctional Metal/Base Catalysts (Pt/X) for the Direct Synthesis of MIBK from Acetone*. Journal of Catalysis, 2002. **209**(1): p. 166-176.
- [112] Iglesia, E., et al., *Bifunctional pathways in catalysis by solid acids and bases*. Catalysis Today, 1997. **38**(3): p. 339-360.
- [113] Takanabe, K., et al., *Sustainable hydrogen from bio-oil—Steam reforming of acetic acid as a model oxygenate*. Journal of Catalysis, 2004. **227**(1): p. 101-108.
- [114] Rostrup-Nielsen, J.R., *Production of synthesis gas*. Catalysis Today, 1993. **18**(4): p. 305-324.
- [115] Rostrup-Nielsen, J. and T. Rostrup-Nielsen, *Large-Scale Hydrogen Production*. CATTECH, 2002. **6**(4): p. 150-159.
- [116] Rostrup-Nielsen, J.R., J. Sehested, and J.K. Nørskov, *Hydrogen and synthesis gas by steam- and CO₂ reforming*, in *Advances in Catalysis*. 2002, Academic Press. p. 65-139.
- [117] Dömök, M., et al., *Reforming of ethanol on Pt/Al₂O₃-ZrO₂ catalyst*. Applied Catalysis A: General, 2010. **383**(1–2): p. 33-42.
- [118] Llorca, J., et al., *Efficient Production of Hydrogen over Supported Cobalt Catalysts from Ethanol Steam Reforming*. Journal of Catalysis, 2002. **209**(2): p. 306-317.
- [119] Jeong, N. and J. Lee, *Growth of filamentous carbon by decomposition of ethanol on nickel foam: Influence of synthesis conditions and catalytic nanoparticles on growth yield and mechanism*. Journal of Catalysis, 2008. **260**(2): p. 217-226.
- [120] Bichon, P., et al., *Steam Reforming of Ethanol Over Supported Co and Ni Catalysts*. Topics in Catalysis, 2008. **49**(1-2): p. 38-45.
- [121] Trimm, D.L., *Coke formation and minimisation during steam reforming reactions*. Catalysis Today, 1997. **37**(3): p. 233-238.

- [122] Virginie, M., et al., *Comparative study of H₂ production by ethanol steam reforming on Ce₂Zr_{1.5}Co_{0.5}O_{8-δ} and Ce₂Zr_{1.5}Co_{0.47}Rh_{0.07}O_{8-δ}: Evidence of the Rh role on the deactivation process*. *Catalysis Today*, 2008. **138**(1–2): p. 21-27.
- [123] Llorca, J., et al., *Effect of sodium addition on the performance of Co–ZnO-based catalysts for hydrogen production from bioethanol*. *Journal of Catalysis*, 2004. **222**(2): p. 470-480.
- [124] Frusteri, F., et al., *Steam reforming of bio-ethanol on alkali-doped Ni/MgO catalysts: hydrogen production for MC fuel cell*. *Applied Catalysis A: General*, 2004. **270**(1–2): p. 1-7.
- [125] Frusteri, F. and S. Freni, *Bio-ethanol, a suitable fuel to produce hydrogen for a molten carbonate fuel cell*. *Journal of Power Sources*, 2007. **173**(1): p. 200-209.
- [126] Dömök, M., et al., *Promoting Mechanism of Potassium in the Reforming of Ethanol on Pt/Al₂O₃ Catalyst*. *Catalysis Letters*, 2008. **126**(1-2): p. 49-57.
- [127] Biswas, P. and D. Kunzru, *Steam reforming of ethanol on Ni–CeO₂–ZrO₂ catalysts: Effect of doping with copper, cobalt and calcium*. *Catalysis Letters*, 2007. **118**(1-2): p. 36-49.
- [128] Carrero, A., J.A. Calles, and A.J. Vizcaíno, *Effect of Mg and Ca addition on coke deposition over Cu–Ni/SiO₂ catalysts for ethanol steam reforming*. *Chemical Engineering Journal*, 2010. **163**(3): p. 395-402.
- [129] Song, H. and U.S. Ozkan, *Changing the Oxygen Mobility in Co/Ceria Catalysts by Ca Incorporation: Implications for Ethanol Steam Reforming†*. *The Journal of Physical Chemistry A*, 2009. **114**(11): p. 3796-3801.
- [130] Liberatori, J.W.C., et al., *Steam reforming of ethanol on supported nickel catalysts*. *Applied Catalysis A: General*, 2007. **327**(2): p. 197-204.
- [131] Sánchez-Sánchez, M.C., R.M. Navarro, and J.L.G. Fierro, *Ethanol steam reforming over – (La, Zr and Mg) catalysts: Influence of support on the hydrogen production*. *International Journal of Hydrogen Energy*, 2007. **32**(10–11): p. 1462-1471.
- [132] Sánchez-Sánchez, M.C., R.M. Navarro, and J.L.G. Fierro, *Ethanol steam reforming over Ni/La–Al₂O₃ catalysts: Influence of lanthanum loading*. *Catalysis Today*, 2007. **129**(3–4): p. 336-345.
- [133] Can, F., et al., *New Active and Selective Rh–REO_x–Al₂O₃ Catalysts for Ethanol Steam Reforming*. *The Journal of Physical Chemistry C*, 2008. **112**(36): p. 14145-14153.
- [134] Llorca, J., et al., *CO-free hydrogen from steam-reforming of bioethanol over ZnO-supported cobalt catalysts: Effect of the metallic precursor*. *Applied Catalysis B: Environmental*, 2003. **43**(4): p. 355-369.
- [135] Noronha, A.L.M.L.V.M.J.P.d.B.J.H.B.K.P.d.J.F.B., *Cobalt particle size effects on catalytic performance for the production of synthesis gas from ethanol steam reforming - Smaller is better*. 2011.
- [136] Cobo, M., et al., *Steam reforming of ethanol over bimetallic RhPt/La₂O₃: Long-term stability under favorable reaction conditions*. *International Journal of Hydrogen Energy*, 2013. **38**(14): p. 5580-5593.

- [137] Hansen, T.W., et al., *Sintering of Catalytic Nanoparticles: Particle Migration or Ostwald Ripening?* Accounts of Chemical Research, 2013. **46**(8): p. 1720-1730.
- [138] Campbell, C.T., *The Energetics of Supported Metal Nanoparticles: Relationships to Sintering Rates and Catalytic Activity.* Accounts of Chemical Research, 2013. **46**(8): p. 1712-1719.
- [139] Guo, Y., L. Zhou, and H. Kameyama, *Steam reforming reactions over a metal-monolithic anodic alumina-supported Ni catalyst with trace amounts of noble metal.* International Journal of Hydrogen Energy, 2011. **36**(9): p. 5321-5333.
- [140] Chen, H., et al., *Efficient and stable oxidative steam reforming of ethanol for hydrogen production: Effect of in situ dispersion of Ir over Ir/La₂O₃.* Journal of Catalysis, 2010. **269**(2): p. 281-290.
- [141] Cavallaro, S., et al., *Hydrogen production by auto-thermal reforming of ethanol on Rh/Al₂O₃ catalyst.* Journal of Power Sources, 2003. **123**(1): p. 10-16.
- [142] Cavallaro, S., et al., *Performance of Rh/Al₂O₃ catalyst in the steam reforming of ethanol: H₂ production for MCFC.* Applied Catalysis A: General, 2003. **249**(1): p. 119-128.
- [143] Le Valant, A., et al., *Hydrogen production from raw bioethanol over Rh/MgAl₂O₄ catalyst: Impact of impurities: Heavy alcohol, aldehyde, ester, acid and amine.* Catalysis Today, 2008. **138**(3-4): p. 169-174.
- [144] Rass-Hansen, J., et al., *Steam reforming of technical bioethanol for hydrogen production.* International Journal of Hydrogen Energy, 2008. **33**(17): p. 4547-4554.
- [145] Akande, A.J., R.O. Idem, and A.K. Dalai, *Synthesis, characterization and performance evaluation of Ni/Al₂O₃ catalysts for reforming of crude ethanol for hydrogen production.* Applied Catalysis A: General, 2005. **287**(2): p. 159-175.

Capítulo 2.

Experimental

2. Parte experimental.

2.1 Reactivos utilizados.

Los reactivos comerciales empleados en el trabajo experimental de la presente Tesis se detallan a continuación:

2.1.1 Sólidos.

- Cloruro de amonio, NH_4Cl , $\geq 99,5$ % (Sigma-Aldrich).
- Cloruro de manganeso (II) tetrahidrato, $\text{Mn}(\text{Cl})_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$, $\geq 97,0$ % (Sigma-Aldrich).
- Cloruro de sodio, NaCl , $\geq 99,0$ % (Sigma-Aldrich).
- Hidróxido de sodio, NaOH , $\geq 98,0$ % (Sigma-Aldrich).
- Nitrato de níquel (II) hexahidrato, $(\text{Ni}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O})$, $\geq 98,5$ % (Sigma-Aldrich).
- Nitrato de cobalto (II) hexahidrato, $(\text{Co}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O})$, $\geq 98,0$ % (Sigma-Aldrich).
- Nitrato de zinc (II) hexahidrato, $\text{Zn}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$, $\geq 98,0$ % (Sigma-Aldrich).
- Nitrato de aluminio nonahidrato, $\text{Al}(\text{NO}_3)_3 \cdot 9\text{H}_2\text{O}$, $\geq 98,0$ % (Sigma-Aldrich).
- Nitrato de sodio, NaNO_3 , $\geq 99,0$ % (Sigma-Aldrich).
- Nitrato de lantano (III) hexahidrato, $\text{La}(\text{NO}_3)_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$, $\geq 99,0$ % (Sigma-Aldrich).
- Permanganato de potasio, KMnO_4 , $\geq 99,0$ % (Sigma-Aldrich).
- Sepiolita natural, Pangel S9, (Tolsa).
- Zeolita Y (Strem Chemicals).
- Zeolita mordenita CBV20A (Zeolyst International).
- Dióxido de silicio, SiO_2 , silica gel 100 (Fluka).
- 4,4'-bipiridina, $\text{C}_{10}\text{H}_8\text{N}_2$, 98 % (Fluka,).
- Bromuro de cetiltrimetilamonio (CTABr), $\text{C}_{19}\text{H}_{42}\text{BrN}$, $\geq 98,0$ % (Sigma-Aldrich).

2.1.2 Líquidos.

- Agua ultrapura o Milli-Q (obtenida con un equipo MILLIPORE) sometida a un control de calidad diario.

-Agua desionizada (obtenida mediante filtros y resinas de intercambio) sometida a un control de calidad diario.

-Ácido nítrico, HNO_3 , 60 % (Scharlau).

- Ácido clorhídrico concentrado, HCl , 37 % (Scharlau).

- Ácido sulfúrico, H_2SO_4 , 98 % (Ridel den Haggen).

-Disolución de silicato de sodio 8,02 % de Na_2O , 24,92 % de SiO_2 , 67,05 % H_2O (Merck).

-Disolución de sulfato de aluminio, 51,34 % $\text{Al}_2(\text{SO}_4)_3$, 48,66 % H_2O (Merck).

- Hidróxido de tetrapropilamonio (TPAOH), $\text{C}_{12}\text{H}_{29}\text{NO}$, 40 % en peso (Merck).

-Etanol, $\text{CH}_3\text{CH}_2\text{OH}$ (Scharlau).

-Bioetanol, $\text{CH}_3\text{CH}_2\text{OH}$ (Gestrevin).

-También se han empleado micro-volúmenes de los distintos compuestos orgánicos líquidos que intervienen en los experimentos catalíticos para el cálculo de factores de respuesta y calibrado de diversos parámetros en los análisis por cromatografía de gases (etanol, ácido acético, acetona y acetaldehído).

2.1.3 Gases.

-Helio (Abelló-Linde).

-Hidrógeno (Abelló-Linde).

-Nitrógeno (Abelló-Linde).

-Aire comprimido (Abelló-Linde).

-Mezcla de gases patrón: N_2 (80 %), CO_2 (4 %), H_2 (10 %), CH_4 (3 %), CO (1 %), C_2H_4 (1 %), C_2H_6 (0,5 %), C_3H_6 (0,5 %) (Abelló-Linde).

Todos los gases utilizados llevan certificada una pureza >99 %.

2.2 Preparación de catalizadores.

2.2.1 Zeolitas “mesoporizadas” y deslaminadas promovidas con Ni y Co.

2.2.1.1 Preparación de zeolitas “mesoporizadas” e intercambiadas con Na.

El proceso de “mesoporizado” se ha llevado a cabo utilizando dos zeolitas comerciales: zeolita Y (Strem Chemicals) y zeolita Mordenita (CBV20A). Ambas zeolitas se han

sometido a un tratamiento alcalino que disuelve parcialmente el Si que contienen generando mesoporosidad. En este tratamiento, 5 g de zeolita Mordenita o zeolita Y son agitadas en 150 ml de disolución acuosa de hidróxido de sodio 0,2 M a 353 K durante 30 minutos. Después se filtra y se lava con agua desionizada hirviendo. A continuación, la muestra se intercambia con cloruro amónico y se calcina a 823 K obteniendo así su forma ácida.

En una segunda etapa, las zeolitas “mesoporizadas” se intercambian con sodio con el fin de eliminar los centros ácidos, principales responsables de las reacciones de deshidratación y de la formación de etileno (precursor de coque). El intercambio de Na se lleva a cabo sumergiendo las zeolitas en una disolución acuosa de NaCl (2,5 M, relación líquido/sólido de 10) a 353 K durante 1 h. A continuación, el sólido se filtra, se lava con agua destilada y se seca a 373 K durante 30 min. Este proceso se repite tres veces. Finalmente, la muestra se calcina a 773 K durante 3 h.

2.2.1.2 Preparación de zeolitas deslaminadas.

2.2.1.2.1 ITQ-2.

La zeolita deslaminada ITQ-2 pura sílice se preparó por el hinchamiento de las láminas del precursor zeolítico MWW en bromuro de cetiltrimetilamonio (CTABr). Se mezclan 27 g de precursor con 105 g de una disolución acuosa de CTABr (29 % en peso) y 33 g de una disolución acuosa de hidróxido de tetrapropilamonio (TPAOH, 40 % en peso). La disolución resultante se calienta a reflujo durante 16 horas a 353 K. Las láminas se separan mediante la colocación de la suspensión en un baño de ultrasonidos (50 W, 40 kHz) durante 1 h. La separación de los sólidos se lleva a cabo mediante la acidificación del medio con ácido clorhídrico concentrado (HCl, 37 %) hasta que el pH sea inferior a 2 seguido de centrifugación. El material resultante se calcina a 813 K obteniendo la zeolita deslaminada ITQ-2.

2.2.1.2.2 ITQ-18.

La zeolita deslaminada ITQ-18 con relación Si/Al de 100 se preparó por el hinchamiento de las láminas del precursor zeolítico Nu-6(1) en cetiltrimetilamonio (CTMA+). El precursor laminar Nu-6(1) se sintetizó de la siguiente manera: (a) 1,82 g de 4,4'-bipiridina (Fluka, 98 %) se disolvieron en 10,08 g de etanol (Scharlau) para conseguir la disolución A; (b) 20,06 g de silicato de sodio (Merck, 8,02 % de Na₂O, 24,92 % de SiO₂, 67,05 % H₂O) se diluyeron con 13,38 g de agua desionizada MilliQ para obtener la disolución B; (c) 0,62 g de sulfato de aluminio (Merck, 51,34 % Al₂(SO₄)₃, 48,66 % H₂O) y 1,52 g de ácido sulfúrico (Ridel den Haggen, 98 %) se disolvieron en 22,78 g de agua desionizada Milli-Q para preparar la disolución C. La disolución B se añadió en la disolución A seguida de la disolución C. La mezcla se hizo reaccionar con agitación durante 3 días a 408 K en un autoclave de acero inoxidable. El producto resultante se filtró y se lavó tres veces con agua destilada. Antes del secado, el precursor laminar se hinchó mediante el uso de un hidróxido de alquilamonio cuaternario a pH=12. A continuación, el material hinchado se lavó a fondo

con agua, y posteriormente, la suspensión del material con un exceso de agua se sometió a ultrasonidos (50 W, 40 kHz) durante 1 h hasta que se produce la deslaminación de la zeolita. Por último, se realizó la calcinación del material a 853 K obteniéndose la zeolita deslaminada ITQ-18.

2.2.1.3 Incorporación de Ni y Co.

La incorporación tanto de Ni como de Co se realiza por impregnación húmeda a volumen de poro con una disolución acuosa que contiene, según el caso, la cantidad necesaria de $\text{Ni}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ o $\text{Co}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ para conseguir la concentración de 20 % en peso de metal en el catalizador final. Después de la impregnación, la muestra se seca a temperatura ambiente durante 16 h y después se calina en una mufla a 873 K durante 3 h. Siguiendo este procedimiento se incorporaron el Ni y Co en los materiales zeolíticos y en SiO_2 , sílica gel 100 (Fluka). Fueron etiquetados como: Ni/Y, Co/Y, Ni/YmodNa, Co/YmodNa, Ni/MOR, Co/MOR, Ni/MORmodNa, Co/MORmodNa, Ni/ITQ-2, Co/ITQ-2, Ni/ITQ-18, Co/ITQ-18, Ni/ SiO_2 y Co/ SiO_2 .

2.2.2 Hidróxidos dobles laminares de Zn promovidos con Ni y Co.

Los catalizadores basados en hidróxidos dobles laminares se obtienen a partir de la coprecipitación de sus sales metálicas correspondientes. Este método consiste en la obtención de hidróxidos dobles laminares a partir de dos disoluciones acuosas, una ácida y otra básica, preparadas de la siguiente manera:

Disolución ácida: Formada por la cantidad necesaria de $\text{Zn}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ (Sigma-Aldrich, 98 %), $\text{Al}(\text{NO}_3)_3 \cdot 9\text{H}_2\text{O}$ (Sigma-Aldrich, 98 %) y $\text{Ni}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ (Sigma-Aldrich, 98,5 %) o $\text{Co}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ (Sigma-Aldrich, 98 %) para formar Zn-HDL al 5, 10, 20, 30, 40 % en peso de Ni o Co, respectivamente.

Disolución básica: Formada por la cantidad necesaria de NaNO_3 (Sigma-Aldrich, 99 %) y NaOH (Sigma-Aldrich, 98 %).

Ambas disoluciones se añaden gota a gota a temperatura ambiente mediante una bomba de perfusión (Cole-Parmer 60.061) a una velocidad de 1 ml/min bajo agitación constante. El gel formado durante la coprecipitación tiene un pH=6. Este gel se deposita en una botella de polipropileno y se mantiene en un horno a 333 K durante 18 horas. Después de este tiempo, el gel se filtra, se lava y se seca en un horno a 373 K durante una noche. Finalmente, se calina a 873 K en una mufla durante 3 horas obteniendo así los óxidos a partir de los HDL. Con este procedimiento se obtienen los catalizadores nombrados como: 5NiHT, 10NiHT, 20NiHT, 30NiHT, 40NiHT, 5CoHT, 10CoHT, 20CoHT, 30CoHT y 40CoHT. Con el mismo método, pero en una etapa posterior, se adiciona La al 10 %, $\text{La}(\text{NO}_3)_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ (Sigma-Aldrich, 99 %), en la disolución ácida obteniendo el catalizador 20CoLaHT.

2.2.3 Óxidos de manganeso estructurados (OME) con estructura birnesita y todorokita promovidos con Ni y Co.

2.2.3.1 Birnesitas.

La síntesis de óxidos de manganeso estructurados (OME) de Ni y Co se llevó a cabo siguiendo el procedimiento descrito por Onda y col. en [1] introduciendo ligeras modificaciones. Para ello, se preparó una disolución (A) que contuvo 1,87 g de $\text{Ni}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ (Sigma-Aldrich, 98,5 %) o $\text{Co}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ (Sigma-Aldrich, 98 %), según el caso, y 6,37 g de $\text{MnCl}_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ (Sigma-Aldrich, 97 %) en 100 ml de agua Milli-Q. La disolución (A) se añadió gota a gota durante 10 minutos, a temperatura ambiente, en una disolución (B) formada por 2,02 g de KMnO_4 (Sigma-Aldrich, 99 %) y 36 g de NaOH (Sigma-Aldrich, 98 %) en 100 ml de agua Milli-Q. La mezcla se agitó durante 30 minutos. La suspensión se envejece a temperatura ambiente durante 24 h, se filtra y se lava con agua Milli-Q hasta un pH=7. A continuación se sometió a un intercambio iónico con una disolución 0,1 M de $\text{Ni}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ (Sigma-Aldrich, 98,5 %) o $\text{Co}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ (Sigma-Aldrich, 98 %), según el caso, en 200 ml de agua Milli-Q a temperatura ambiente durante 24 h. La muestra resultante se lava y se filtra diez veces con 200 ml de agua Milli-Q.

2.2.3.2 Todorokitas.

Las todorokitas se prepararon partiendo de las birnesitas. Para ello, las birnesitas se pusieron en disolución y se trataron a 433 K durante 48 h en autoclave. El sólido resultante se lavó, se filtró con agua Milli-Q y se secó a 333 K obteniendo los OME basados en todorokitas.

Tanto las birnesitas como las todorokitas promovidas con Ni y Co fueron calcinadas a 873 K en mufla durante 3 horas. Los materiales obtenidos se etiquetaron como: Ni-BIR, Co-BIR, Ni-TOD y Co-TOD.

2.2.4 Sepiolita natural promovida con Ni y Co.

La sepiolita natural utilizada en esta Tesis (Pangel S9) fue proporcionada por el Grupo TOLSA. La incorporación del Ni y Co en la sepiolita natural se llevó a cabo mediante dos métodos. Uno fue por impregnación húmeda a volumen de poro con una disolución acuosa que contiene, según el caso, la cantidad necesaria de $\text{Ni}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ o $\text{Co}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ para conseguir la concentración de 15 % en peso de metal en el catalizador final. Después de la impregnación, la muestra se seca a temperatura ambiente durante 16 h y se calcina en una mufla a 873 K durante 3 h obteniendo los catalizadores que se han etiquetado como Ni/Sep y Co/Sep. El otro método de incorporación de Ni y Co consistió en la precipitación y se llevó a cabo siguiendo el procedimiento descrito en la referencia [2], en el que se han introducido algunas modificaciones para el caso particular del Ni y Co. La incorporación se llevó a cabo preparando dos disoluciones, una con el metal, $\text{Ni}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ (Sigma-Aldrich, 98,5 %) o $\text{Co}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ (Sigma-Aldrich, 98 %), según el caso, y otra con la sepiolita. Ambas disoluciones se llevaron a pH=2 con la adición de ácido nítrico 60 %

Scharlau, con el fin de alcanzar la completa disolución de los metales y la suspensión de la sepiolita. A continuación, manteniendo la disolución de la sepiolita en continua agitación, se añade la disolución con el metal a una velocidad de 1 ml/min utilizando la bomba perfusora (Kd Scientific). Después se añade una disolución 1 M de NaOH (Sigma-Aldrich, 98 %) hasta alcanzar un pH de 11. Finalmente, se calcinaron a 873 K en una mufla durante 3 horas obteniendo los catalizadores que se han etiquetado como Ni-Sep y Co-Sep.

2.2.5 Conformado de los catalizadores.

A nivel industrial no es factible utilizar los catalizadores en estado pulverulento, por ello, es necesario someterlos a un proceso de conformado. De dicho proceso se obtienen monolitos de catalizador con configuraciones optimizadas que podrán utilizarse directamente en reactores industriales.

El proceso de conformación ha sido realizado en colaboración con otro Centro de Investigación bajo un contrato confidencial por lo que no es posible introducir en este apartado una descripción detallada de dicho proceso.

2.3 Técnicas de caracterización.

La caracterización de los catalizadores estudiados en esta Tesis tiene como objetivo determinar sus propiedades físico-químicas más relevantes. A continuación, se describen las técnicas empleadas a lo largo de la Tesis.

2.3.1 Análisis químico por AES-ICP.

Para determinar el contenido de los distintos elementos que conforman el catalizador se recurrió a su análisis mediante Espectrometría de Emisión Atómica (AES). La AES es un tipo de espectrometría atómica óptica que se basa en la medición de la radiación emitida por los átomos que han sido excitados mediante una fuente de energía a alta temperatura. A temperatura ambiente, esencialmente todos los átomos de una muestra de materia se encuentran en el estado fundamental. La excitación de un electrón a orbitales de mayor energía se puede conseguir por el calor de una llama, un plasma, una chispa o arco eléctrico. El tiempo de vida de un átomo excitado es breve y, sin embargo, su regreso al estado fundamental va acompañado de la emisión de un fotón de radiación. Los espectros de emisión obtenidos están constituidos por líneas o picos definidos por las longitudes de onda características de las radiaciones electromagnéticas (dentro del intervalo ultravioleta-visible) emitidas por los átomos elementales excitados. Estas líneas de emisión son características de cada elemento, lo que hace que sean útiles para el análisis elemental tanto cualitativo como cuantitativo [3].

La Espectrometría de Emisión Atómica de Plasma de Acoplamiento Inductivo (AES-ICP) se usa principalmente para el análisis cuantitativo de muestras disueltas o en suspensión en disolventes acuosos u orgánicos. En nuestro caso, una cantidad de la muestra a analizar

(alrededor de 30 mg) se disgrega en medio ácido, generalmente una mezcla de ácido clorhídrico y fluorhídrico. Las medidas se realizaron en un aparato Varian 715-ES.

2.3.2 Análisis Elemental (AE).

El contenido en carbono, azufre y nitrógeno de ciertas muestras sólidas se determinó en un analizador elemental Fisons EA1108 empleando sulfanilamida como referencia.

2.3.3 Determinación de la superficie específica (BET).

Las superficies específicas de los catalizadores se determinaron mediante el método BET a partir de las isotermas de adsorción de nitrógeno. El método de la isoterma BET fue desarrollado por Brunauer, Emmet y Teller a finales de los años 30 [4]. En el modelo se asume que un gas, como por ejemplo el nitrógeno, a bajas temperaturas se adsorbe sobre la superficie sólida disponible formando varias capas moleculares, a cada una de las cuales se aplica la isoterma de Langmuir. La ecuación que describe este estado es la siguiente:

$$\frac{P}{V(P_0 - P)} = \frac{1}{V_m C} + \frac{C - 1}{V_m C} \cdot \frac{P}{P_0} \quad (1)$$

En esta expresión, V es el volumen de gas adsorbido a la presión P, V_m es el volumen de gas que se requiere para cubrir la monocapa, P_0 es la presión de vapor saturado del gas y C es una constante que refleja la diferencia entre los calores de adsorción de la primera y la segunda monocapa adsorbida. V_m se calcula a partir de la isoterma. Una vez que se ha determinado el volumen de la monocapa, el área superficial de la muestra (S_{BET} , expresada en $m^2/g_{muestra}$) puede calcularse mediante la siguiente expresión, donde N_a es el número de Avogadro y σ la superficie que ocupa una molécula de nitrógeno. El valor generalmente aceptado para σ es de $0,162 \text{ nm}^2$.

$$S_{BET} = \left(\frac{V_m}{22414} \right) N_a \sigma \quad (2)$$

Las medidas realizadas para este estudio se llevaron a cabo en un instrumento Micromeritics modelo TriStar 3000. En un primer paso, a la muestra se le realiza un pre-tratamiento a vacío a una temperatura de 673 K para limpiar la superficie del sólido de cualquier tipo de impurezas. Después del tratamiento de evacuación se pesa el sólido en un tubo de muestra, se enfría a 77 K (-196 °C, temperatura del nitrógeno líquido), se introduce el gas nitrógeno y se registra el volumen de gas adsorbido frente a la variación de la presión.

2.3.4 Difracción de rayos X en polvo (DRX).

Para determinar las fases cristalinas presentes en el catalizador se recurre a la técnica de difracción de rayos X. En la difracción de rayos X se hace incidir un haz monocromático de rayos X sobre la muestra sólida a analizar. Cuando este haz monocromático incide en la superficie de un cristal formando un ángulo θ , una porción del haz es dispersada por la

primera capa de átomos, y la porción no dispersada penetra hasta la segunda capa de átomos donde, de nuevo, una fracción es dispersada y el resto pasa a la tercera capa y así sucesivamente con el resto de capas de átomos o planos cristalográficos característicos del cristal. La difracción se produce como consecuencia del efecto acumulativo de estas dispersiones (interferencias constructivas) debido al ordenamiento regular de los átomos del cristal y a que las distancias entre estos átomos (centros de dispersión) son del mismo orden de magnitud que la longitud de onda de la radiación de rayos X. Cuando el ángulo de incidencia sobre los planos reticulares de la muestra satisface la ecuación de Bragg se produce la difracción de rayos X:

$$n\lambda = 2d_{hkl} \cdot \text{sen } \theta \quad (3)$$

En esta expresión, n es un número entero, λ es la longitud de onda del haz de rayos X, d_{hkl} es la separación entre los planos del cristal y θ es el ángulo de incidencia de los rayos X. En los aparatos de DRX se emiten electrones hacia un objetivo de cobre con el fin de crear los rayos X. Estos se dirigen hacia la muestra en polvo con un ángulo variable siendo detectados después de la difracción por un detector. El difractograma resultante contiene picos que corresponden a un plano de átomos en la muestra, que satisface la ecuación de Bragg. Es conveniente que la muestra se encuentre como polvo pues, de este modo, se asegura que algunos cristales estén orientados cumpliéndose la ley de Bragg produciéndose el fenómeno de difracción. Los difractogramas de rayos X son característicos de cada material analizado, por lo que puede usarse para identificar la fase o fases presentes en la muestra por comparación con patrones de fases puras, que pueden estar almacenados en bases de datos o en archivos. Así pues, el uso de esta técnica permite, entre otras cosas, determinar la naturaleza amorfa o cristalina de una muestra en polvo, identificar las fases cristalinas presentes, estimar su abundancia relativa y determinar sus parámetros de celda unidad. El equipo utilizado para la realización de las medidas fue un difractómetro PANalytical CUBIX, equipado con un detector X'Celerator, usando radiación de un ánodo de Cu K_{α} ($K_{\alpha 1}=1,54056$ nm, $K_{\alpha 2}=1,54439$ nm, relación de intensidades $K_{\alpha 2}/K_{\alpha 1}=0,5$) que pasa a través de un filtro de níquel para eliminar K_{β} . Las medidas se llevaron a cabo operando a 45 kV de potencia y 40 mA de intensidad. Normalmente, las medidas se realizaron con el programa general: rendija de divergencia variable, con área irradiada igual a 3 mm, en el rango 2θ de 2,0 a 90,0° con adquisiciones a $\Delta(2\theta)=0,04^{\circ}$, tiempo por paso 35 s.

Además, esta técnica sirve para estimar cuantitativamente el tamaño de cristal medio de las fases cristalinas de los soportes catalíticos o las fases metálicas. En este sentido, la anchura que adquieren las señales de difracción de rayos X es debida a imperfecciones en la estructura cristalina de la fase estudiada. El nivel de imperfección de la estructura está relacionado, principalmente, con el tamaño de cristal, de modo que los cristales de menor tamaño dan lugar a señales de difracción más anchas. La aplicación de este concepto para el estudio del tamaño de cristal se llevó a cabo a través de la ecuación de Scherrer [5] que relaciona la anchura del pico de difracción a la mitad de su intensidad máxima (FWHM, acrónimo del término en inglés Full Width at Half Maximum) con el tamaño medio de cristal, según la siguiente ecuación:

$$d_{cristal} = \frac{k \cdot \lambda}{FWHM \cdot \cos \theta} \quad (4)$$

En esta ecuación k es un factor geométrico interpretable como la esfericidad supuesta a los cristales, λ es la longitud de onda de la radiación incidente, $FWHM$ y θ son la anchura a la mitad de la intensidad máxima (corregida por la anchura de pico instrumental) y la posición de la señal de difracción analizada, respectivamente. La identificación de las fases cristalinas y el cálculo de tamaño de cristal se han llevado a cabo con ayuda del software X'Pert High Score Plus.

Cuando los catalizadores se estudiaron en su forma reducida se sometieron, en primer lugar, al tratamiento de reducción en flujo de H_2 (100 ml/min), con una rampa de temperatura de 10 K/min, a 873 K durante 3 horas en un reactor de lecho fijo de cuarzo y se prepararon las muestras para microscopía.

2.3.5 Microscopía electrónica de barrido (SEM).

En la química catalítica es muy importante el conocimiento detallado de la naturaleza física de las superficies de los sólidos. El método clásico para obtener tal información fue la microscopía óptica. Sin embargo, la resolución de un microscopio está limitada por la longitud de onda que emplea al irradiar la muestra para su visualización. En el caso de un microscopio óptico, donde se emplea luz visible (400-700 nm), el límite de resolución está alrededor de 550 nm aproximadamente [3]. El desarrollo de la microscopía electrónica ofrece mejores oportunidades. El uso de haces de electrones acelerados permite obtener longitudes de onda menores con las que irradiar, reduciendo así los límites de resolución y aumentando la resolución máxima que se puede alcanzar teóricamente (0,1 nm).

Así, el uso de la microscopía electrónica de barrido (Scanning Electron Microscopy, SEM) permite la observación y caracterización de materiales a una escala nano (nm) y micrométrica (μm). A partir de la obtención de micro-imágenes tridimensionales de las muestras se pueden estudiar las características morfológicas y topográficas de los sólidos microscópicos que componen la muestra.

En un microscopio electrónico de barrido se barre mediante un rastreo programado la superficie del sólido con un haz de electrones de energía elevada y, como consecuencia de ello, se producen en la superficie diversos tipos de señales. Estas señales incluyen electrones retrodispersados, secundarios y Auger; fotones debido a la fluorescencia de rayos X y otros fotones de diversas energías.

La microscopía electrónica de barrido se fundamenta en las señales de los electrones retrodispersados y secundarios [6]. El número de electrones retrodispersados dependerá del tipo de núcleo con el que interactúan, permitiendo así obtener información sobre la composición elemental del material mediante imágenes en las que se combinan escalas de grises, donde las zonas más claras corresponden a la presencia de elementos más pesados y las zonas oscuras a elementos más ligeros. Tanto los electrones incidentes como los electrones retrodispersados pueden interactuar con los electrones que forman parte de los

orbitales externos de los átomos de la muestra y expulsarlos, generando lo que se conoce como haces de electrones secundarios, que salen en todas direcciones y permiten obtener información sobre la morfología y la superficie de la muestra bajo estudio, ya que poseen una energía muy baja y sólo pueden alcanzar la lente aquellos que estén próximos a la superficie del material.

En nuestro caso, las imágenes se han obtenido fundamentalmente mediante el uso de electrones secundarios, empleando un microscopio electrónico de barrido JEOL JSM 6300 LINK ISIS, equipado con un emisor termo-iónico convencional, trabajando a 20 kV y colocando la muestra a una distancia de 7 o 15 mm de la lente del microscopio.

La muestra ha de ser fijada y deshidratada antes de introducirla en la cámara de vacío de microscopio SEM. La muestra se prepara mediante una cinta adhesiva de doble cara sobre un porta-muestras de carbono donde se sitúa la muestra, de forma que se obtenga una película de sólido lo más fina posible donde las partículas están fijas y no se muevan cuando se hagan los barridos para obtener las imágenes en el microscopio. Antes de introducir la muestra en el microscopio se realiza un recubrimiento de oro para la obtención de las imágenes.

2.3.6 Microscopía electrónica de transmisión (TEM).

La técnica de TEM (Transmission Electron Microscopy) genera una imagen de contraste, de resolución a escala nanométrica, a partir de los electrones transmitidos a través de una muestra ultrafina situada en el camino de un haz de electrones acelerados. A lo largo del presente trabajo, la microscopía TEM se ha empleado en el modo de campo brillante (bright field) para conocer la morfología y el tamaño de partícula primaria de soportes catalíticos de dimensiones nanométricas, así como para estudiar el tamaño, morfología y localización de nanopartículas metálicas en los catalizadores metálicos. En determinados casos, la técnica microscópica se combinó con la espectroscopia de dispersión de rayos X (EDX) para realizar mapas composicionales de algunas regiones de la muestra previamente registradas en modo imagen. Finalmente, la variedad de alta resolución (HT, High Resolution) se empleó para estudiar los planos cristalinos en determinadas nanopartículas metálicas.

Las micrografías electrónicas de transmisión de media-baja magnificación (1kX-50kX) se obtuvieron en un microscopio Philips CM10 operando a 100 kV. Por su parte, las micrografías electrónicas de transmisión de media-alta magnificación (50kX-120kX) y de alta resolución (HRTEM) se obtuvieron en un microscopio Tecnai G2 de emisión de campo, equipado con microanálisis por espectroscopia de dispersión de rayos X (EDX), operando a 200 kV.

Las muestras se prepararon por suspensión del sólido en isopropanol y tratamiento en ultrasonidos durante un minuto. Posteriormente, la suspensión se dejó decantar durante otro minuto y se extrajo una gota de la parte superior de la misma que se depositó sobre una rejilla de cobre (300 mesh) recubierta por una capa agujereada de carbono (holey carbon film).

Cuando los catalizadores se estudiaron en su forma reducida se sometieron, en primer lugar, al tratamiento de reducción en flujo de H_2 (100 ml/min), con una rampa de temperatura de 10 K/min, a 873 K durante 3 horas en un reactor de lecho fijo de cuarzo y se prepararon las muestras para microscopía.

Por el contrario, en el caso de los catalizadores en su forma calcinada o de después de reacción, las muestras no se sometieron a ningún tratamiento térmico antes de la observación microscópica.

Las distribuciones de tamaño de nanopartícula metálica se obtuvieron a partir de la medida directa de 500 nanopartículas sobre diferentes micrografías tomadas en distintas posiciones de la gradilla portamuestra.

2.3.7 Reducción a temperatura programada (TPR- H_2).

La reducción a temperatura programada (TPR- H_2) se suele emplear para el estudio de la reducibilidad de óxidos metálicos puros o soportados en otros materiales. Los experimentos de TPR- H_2 consisten en una reacción de reducción mediante un agente reductor, normalmente una mezcla gaseosa diluida de hidrógeno (en helio). Durante la reacción de reducción se produce un consumo de H_2 , que modifica la conductividad térmica del agente reductor (mezcla de H_2 y He). La variación de la conductividad térmica durante el experimento se registra en un detector de conductividad térmica. Su representación en función del tiempo y la temperatura da lugar a un perfil característico, que refleja la reducibilidad de los metales presentes en el material analizado. La cantidad de H_2 consumida durante la reducción se determina a partir del área generada de la curva de reducción y un calibrado previo (ml H_2 /número de cuentas) del detector de conductividad térmica, que se realiza utilizando un óxido metálico de referencia (CuO, NiO, etc).

Los análisis TPR- H_2 se han llevado a cabo en un equipo ThermoFinnigan TPDRO1110 empleando un detector de conductividad térmica (TCD). Aproximadamente, 50 mg de muestra se cargaron en un reactor de cuarzo de lecho fijo en forma de U. Las muestras se tratan previamente en flujo de Ar a temperatura ambiente durante 30 min. Posteriormente, se introduce un flujo de 50 ml/min de una mezcla H_2 /Ar (5% H_2 en volumen) y se incrementa la temperatura desde temperatura ambiente hasta 1250 K con una rampa de 10 K/min.

2.3.8 Espectroscopia de absorción infrarroja (FT-IR).

La región del infrarrojo se encuentra limitada entre las regiones del visible y de microondas abarcando longitudes de onda desde 0.78 a 1000 μm . En ella se distinguen tres zonas: infrarrojo próximo (12500-4000 cm^{-1}), infrarrojo medio (4000-660 cm^{-1}) e infrarrojo lejano (660-50 cm^{-1}).

El espectro infrarrojo se origina por una absorción de fotones con energía correspondiente a la región del infrarrojo, que genera una transición entre niveles vibracionales o rotacionales en una molécula, dentro del estado electrónico en que se encuentre esa especie [7]. Los átomos de una molécula presentan un movimiento de vibración, que se produce como

consecuencia del alargamiento o balanceo de los enlaces interatómicos sobre la posición de equilibrio, originando modificaciones en el momento dipolar de la molécula. Cuando la frecuencia de uno de estos movimientos vibracionales con cambio en la polarizabilidad molecular coincide con la frecuencia de la radiación incidente se produce un fenómeno de resonancia con absorción de energía por parte de la molécula. Este fenómeno constituye la base de la espectroscopia de absorción IR. La espectroscopia infrarroja nos permite obtener información estructural, superficial y de las propiedades ácido-base de los materiales [8]. Su uso está muy generalizado en el estudio de materiales inorgánicos, ya que el número, la posición y la intensidad de las bandas están relacionados con la estructura, fortaleza del enlace y número de especies activas en el infrarrojo. La espectroscopia infrarroja con transformada de Fourier (FT-IR), utilizada en el presente trabajo, permite una mayor resolución que la espectroscopia infrarroja IR convencional.

En el caso de las Zeolitas las vibraciones que aparecen en la zona comprendida entre 250 a 1300 cm^{-1} , denominada habitualmente zona de red, suministran información sobre algunas propiedades estructurales del material.

Una gran cantidad de zeolitas de estructura conocida han sido estudiadas por espectroscopia infrarroja estableciéndose una correlación que se denomina FKS [9, 10] (Flanigen, Khatami y Szymansky), que clasifican las vibraciones en esta zona en dos tipos, las vibraciones internas de unidades TO_4 insensibles a la estructura zeolítica y las vibraciones externas relacionadas con los enlaces entre los tetraedros que son sensibles a la topología de red.

Este tipo de vibraciones no se pueden asignar a grupos SiO_4 o AlO_4 específicos o a enlaces T-O concretos. Las frecuencias de vibración presentan un promedio de la composición y de las características del enlace del átomo central T.

Las bandas que aparecen entre 300 y 420 cm^{-1} se asignan a la vibración de grandes anillos, y las de 500-650 cm^{-1} a dobles anillos. Sin embargo, en algunas zeolitas como mordenita, erionita, L y omega existen discrepancias con esta asignación [10]. Así, en algunos casos no es adecuado atribuir bandas a vibraciones de unidades estructurales concretas, definidas arbitrariamente en un cristal covalente, en que las fuerzas de enlace en el interior de estas unidades son similares a las que existen entre ellas.

En la zona de 250 a 1300 cm^{-1} aparecen las bandas de vibración de deformación de moléculas orgánicas adsorbidas en la red. Así, mediante adsorción de moléculas básicas, generalmente piridina, es posible determinar el tipo de centros ácidos presentes en la zeolita. Además, a partir de su desorción a temperaturas crecientes y el análisis de la intensidad de las bandas de vibración de la piridina, que aún queda retenida, se puede determinar la fortaleza de los mismos. La utilización de piridina como molécula sonda está limitada a estructuras con tamaño de poro lo suficientemente grande como para que la molécula pueda entrar y acceder a todos los centros ácidos.

Los modos de vibración para la molécula de piridina en estado líquido están descritos en la bibliografía [11], estos están asociados a centros Lewis (Py:L) y al ion piridinio (PyH^+) que se forma al interaccionar con centros ácidos Brönsted. Cualquiera de estos modos de vibración es indicativo de estos centros, pero se suele utilizar la banda a 1545 cm^{-1} para

identificar y cuantificar los centros ácidos de Brönsted, y la de 1450 cm^{-1} para los centros ácidos de Lewis.

En la zona de vibración de tensión de los hidroxilos ($3000\text{-}4000\text{ cm}^{-1}$) se observan las vibraciones de tensión del enlace O-H de los hidroxilos de la zeolita, que son sensibles a la composición y estructura.

El espectrómetro de infrarrojo utilizado es un Nicolet 710 FTIR. Para obtener el espectro de infrarrojo en la zona de red se diluyen las muestras en KBr (1-2 mg de muestra en unos 200 mg de KBr). Una vez homogeneizada la mezcla, se coloca en un molde y se prensa a vacío durante unos minutos obteniéndose una pastilla transparente con un diámetro aproximado de 13 mm. Para las otras zonas se utilizan pastillas autoconsistentes (aproximadamente 10 mg) que son tratadas durante toda la noche a $400\text{ }^{\circ}\text{C}$ en vacío de 10^{-3} Pa para evitar la presencia de agua y materia orgánica en el material. Para la adsorción/desorción de piridina se realiza el mismo pretratamiento. Se pone en contacto la muestra con vapor de piridina, $6.5 \times 10^2\text{ Pa}$, a temperatura ambiente durante unos minutos. La desorción se realiza por calentamiento durante una hora y vacío a 250, 350 y $400\text{ }^{\circ}\text{C}$, registrándose en todos los casos el espectro a temperatura ambiente.

2.4 Ensayos catalíticos en el reformado de etanol con vapor de agua.

2.4.1 Sistema de reacción.

Los catalizadores han de ser activados antes de reacción mediante un tratamiento térmico con hidrógeno. Este tratamiento se lleva a cabo en un reactor continuo de lecho fijo, donde también se llevará a cabo la reacción de reformado. El reactor se coloca en un horno y se calienta a una velocidad de 10 K/min hasta alcanzar la temperatura deseada (873 K) a la cual se mantiene durante el tiempo programado (generalmente 2 h) para posteriormente dejar enfriar a la temperatura deseada. Durante todo el proceso se mantiene un flujo constante de H_2 con un caudal de 100 ml/min a través del interior del reactor.

El sistema de reacción que se ha empleado en los estudios catalíticos se esquematiza en la Figura 2.4.1:

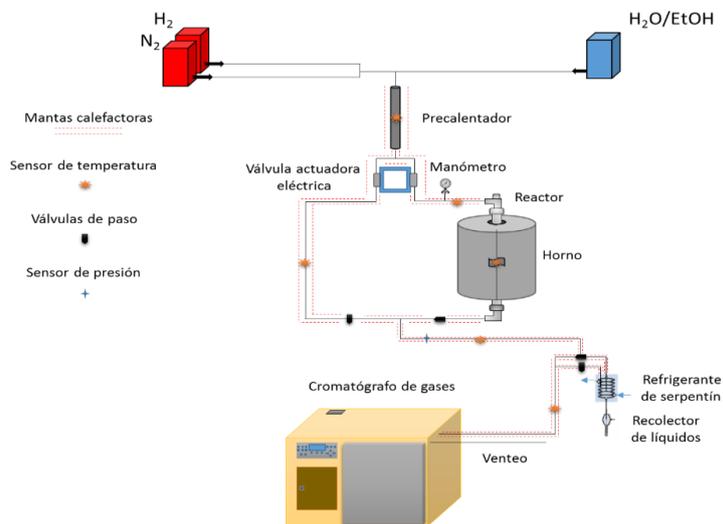


Figura 2.4.1- Sistema de reacción utilizado en el estudio catalítico.

El sistema de reacción se puede dividir en tres zonas:

- 1- La zona de alimentación: En esta zona se encuentran las líneas de alimentación de gases, como H_2 y N_2 , controladas mediante medidores de flujo mássicos electrónicos para regular los caudales mediante un ordenador. Por otro lado, se dispone de una línea de entrada de líquido para la mezcla de agua/etanol, con una capacidad de 250 cm^3 , controlada mediante otro medidor de flujo mássico electrónico conectado al ordenador.
- 2- La zona de reacción: Las líneas de gases y líquido se mezclan y precalientan a $170\text{ }^\circ\text{C}$ en el precalentador con el fin de evitar posibles condensaciones en las líneas y elementos del sistema. El resto de líneas del sistema de reacción se encuentran calentadas a $150\text{ }^\circ\text{C}$ por el mismo motivo. A continuación, la mezcla se puede dirigir por bypass o por el reactor de lecho fijo que se encuentra en el interior del horno. En esta zona el control de la temperatura es muy importante ya que esta variable afectará a la reacción. El control de temperatura se realiza mediante el ordenador.
- 3- La zona de análisis: Esta zona consta de un sistema de válvulas y un cromatógrafo de gases cuyas características se describirán posteriormente. La reacción estudiada en este trabajo transcurre en fase gas de forma que el análisis de los productos de reacción se lleva a cabo inyectando directamente los gases de salida del reactor al cromatógrafo. El sistema de válvulas situado a la salida del reactor permite desviar los productos de reacción al exterior o al cromatógrafo dependiendo de que se quieran analizar.

2.4.2 Descripción de un ensayo catalítico.

Los experimentos se llevaron a cabo a presión atmosférica y en un rango de temperaturas comprendido entre 673 y 873 K. A continuación, se muestra de forma esquemática el procedimiento seguido en la realización de un ensayo catalítico:

- 1) Se carga el reactor con la cantidad de catalizador deseada, se introduce en el horno y se conecta al sistema comprobando la estanqueidad del mismo.
- 2) Se enciende la calefacción del precalentador (473 K) y de las líneas de conducción después del reactor (413–433 K).
- 3) Se ajusta el caudal de hidrógeno a 100 ml/min y se hace pasar por el sistema.
- 4) Se enciende el horno y se programa para que alcance una temperatura de 873 K con una velocidad de calentamiento de 10 K/min, una vez alcanzados los 873 K se mantiene durante 2 horas (etapa de reducción).
- 5) Una vez finalizada la etapa de reducción se alimenta por el bypass agua/etanol con una relación molar 13. Mientras, la temperatura del horno va descendiendo hasta alcanzar la temperatura de reacción deseada.
- 6) Una vez estabilizado el flujo de agua/etanol por el bypass se realizan 3 análisis por cromatografía de gases (FID y TCD) que representan el blanco de la reacción. En la Figura 2.4.2 se muestra un cromatograma típico de bypass.

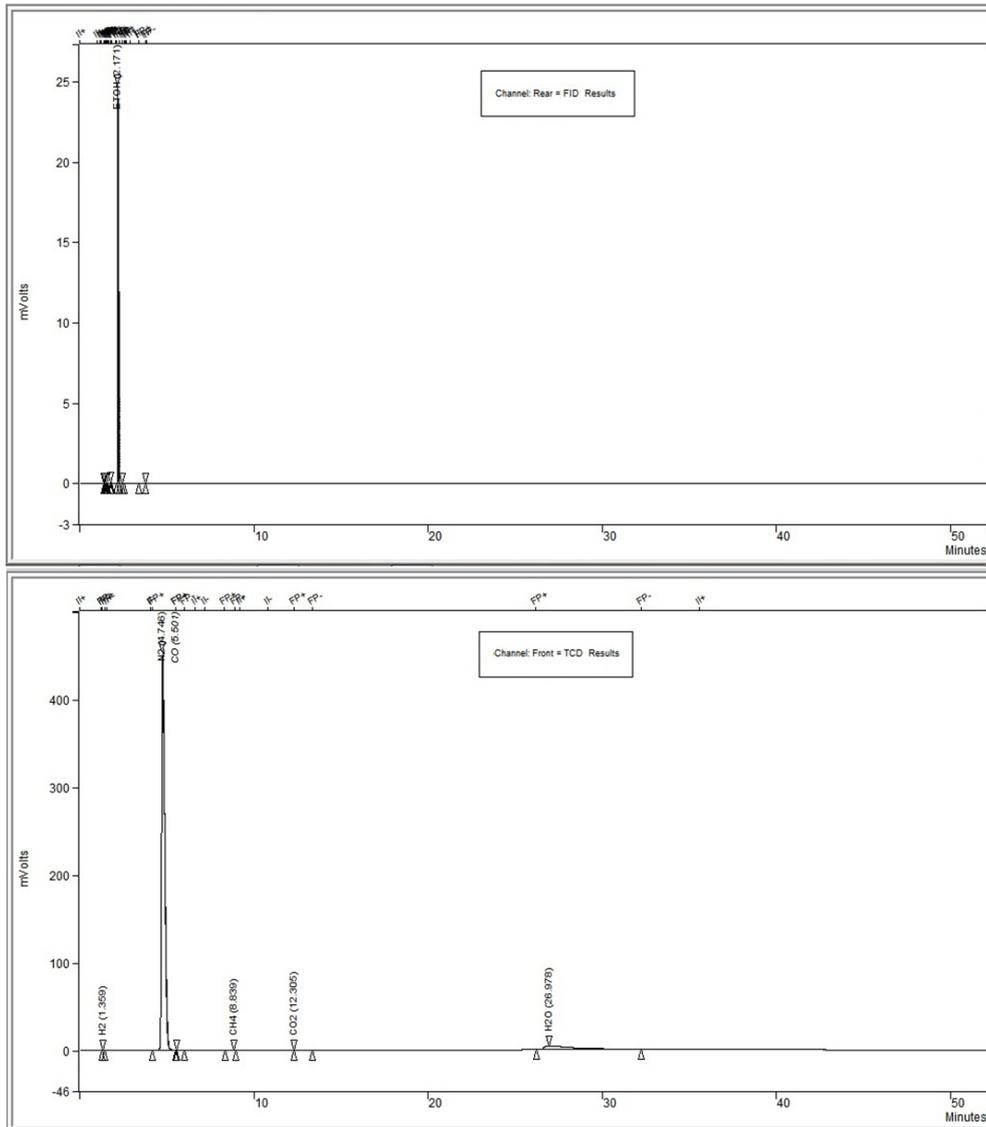


Figura 2.4.2- Cromatograma de bypass correspondiente al detector FID y TCD.

7) A continuación, y una vez que el reactor ha alcanzado la temperatura deseada, se pasa la alimentación del bypass al reactor. Posteriormente, se van repitiendo análisis por cromatografía de gases hasta alcanzar el estado estacionario.

8) Se analiza la corriente gaseosa que sale del reactor mediante cromatografía de gases, al menos 5 veces para cada temperatura de reacción. En la Figura 2.4.3 se muestra un cromatograma correspondiente a la etapa de reacción.

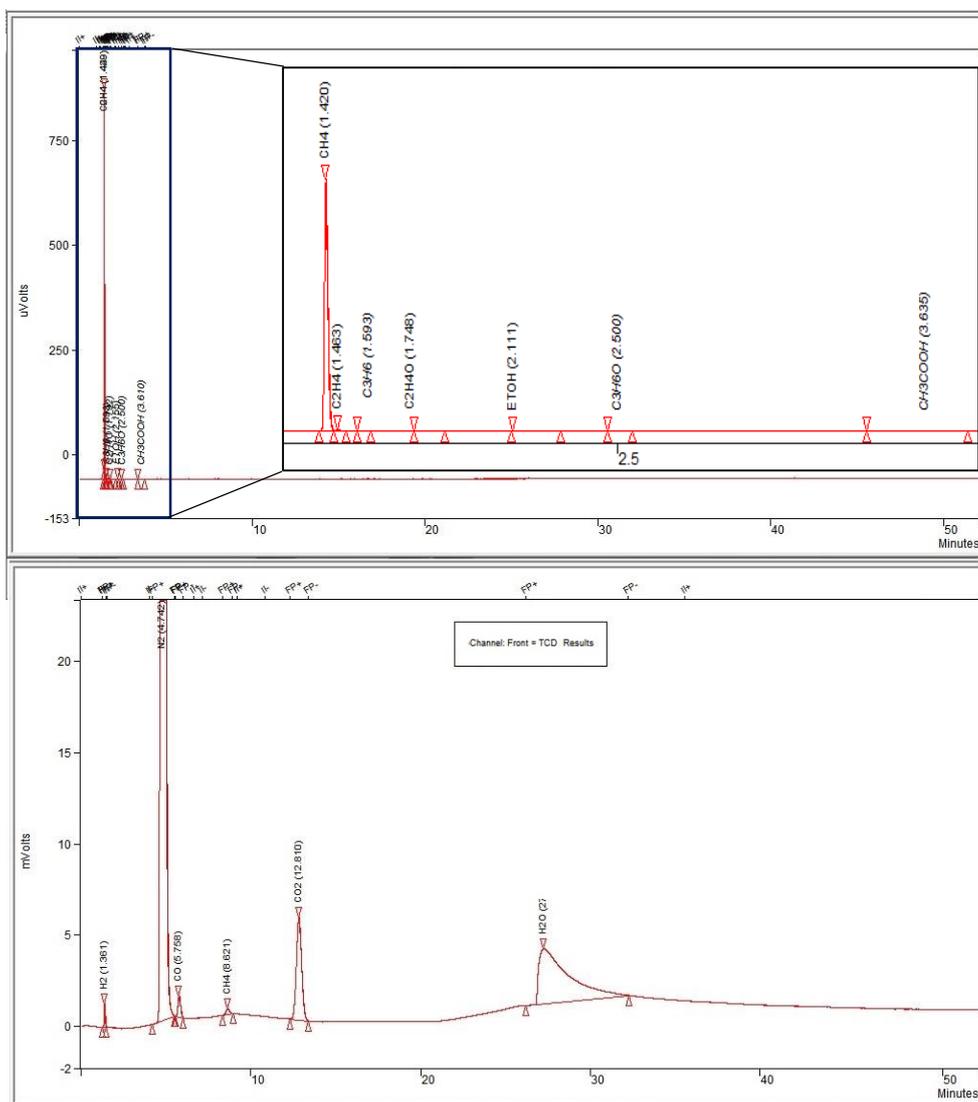


Figura 2.4.3- Cromatograma típico de reacción correspondiente al detector FID y TCD.

9) Se repiten los pasos 7 y 8 para cada una de las temperaturas a las que se desea estudiar la reacción.

2.4.3 Análisis de los productos de reacción.

El análisis de los reactivos sin reaccionar y productos de reacción se llevó a cabo con un cromatógrafo de gases, Varian 3800, equipado con un detector de conductividad térmica (TCD) y un detector de ionización de llama (FID). El aparato dispone de dos columnas cromatográficas para la separación de los diferentes compuestos que aparecen en la reacción. Las columnas utilizadas son:

-CarboSieve SII, L=3 m, DI=2,1 mm, que separa los gases permanentes (H₂, N₂, CO, CH₄, CO₂, C₂H₄ y H₂O).

-TRB-5, L=30 m, DI=0,25 mm, que separa los alcanos, alquenos y los compuestos oxigenados.

El gas portador que arrastra la muestra a través de las columnas ha sido He y su caudal se ha mantenido constante en 30 ml/min. La temperatura del detector y del inyector se fijó en 523 K.

La separación por cromatografía de gases se fundamenta en la diferente velocidad de difusión de los distintos compuestos gaseosos de una mezcla a través de la columna cromatográfica. Por lo tanto, si se consigue una correcta separación, cada compuesto saldrá de las columnas a un tiempo determinado, denominado tiempo de retención. El tiempo de retención es específico para cada compuesto químico (para unas condiciones de análisis determinadas). Así, mediante el empleo de patrones se puede identificar cada uno de los compuestos de la muestra a analizar en función de su tiempo de retención.

El análisis cuantitativo en cromatografía se basa en la comparación del área del pico del analito con la de uno o más patrones inyectados bajo las mismas condiciones cromatográficas. Para lograr un análisis cuantitativo de los componentes separados de una muestra existe una gran variedad de métodos de análisis, entre los que se pueden mencionar la calibración absoluta, el método del patrón interno o la normalización de área con factor de respuesta. En esta Tesis se ha utilizado la normalización de área con factor de respuesta, en donde se establece el porcentaje de cada componente en la muestra, teniendo en cuenta que cada detector tiene su forma particular de respuesta para cada analito. La respuesta de un detector, como en el caso de ionización a la llama (FID), es independiente de la temperatura, del flujo de gas de arrastre y de la velocidad de flujo. Esto hace más sencillos los cálculos, ya que se puede realizar relaciones directas de peso de muestra, lo cual contribuye a que este sea el detector ideal para el análisis cuantitativo. En el caso de otros detectores con operar siempre en las mismas condiciones es suficiente. El cálculo del factor de respuesta se realiza de forma experimental pesando una cantidad exactamente conocida del patrón del analito a estudiar (W_i), se determina su área en el cromatógrafo y luego se realiza el cálculo:

$$Fr_i = W_i / A_i \quad (5)$$

Así sucesivamente para todos los componentes en la muestra. Una vez conocido el factor de respuesta de cada componente en la muestra se puede realizar el cálculo de normalización de área con factor de respuesta.

$$\% A_i = (A_i \cdot F_{R_i}) / (\sum_n A_n \cdot F_{R_n}) \quad (6)$$

En algunas ocasiones se utiliza el factor de corrección o la sensibilidad del detector para realizar estos cálculos, en ese caso se obtienen las siguientes ecuaciones.

$$F_{C_i} = A_i / W_i \quad (7)$$

$$\% A_i = (A_i / F_{C_i}) / (\sum_n A_n / F_{C_n}) \quad (8)$$

Al final, las áreas serán iguales, solo se invierten los dividendos y productos. Es muy importante que no se mezclen las dos ecuaciones para evitar resultados erróneos.

2.4.4 Cálculo de conversión, selectividad y tiempo de contacto.

La conversión de etanol y la selectividad de los diferentes productos de reacción se determinaron de acuerdo con las ecuaciones (9) y (10), donde $(F_{EtOH})_0$ es el flujo de etanol alimentado al reactor (mol/s), $(F_{EtOH})_f$ es el flujo de etanol a la salida del reactor y F_j es el flujo de producto j que abandona el reactor. Los valores de selectividad se calcularon como el porcentaje molar de los productos obtenidos, excluyendo el agua.

$$X (\%, mol) = \frac{(F_{EtOH})_0 - (F_{EtOH})_f}{(F_{EtOH})_0} \times 100 \quad (9)$$

$$S (\%, mol) = \frac{F_j}{(\sum F_j)_{productos}} \times 100 \quad (10)$$

Otro concepto importante es el tiempo de contacto (W/F), que da una idea de cuánto tiempo tarda el alimento en atravesar el lecho catalítico. Aquí, se ha definido W/F como el cociente entre la masa del catalizador (en gr) y el caudal másico del etanol en la mezcla reactante (en gr/h).

Bibliografía:

- [1] Onda, A., et al., *Synthesis of manganese oxide octahedral molecular sieves containing cobalt, nickel, or magnesium, and the catalytic properties for hydration of acrylonitrile*. Applied Catalysis A: General, 2007. **321**(1): p. 71-78.
- [2] AGUILAR DIEZ, E., et al., *PROCEDIMIENTO PARA PREPARAR NANOPARTÍCULAS METÁLICAS, Y MATERIALES OBTENIDOS POR EL PROCEDIMIENTO*. WO2005035124 (A1), 2005.

- [3] D. A. Skoog, F.J.H., T. A. Nieman., *Principios de análisis instrumental*. 2001.
- [4] Brunauer, S., P.H. Emmett, and E. Teller, *Adsorption of Gases in Multimolecular Layers*. Journal of the American Chemical Society, 1938. **60**(2): p. 309-319.
- [5] P. Scherrer, N.v.d.G.d.W.z.G., *Bestimmung der Größe und der inneren Struktur von Kolloidteilchen mittels Röntgenstrahlen*. Mathematisch-Physikalische Klasse, 1918. **2**: p. 98-100.
- [6] Goldstein, J., Newbury, D.E., Joy, D.C., Lyman, C.E., Echlin, P., Lifshin, E., Sawyer, L., Michael, J.R., *Scanning Electron Microscopy and X-ray Microanalysis*. 2003.
- [7] M. Faraldos, C.G., (Editoras). *Técnicas de análisis y caracterización de materiales*. 2002.
- [8] Ryczkowski, J., *IR spectroscopy in catalysis*. Catalysis Today, 2001. **68**(4): p. 263-381.
- [9] Flanigen Edith, M., H. Khatami, and A. Szymanski Herman, *Infrared Structural Studies of Zeolite Frameworks*, in *Molecular Sieve Zeolites-I*. 1974, AMERICAN CHEMICAL SOCIETY. p. 201-229.
- [10] Flanigen, E.M., *Zeolite Chemistry and Catalysis*, ed. J.A. Rabo. 1976, ACS Monograph, Vol. 171, p. 81.
- [11] Jacobs, P.A., *Carboniogenic Activity of Zeolites*. 1977, Elsevier, Amsterdam, Vol. 33.

Capítulo 3.

Zeolitas

3. Catalizadores de reformado de etanol basados en zeolitas promovidas con Ni y Co.

3.1 Preámbulo.

Las zeolitas son aluminosilicatos cristalinos de fórmula general:



En donde x , m y n son números enteros correspondientes a la celdilla unidad y Me es un catión metálico de valencia n [1, 2]. La estructura tiene una relación de oxígeno a metal de 2, con tetraedros de composición neta (SiO_2) y (AlO_2) y una carga negativa igual al número de átomos de aluminio en posiciones estructurales. La estructura consiste en una red tridimensional de tetraedros SiO_4 y AlO_4^- con los átomos de silicio o aluminio en el centro (átomos T) y los oxígenos (O) en los vértices (Figura 3.1.1). Estos tetraedros (unidad básica) se enlazan por sus átomos de oxígeno originando estructuras poliédricas que constituyen las estructuras secundarias (Figura 3.1.2). Finalmente, estos poliedros se unen formando las estructuras terciarias más o menos complejas (Figura 3.1.3). Las diferentes formas de coordinación de los tetraedros, así como la relación silicio/aluminio, originan los distintos tipos de zeolitas [3]. En este proceso, se van formando cavidades o canales de distinto tamaño, donde se alojan cationes y moléculas de agua, que están conectados entre sí por medio de aberturas o poros de dimensiones constantes. Cada átomo de aluminio que sustituye isomórficamente a uno de silicio proporciona una carga negativa, la cual se neutraliza con las cargas positivas que aportan los cationes.

Las zeolitas son los catalizadores más utilizados a nivel mundial, por esa razón son, probablemente, el grupo de catalizadores heterogéneos que ha sido mejor caracterizado. Han recibido una atención especial debido a sus propiedades (estructura microporosa, composición química muy variada y facilidad de intercambio de los cationes compensadores de carga) lo que hace de ellas un grupo de materiales extensamente usados en procesos catalíticos como la conversión de hidrocarburos (alquilación, craqueo, hidrocrqueo, isomerización, hidrodeshidrogenación, reformado selectivo, deshidratación, conversión de metanol a gasolina); reacciones inorgánicas de oxidación de H_2S , oxidación de monóxido de carbono (CO), disociación de agua; y en reacciones de química orgánica para la obtención de intermedios y productos de elevado poder añadido [4, 5].

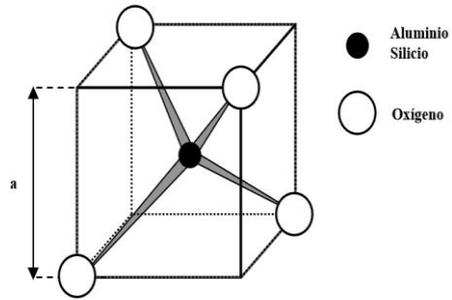


Figura 3.1.1- Unidad estructural primaria.

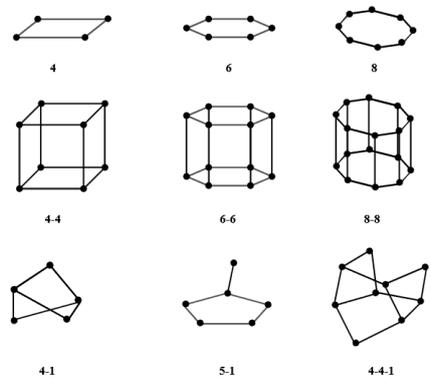


Figura 3.1.2- Unidades estructurales secundarias.

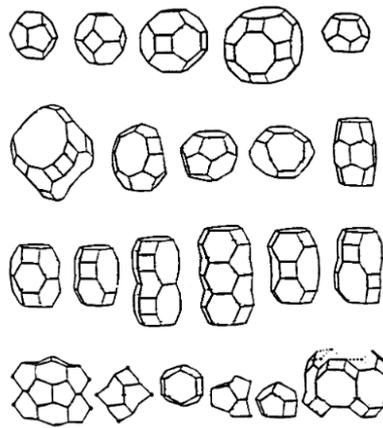


Figura 3.1.3- Unidades estructurales terciarias.

Los factores que influyen en la actividad catalítica de las zeolitas son:

- La estructura de la zeolita, determinada por la forma y tamaño de sus poros, y su elevada superficie externa.
- El tipo, tamaño y carga del catión de la red.
- La localización de los cationes en la zeolita y el grado de intercambio.
- La relación silicio/aluminio, que puede afectar a la actividad y selectividad.
- La cantidad de protones donadores presentes en la estructura.
- La presencia de elementos metálicos dispersos y su estado de activación.

Una ventaja que presentan las zeolitas, en su uso como catalizadores heterogéneos, es que, al generar centros activos en su interior, además de la selectividad debida a la fuerza de los centros, existe una selectividad de forma. Esta consiste en que el tamaño y la forma de los reactivos, los intermedios de reacción y los productos deben coincidir con la estructura y dimensiones del poro de la zeolita.

Teniendo en cuenta todo lo dicho, la utilización de zeolitas como soporte de Ni y Co para preparar catalizadores de reformado de etanol podría ser una opción muy interesante. En concreto, se ha encontrado que soportes con elevadas áreas específicas como las zeolitas pueden incrementar la actividad catalítica de un catalizador por una mejora en la dispersión de los centros activos [6, 7]. Además, la topología y la estructura cristalina de las zeolitas parecen afectar a las interacciones partícula metálica-soporte mejorando la estabilidad de las mismas frente a la sinterización [8, 9].

En esta Tesis se han estudiado dos series de zeolitas. La primera de ellas está basada en el empleo de zeolitas comerciales Y y Mordenita. Estas zeolitas han sido modificadas para generar mesoporosidad. Tras la “mesoporización” fueron intercambiadas con Na con el fin de eliminar su acidez, ya que dicha acidez no resulta conveniente para la reacción de reformado de etanol [10-12]. Posteriormente, se han incorporado los centros metálicos de Ni y Co por impregnación húmeda a volumen de poro (para más detalles ver el capítulo Experimental de esta Tesis).

La zeolita Y, también llamada faujasita, presenta la estructura que se muestra en la Figura 3.1.4 a). Como se puede ver, presenta una “gran cavidad” con un diámetro de 12,5 Å accesible a través de las caras hexagonales de 2,2 Å de la “cavidad sodalita” de 6,6 Å de diámetro. En la Figura 3.1.4 b) se presenta la estructura longitudinal de la zeolita Y, donde se han numerado los distintos centros donde pueden alojarse los cationes incorporados.

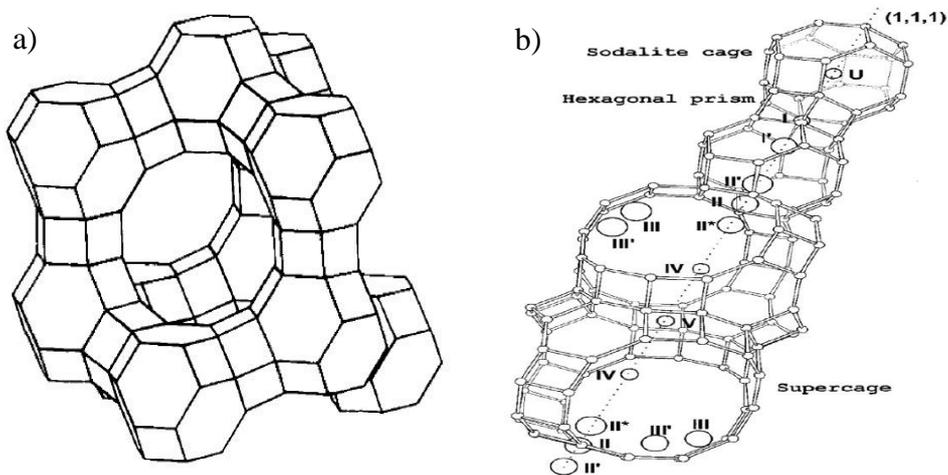


Figura 3.1.4- a) Estructura tridimensional de la zeolita faujasita [13]. b) Estructura faujasita longitudinal señalando los centros donde pueden alojarse cationes [14].

La estructura tridimensional de la Mordenita se muestra en la Figura 3.1.5 a). Como se puede ver, está constituida por dos tipos de canales unidireccionales principales paralelos al eje c. El canal principal consta de un anillo de 12 tetraedros (12MR) con una dimensión de 6,7 x 7,0 Å. El segundo canal es más pequeño (2,6 x 5,7 Å) y está formado por anillos de 8 tetraedros (8MR). Estos canales están unidos mediante poros formados por 8MR (3,4 x 4,8 Å). Estos poros son como “bolsillos laterales” debido a que solo se puede acceder desde el canal principal, ya que no comunican con el canal adyacente. En la Figura 3.1.5 b) se presentan las cinco posiciones estructurales donde se pueden alojar cationes en la Mordenita.

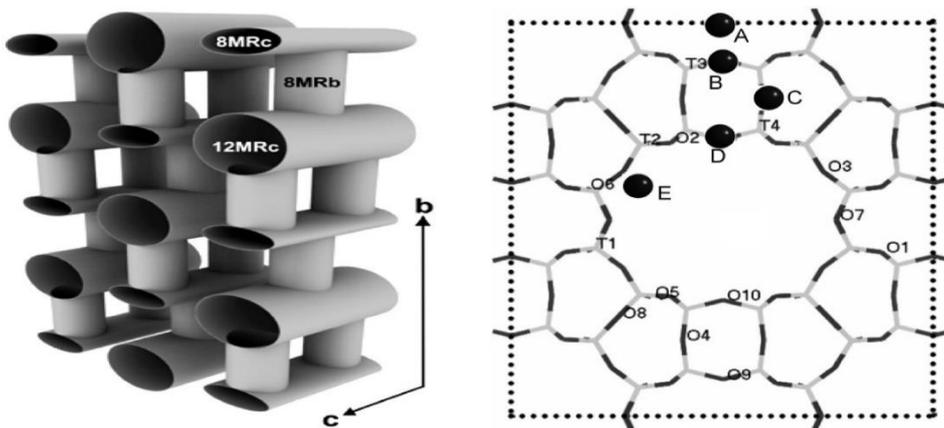


Figura 3.1.5- a) Estructura tridimensional de la Mordenita [15]. b) Estructura en un plano de la Mordenita, (A, B, C, D y E centros donde pueden alojarse los cationes) [16].

La segunda serie incluye el empleo de las zeolitas deslaminadas ITQ-2 e ITQ-18. Los materiales zeolíticos deslaminados se utilizan principalmente en aplicaciones catalíticas para facilitar el acceso a los centros activos de las moléculas de tamaño mayor [17-26].

La estructura de la zeolita deslaminada ITQ-2 se presenta en la Figura 3.1.6. Como se puede ver, está formada por láminas de 2,5 nm de espesor. Estas láminas tienen en ambas caras una matriz en forma de “copas” (0,7 nm x 0,7 nm), que se interconectan por un doble anillo de 6 miembros (Prisma Hexagonal). La singular estructura de esta zeolita deslaminada, y en particular su elevada y bien definida superficie externa, hace que este material resulte muy atractivo para ser utilizado como soporte. En este sentido, se han utilizado catalizadores de NiMo, Pt y Co soportados sobre (Al)-ITQ-2 y pura sílice para el hidrocrqueo de gasoil de vacío, hidrogenación de compuestos aromáticos y reacción de Fischer-Tropsch, respectivamente, con resultados muy prometedores [21, 23].

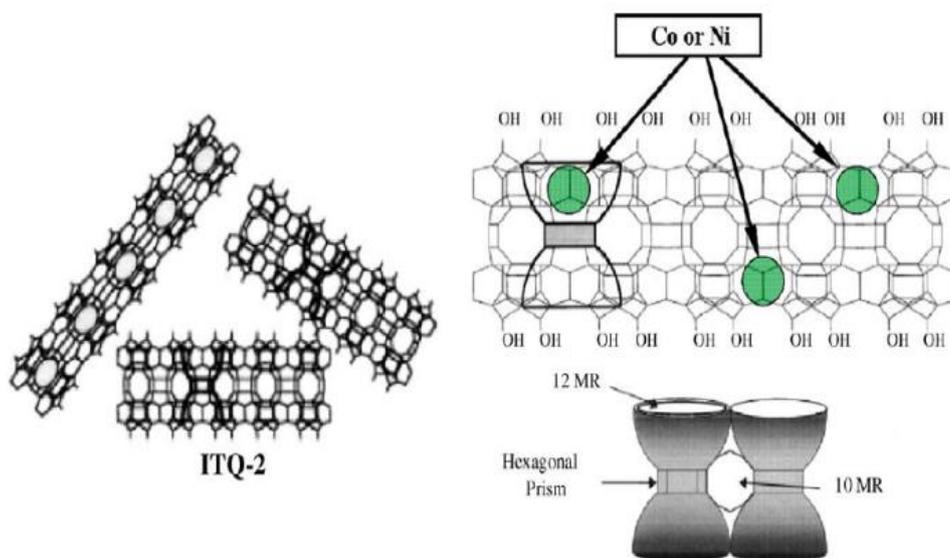


Figura 3.1.6- Representación esquemática de la estructura de la ITQ-2. (Adaptado de: [17])

En cuanto a la ITQ-18 presenta una elevada y bien definida superficie externa. Se obtiene a partir del hinchamiento de las láminas del precursor zeolítico Nu-6 [27], (Figura 3.1.7).

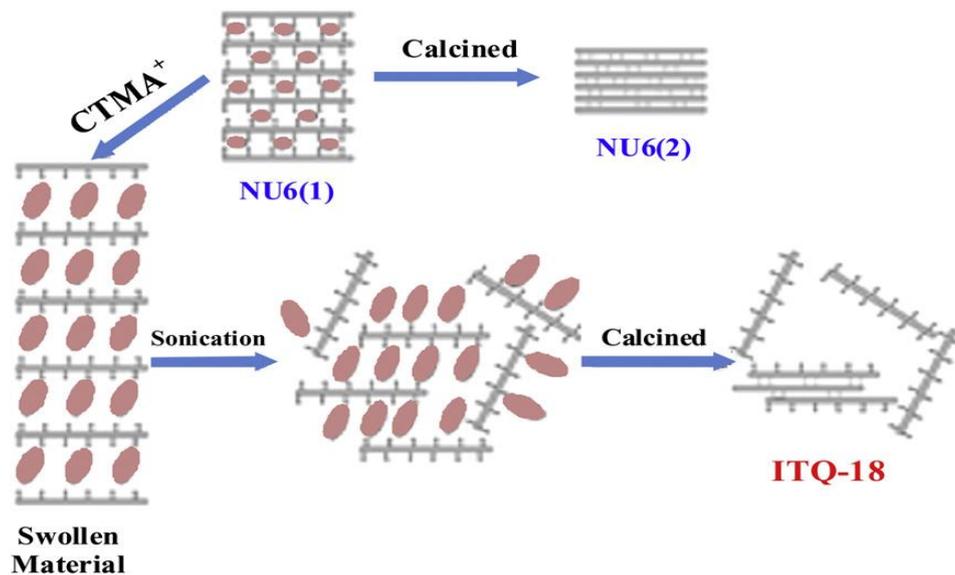


Figura 3.1.7- Método de preparación de la zeolita deslaminada ITQ-18.

A continuación, se presentan los resultados obtenidos en el reformado de etanol usando Ni y Co soportados en los materiales zeolíticos anteriormente mencionados.

3.2 Zeolitas comerciales Y y Mordenita “mesoporizadas” promovidas con Ni y Co.

Las zeolitas comerciales seleccionadas Y y Mordenita fueron sometidas a un tratamiento alcalino para generar mesoporosidad siguiendo la metodología que se describe en el apartado Experimental de esta Tesis. Tras la “mesoporización” fueron intercambiadas con Na con el fin de eliminar su acidez, ya que dicha acidez no resulta conveniente para la reacción de reformado de etanol [10-12]. La incorporación de los centros activos de Ni y Co se llevó a cabo por impregnación húmeda a volumen de poro.

3.2.1 Caracterización.

3.2.1.1 Difracción de Rayos X (DRX).

En la Figura 3.2.1 se muestran los DRX de las zeolitas comerciales antes y después del tratamiento alcalino e intercambio con Na. Como se puede ver, la intensidad de los picos de difracción de las zeolitas tratadas disminuye ligeramente, lo que indica una pérdida parcial de la cristalinidad (7 % MORmodNa y 6 % YmodNa). Además, las muestras tratadas presentan una relación Si/Al más baja (de 10 a 8,3 en el caso de la MOR y de 15 a 5,6 en el caso de la Y), lo que indica una extracción preferencial del Si.

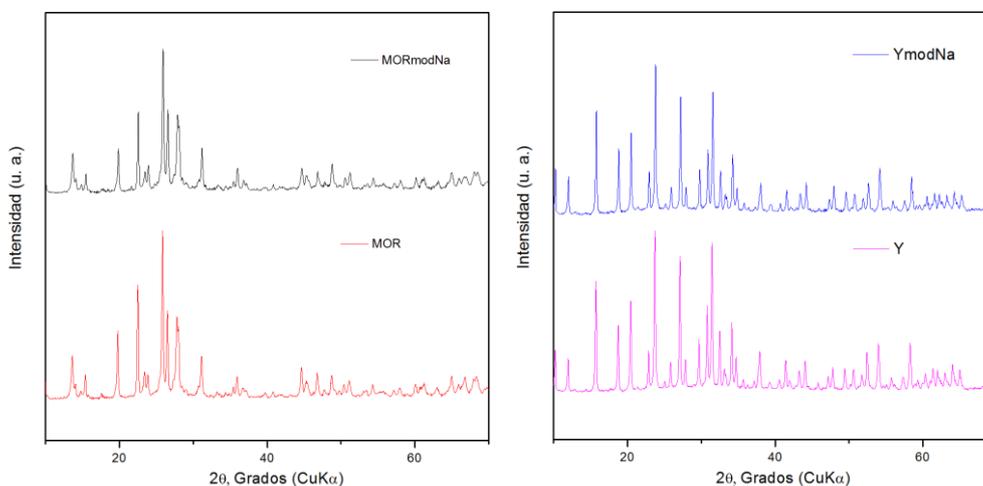


Figura 3.2.1- DRX de las muestras comerciales y tratadas.

En la Figura 3.2.2 se muestran los DRX de las muestras calcinadas una vez incorporado el 20 % en peso de Ni (Ni/Y, Ni/YmodNa, Ni/MOR y Ni/MORmodNa) (ver Tabla 3.2.2). Como se puede ver, aparecen los picos de difracción característicos de la fase cúbica del NiO [28, 29]. Cuando se comparan las zeolitas tratadas con las no tratadas se puede ver que la intensidad de difracción de los picos correspondientes al NiO es algo menor en las zeolitas tratadas. Este efecto es especialmente evidente en la zeolita Mordenita y estaría relacionado con la formación de cristales de NiO de menor tamaño en las muestras “mesoporizadas”.

En el caso de las muestras impregnadas con el 20 % en peso de Co (Co/Y, Co/YmodNa, Co/MOR y Co/MORmodNa) (ver Tabla 3.2.2), se puede ver que tras la calcinación aparecen las reflexiones características de la fase del óxido de cobalto Co_3O_4 [30-32], Figura 3.2.2. En estas muestras la intensidad de los picos de difracción correspondientes al Co_3O_4 son de menor intensidad en la zeolita MOR tratada comparada con la no tratada. Sin

embargo, este efecto no es tan evidente en la zeolita Y, donde la intensidad de los picos de difracción es muy similar para ambas muestras (tratada y sin tratar).

En general, estos resultados parecen indicar que el tratamiento alcalino (“mesoporización”) lleva a la formación de mesoporosidad, la cual estaría permitiendo la formación de fases oxidadas de Ni y Co de menor tamaño de cristal, siendo esta observación especialmente evidente en el caso de la zeolita Mordenita. Es posible que la mesoporosidad generada esté favoreciendo la difusión de los iones metálicos (Ni y Co), que junto a la presencia de los iones de Na estaría mejorando la dispersión de los óxidos depositados tras la etapa de calcinación [33].

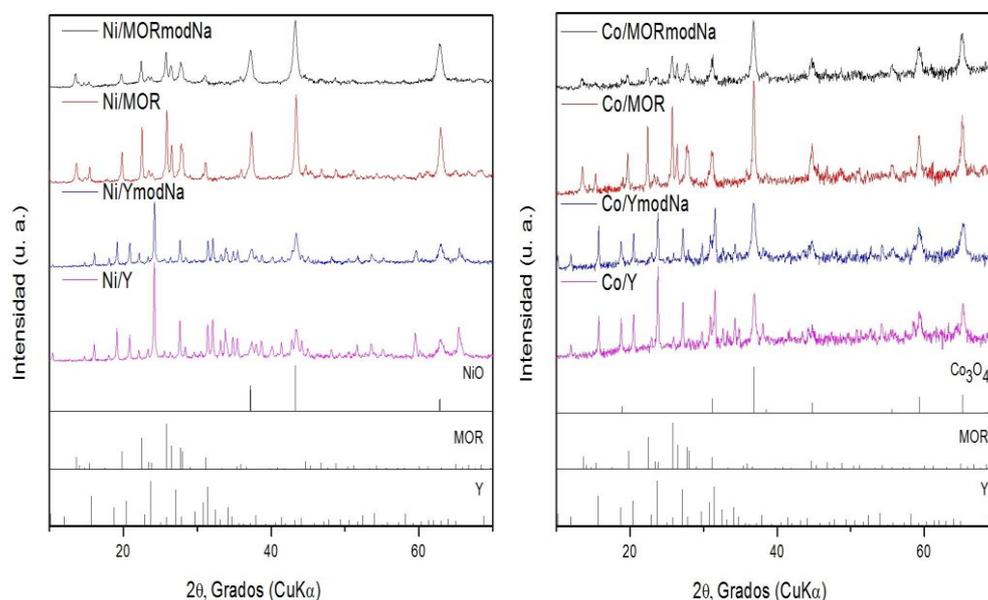


Figura 3.2.2- DRX de los catalizadores soportados con Ni y Co calcinados en aire a 873 K.

En la Figura 3.2.3 se muestran los DRX de las zeolitas impregnadas con Ni y Co reducidas. Como se puede ver, en las muestras impregnadas con Ni los picos característicos de la especie NiO desaparecen y aparecen otros correspondientes al Ni metálico. En el caso de las muestras con Co sucede algo similar, desaparecen los picos característicos de Co_3O_4 y aparecen los de Co metálico.

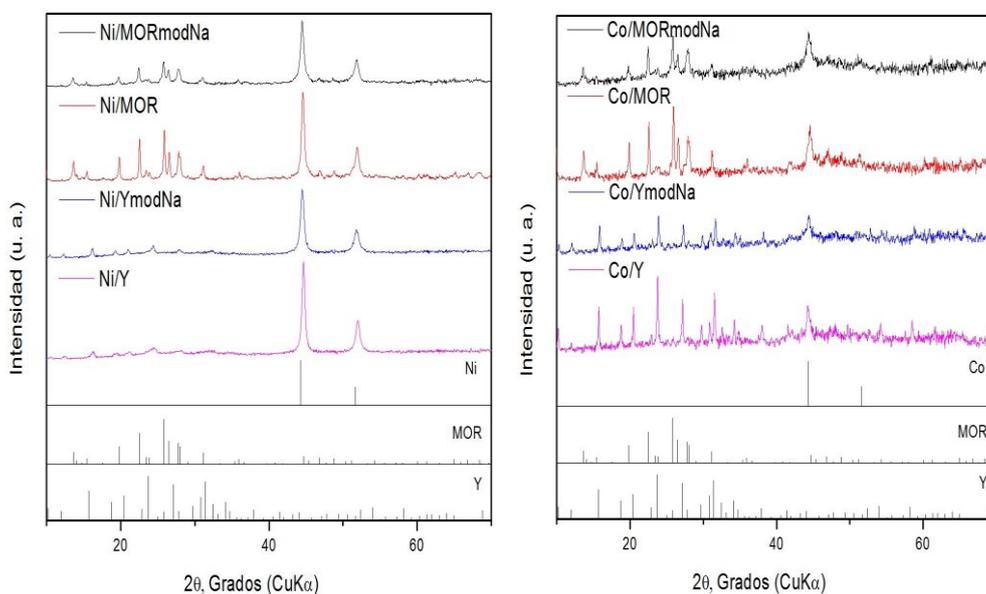


Figura 3.2.3 - DRX de los catalizadores soportados con Ni y Co reducidos en H₂ a 873 K.

A partir de los picos de difracción del Ni y Co metálico, utilizando la ecuación de Scherrer [34], se ha determinado el tamaño medio de las partículas metálicas, los cuales se muestran en la Tabla 3.2.1. Como se puede ver, los catalizadores preparados con zeolitas “mesoporizadas” e intercambiadas con Na presentan las partículas metálicas de Ni y Co más pequeñas, lo que podría estar relacionado con la presencia de mesoporos y la incorporación de Na, ya que podrían favorecer una mejor distribución de los centros metálicos formados.

Tabla 3.2.1- Tamaño de las partículas metálicas de los catalizadores reducidos en H₂ a 873 K.

Catalizador	T. P. metálica (DRX) (nm)
Ni/Y	22
Ni/YmodNa	16
Ni/MOR	20
Ni/MORmodNa	13
Co/Y	29
Co/YmodNa	13
Co/MOR	15
Co/MORmodNa	15

3.2.1.2 Propiedades texturales.

En la Tabla 3.2.2 se muestran las propiedades texturales de las zeolitas comerciales antes y después del tratamiento alcalino. También se muestran las propiedades texturales de los catalizadores de Ni y Co calcinados. Como se puede ver, tras el tratamiento alcalino las zeolitas muestran un aumento en el volumen de mesoporo. Por otro lado, cuando se incorporan el Ni y Co se detecta una disminución del volumen de microporo y mesoporo que podría estar relacionado con el bloqueo parcial de estos poros. Como se puede ver, la disminución del mesoporo parece más acusada que la del microporo, lo que podría estar relacionado con la deposición preferente del Ni y Co en mesoporos.

En cuanto al área BET se puede ver que se mantiene o aumenta ligeramente tras el tratamiento alcalino. Sin embargo, tras la incorporación del Ni y Co disminuye significativamente. Esta pérdida de área se puede justificar teniendo en cuenta que el Ni y Co en las muestras calcinadas están presentes en forma de NiO y Co₃O₄, respectivamente. Estas fases no presentan área BET por lo que no contribuyen al área específica del catalizador. Por lo tanto, la incorporación de un nivel elevado de Ni y Co (20 % en peso) daría lugar a un efecto de dilución cuyo resultado final sería una disminución del área neta del catalizador. No obstante, los resultados obtenidos muestran que la disminución del área BET de las muestras con Ni y Co es superior al 20 %, lo que sugiere que debe existir otro efecto que está contribuyendo a la disminución del área observada. Este efecto podría estar relacionado con la incorporación del Ni y Co, que estaría provocando el bloqueo parcial de los microporos por parte de las partículas de óxido de Ni y Co que se forman tras la calcinación.

Tabla 3.2.2- Propiedades texturales de los catalizadores calcinados en aire a 873 K y sus respectivos soportes.

Catalizador	C. metal (p %)	Área específica (BET) (m ² /g)	V. Mesoporo (cm ³ /g)	V. Microporo (cm ³ /g)
Y		629	0,174	0,270
YmodNa		687	0,378	0,248
MOR		433	0,100	0,182
MORmodNa		481	0,194	0,179
Ni/Y	20,6	505	0,03	0,24
Ni/YmodNa	19,1	479	0,08	0,22
Ni/MOR	20,1	343	0,08	0,14
Ni/MORmodNa	19,4	340	0,09	0,06
Co/Y	19,1	499	0,03	0,24
Co/YmodNa	18,7	490	0,08	0,20
Co/MOR	18,9	335	0,07	0,14
Co/MORmodNa	19,7	301	0,08	0,05

3.2.1.3 Microscopia Electrónica de Transmisión (TEM).

En la Figura 3.2.4 se muestran las imágenes de TEM correspondientes a las zeolitas comerciales antes y después del tratamiento alcalino. En estas imágenes se puede ver claramente la aparición de pequeños “agujeros” después del tratamiento que confirman la formación de mesoporos.

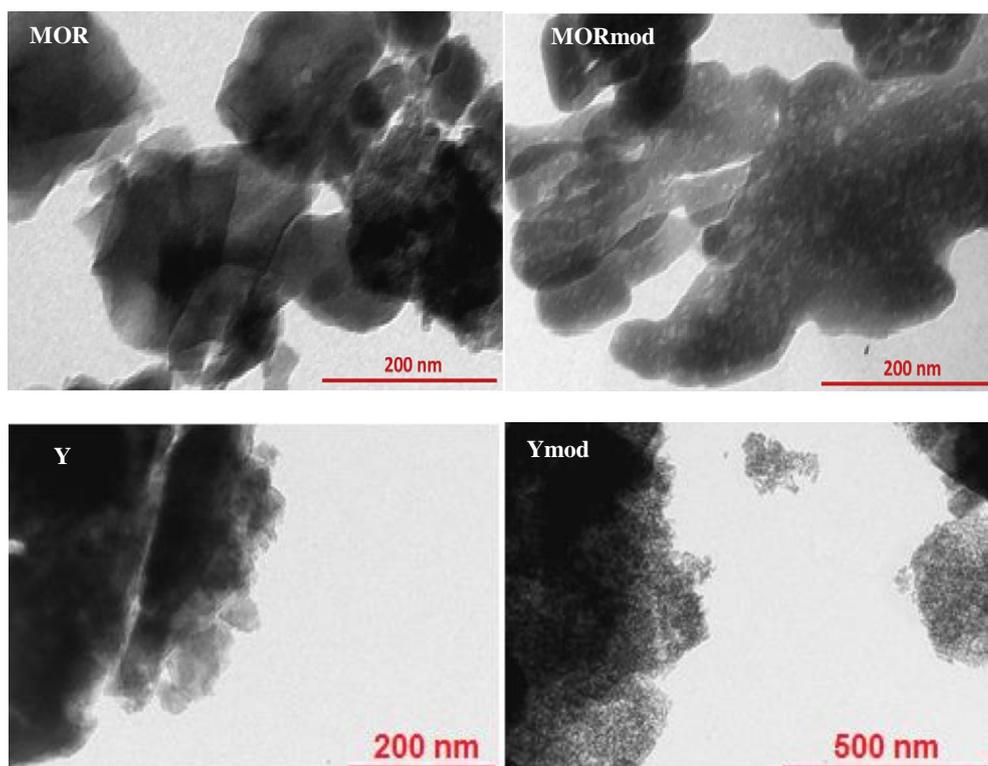


Figura 3.2.4- Imágenes de TEM de las muestras comerciales y después de “mesoporizar”.

3.2.1.4 Acidez en los catalizadores.

La acidez de los catalizadores ha sido estudiada por adsorción-desorción de piridina. En la Tabla 3.2.3 se puede ver que existe una disminución de la acidez Brønsted en las zeolitas “mesoporizadas”. Sin embargo, su relación Si/Al ha disminuido (Si/Al de 10 a 8,3 en el caso de la MOR y de 15 a 5,6 en el caso de la Y). Este hecho se podría explicar teniendo en cuenta que durante el tratamiento alcalino se genera Al extra red, como se puede ver en la Figura 3.2.5 donde se presentan los RMN de ^{27}Al de las zeolitas “mesoporizadas” [35, 36].

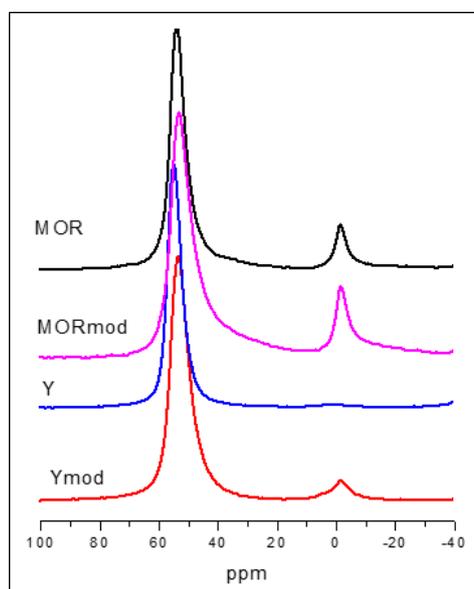


Figura 3.2.5- RMN de ^{27}Al de las zeolitas comerciales y “mesoporizadas”.

También se puede observar un aumento de la acidez Lewis en las zeolitas comerciales tras la incorporación de Ni y Co, lo que es de esperar cuando se introducen metales divalentes en estos materiales [37]. Finalmente, se puede ver que las muestras “mesoporizadas” e intercambiadas con Na no presentan acidez [38, 39].

Tabla 3.2.3- Acidez de los catalizadores [40].

Catalizador	B (mmol py)			L (mmol py)		
	523 (K)	623 (K)	673 (K)	523 (K)	623 (K)	673 (K)
Y	0,254	0,127	0,076	0,034	0,023	0,023
Ymod	0,235	0,127	0,029	0,070	0,061	0,018
MOR	0,493	0,367	0,268	0,082	0,076	0,069
MORmod	0,143	0,132	0,066	0,114	0,079	0,079
Ni/Y	0,013	0,006	0,006	0,263	0,044	0,019
Ni/YmodNa	-	-	-	-	-	-
Ni/MOR	0,074	0,033	0,010	0,424	0,033	0,255
Ni/MORmodNa	-	-	-	-	-	-
Co/Y	0,010	0,005	0,004	0,777	0,312	0,140
Co/YmodNa	-	-	-	-	-	-
Co/MOR	0,076	0,019	0,002	0,462	0,160	0,091
Co/MORmodNa	-	-	-	-	-	-

3.2.1.5 Temperatura Programada de Reducción (TPR).

Por último, se ha estudiado la reducibilidad de las especies de Ni y Co soportadas en los catalizadores zeolíticos. Las curvas de reducción correspondientes se muestran en la Figura 3.2.6. En el caso de los catalizadores que contienen Ni sobre zeolita Y se puede ver que aparecen tres picos a 650 K, 775 K y 950 K. El primer pico a 650 K estaría relacionado con la reducción de especies de Ni^{2+} localizadas en la superficie externa de la zeolita [41, 42]. El segundo a 775 K se debería a la reducción de especies de Ni^{2+} localizadas en el interior de la zeolita, concretamente en la “gran cavidad” y en la “cavidad sodalita” [41, 42]. Finalmente, el tercer pico a 950 K estaría relacionado con una interacción más fuerte entre especies de Ni y la zeolita, y se debería a la reducción del Ni^{2+} situado en el prisma hexagonal que une dos cajas sodalita [41, 42].

En el caso del Co se pueden distinguir dos zonas de reducción, una desde 550 K hasta 750 K y otra entre 750 K y 900 K. La primera zona incluiría varios picos de reducción que se podrían atribuir a la reducción de especies de Co^{2+} situadas en la superficie exterior de la zeolita y en la “gran cavidad”. La segunda zona estaría relacionada con la reducción de Co^{2+} situado en la “cavidad sodalita” [43]. La adición de Na desplaza los perfiles de reducción a temperaturas menores, lo que sugiere una mejora en la reducibilidad de las especies de Ni y Co cuando este metal alcalino está presente [42, 44].

En el caso de los catalizadores de Ni y Co basados en MOR los perfiles de reducción muestran tres picos principales. El primer pico situado a la menor temperatura (600 K) se atribuye a la reducción de NiO y Co_3O_4 altamente dispersos fuera de los poros de la zeolita. El segundo pico situado a 675 K correspondería a la reducción de Ni^{2+} y Co^{2+} en el interior del canal principal de la Mordenita (12 anillos). El tercer pico situado a 875 K estaría relacionado con la reducción de Ni^{2+} y Co^{2+} en el interior del canal secundario de la Mordenita (8 anillos) [45, 46]. En los catalizadores “mesoporizados” el tercer pico tiene más intensidad, lo que podría estar relacionado con una mayor presencia de especies de Ni y Co en estos canales. Al “mesoporizar” podría ocurrir que el segundo canal de la estructura Mordenita se hiciese más accesible, permitiendo la entrada de una mayor cantidad de las especies de Ni y Co incorporadas.

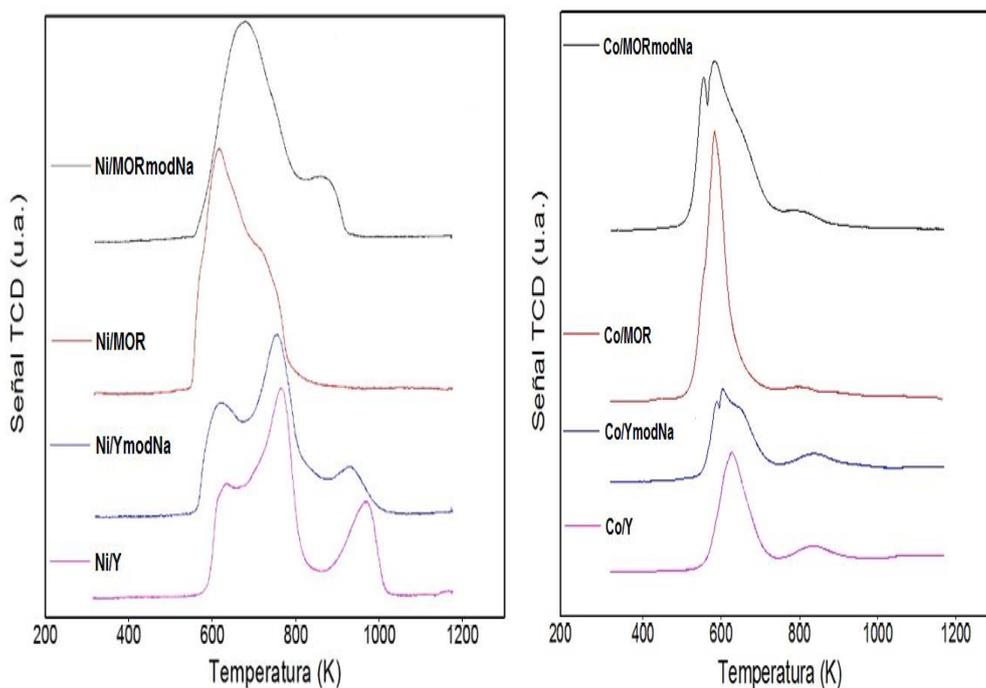


Figura 3.2.6- Perfiles de TPR de los catalizadores soportados con Ni y Co.

La reducibilidad de las muestras a 873 K se muestra en la Tabla 3.2.4. Las muestras en las que se ha empelado Mordenita tienen una mayor reducibilidad que en el caso de las zeolitas Y. Esto podría indicar que las partículas tienen una mayor interacción con el soporte en el caso de los catalizadores basados en zeolita Y.

Tabla 3.2.4- Reducibilidad de los catalizadores a 873 K.

Catalizador	% Reducibilidad a 873 K
Ni/Y	77
Ni/YmodNa	86
Ni/MOR	95
Ni/MORmodNa	91
Co/Y	70
Co/YmodNa	71
Co/MOR	93
Co/MORmodNa	97

3.2.2 Reformado de etanol.

3.2.2.1 Zeolitas con Ni.

En la Figura 3.2.7 se muestra la conversión de etanol en función de la temperatura para las cuatro muestras con Ni. Como se puede ver, todas ellas presentan una elevada conversión, por encima del 90 % en todo el rango de temperaturas estudiado (673-873 K). La alta carga de metal incorporada (20 % en peso) podría ser la responsable de esta elevada actividad. No obstante, a bajas temperaturas (673 K), se puede ver que las muestras “mesoporizadas” presentan una mayor conversión. Este resultado podría explicarse teniendo en cuenta el menor tamaño de las partículas metálicas del Ni presente en estas muestras, lo que podría traducirse en un mayor número de centros activos donde se estaría dando el reformado de etanol.

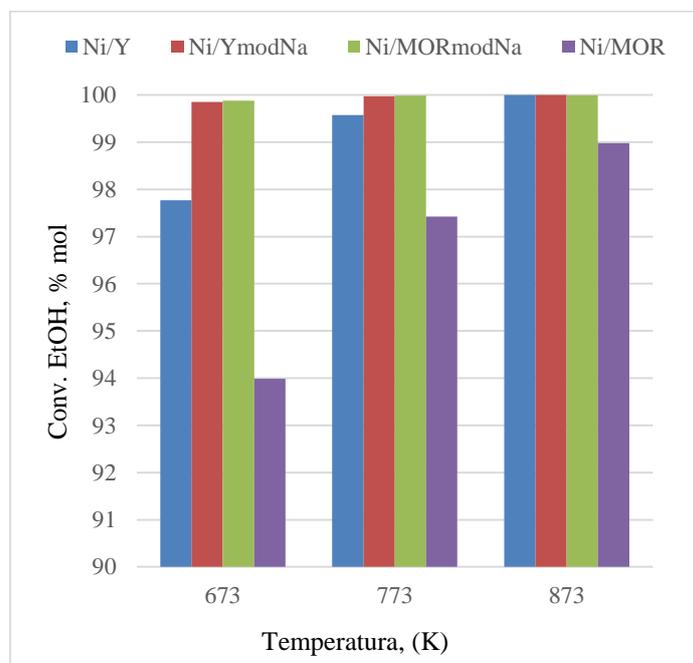


Figura 3.2.7- Conversión de etanol frente a la temperatura de reacción. Condiciones de reacción $H_2O/EtOH=13$, $WHSV=0,95 h^{-1}$ y a presión atmosférica.

En cuanto a la distribución de los productos de reacción, en la Tabla 3.2.6 se puede ver que la formación de etileno predomina en los catalizadores basados en las zeolitas no “mesoporizadas”. Este resultado podría estar relacionado con la mayor acidez Brønsted que presentan estas zeolitas, Tabla 3.2.3. Por el contrario, las menores producciones de etileno corresponden a las zeolitas “mesoporizadas” e intercambiadas con Na, en las cuales los centros ácidos han sido neutralizados. El mecanismo de reacción más aceptado en el

reformado de etanol postula como primera etapa la absorción de etanol de manera disociativa para producir especies etoxi [47]. Dependiendo de las características ácido-base del catalizador, las especies etoxi se deshidratan para producir etileno (centros ácidos) o se deshidrogenan para producir acetaldehído adsorbido. El acetaldehído es un intermedio clave en las reacciones de conversión de etanol que puede seguir diferentes caminos de reacción para producir hidrógeno. En cambio, el etileno está asociado a la deposición de coque, lo que conlleva la desactivación del catalizador. La acidez del soporte se puede reducir mediante la adición de un álcali [10-12, 48-58]. Teniendo en cuenta la acidez Brønsted presente en cada soporte zeolítico, la producción de etileno debería seguir el siguiente orden Ni/MOR»Ni/Y, sin embargo es el catalizador basado en zeolita Y el que presenta mayores producciones de etileno. Este resultado podría explicarse considerando la estructura menos abierta de la zeolita Mordenita formada por dos canales unidireccionales de 8 y 12MR comparada con la estructura de la zeolita Y formada por una red tridireccional de canales de 12MR con grandes cavidades internas. Es posible que en el caso de la MOR el etileno que se haya formado en los canales presente problemas de difusión hacia el exterior, lo que favorecería su polimerización en estos canales. Por tanto, la formación de precursores de coque provocaría que quedasen atrapados en el interior de la zeolita. Con el fin de confirmar esta hipótesis se determinó la cantidad de carbón depositado en los catalizadores de Ni después de reacción. Como se puede ver en la Tabla 3.2.5, la muestra Ni/MOR presenta la mayor cantidad de carbón, apoyando la hipótesis anteriormente propuesta.

Tabla 3.2.5- Contenido en Carbón después de 24 horas de reacción.

Catalizador	% Carbón (p)
Ni/Y	58,6
Ni/YmodNa	23,7
Ni/MOR	68,7
Ni/MORmodNa	25,9

En cuanto a la selectividad a hidrógeno se puede ver que la muestra basada en la zeolita Y “mesoporizada” es la que presenta los valores mayores, especialmente a temperaturas medias y altas (773-873 K).

En el caso de productos no deseados, como el CH₄, también se puede ver que a temperaturas medias y altas (773-873 K) el material basado en zeolita Y “mesoporizada” es el que presenta las menores selectividades. Por el contrario, para la zeolita MOR “mesoporizada” a estas temperaturas todavía existe una gran producción de metano. El aumento en la producción de metano en la muestra MOR “mesoporizada” podría estar relacionado con la elevada reducibilidad de las especies de Ni y el pequeño tamaño de sus partículas metálicas. Ambos efectos estarían contribuyendo a un incremento de la superficie metálica en la que la probabilidad de que se diera la reacción secundaria de metanación, una vez formado el CO y el H₂, sea más elevada [59].

En cuanto a la producción de CO, también se puede ver que la zeolita Y “mesoporizada” es la que presenta la menor selectividad, especialmente a bajas temperaturas (673 K). Este resultado podría estar relacionado con dos hechos: 1) su consumo en la reacción de metanación [59] y 2) su consumo en la reacción de WGS [60]. A mayores temperaturas los resultados parecen indicar que la reacción de WGS ocurriría en mayor extensión [60] que la metanación, lo que explicaría la disminución de la producción de CH₄ con el aumento de la temperatura. También se podría pensar en un tercer efecto que estaría afectando a la disminución del CH₄, se trataría del reformado del metano. Sin embargo, las temperaturas en las que se está estudiando el reformado de etanol no se consideran suficientemente elevadas para que el reformado de metano ocurriera de manera significativa. Finalmente, el ligero aumento del CO con la temperatura de reacción se explicaría por la propia termodinámica de la reacción de WGS en la que las concentraciones de equilibrio de CO aumentan con la temperatura [61].

Teniendo en cuenta los resultados catalíticos, se puede ver que el catalizador basado en zeolita Y “mesoporizada” (Ni/YmodNa) es el que presenta los mejores resultados en el reformado de etanol (alta actividad y selectividad a H₂, y baja selectividad a productos no deseados). Dichos resultados parecen estar relacionados con el menor tamaño de las partículas metálicas de Ni presentes en esta muestra, que a su vez parecen estar relacionados con los mesoporos generados donde el Ni podría estar depositado y protegido frente a la sinterización tras las etapas de calcinación y reducción.

Tabla 3.2.6- Selectividades a distintos productos frente a la temperatura de reacción. Condiciones de reacción H₂O/EtOH=13, WHSV=0,95 h⁻¹ y a presión atmosférica.

	T (K)	Selectividad, % mol					
		CH ₄	CO	CO ₂	H ₂	C ₂ H ₄	C ₂ H ₄ O
Ni/Y	673	5,3	4,8	5,8	21,2	61,4	1,5
	773	3,9	5,4	23,5	52,5	14,1	0,6
	873	3,4	8,4	32,8	53,3	2,0	0,1
Ni/YmodNa	673	14,7	1,0	18,7	65,4	0,1	0,0
	773	4,4	1,3	18,8	75,4	0,0	0,0
	873	1,2	3,3	17,6	78,0	0,0	0,0
Ni/MOR	673	5,4	1,9	10,2	34,3	47,6	0,3
	773	5,8	3,5	28,5	50,5	11,7	0,0
	873	2,2	6,8	33,2	57,6	0,2	0,0
Ni/MORmodNa	673	21,5	7,1	26,7	39,4	0,2	5,0
	773	15,7	7,7	28,4	47,8	0,0	0,4
	873	10,0	10,1	28,7	50,5	0,1	0,6

3.2.2.2 Zeolitas con Co.

En la Figura 3.2.8 se muestra la conversión de etanol en función de la temperatura para las zeolitas con Co. Para estas muestras la conversión de etanol también se puede ver que es muy elevada, por encima del 95 %. Esta elevada actividad se puede atribuir de nuevo a la elevada carga metálica presente en estos catalizadores (20 % en peso de Co) (Tabla 3.2.2). No obstante, se pueden ver ligeras diferencias a temperaturas bajas y medias (673-773 K), donde las muestras “mesoporizadas” muestran una mayor actividad.

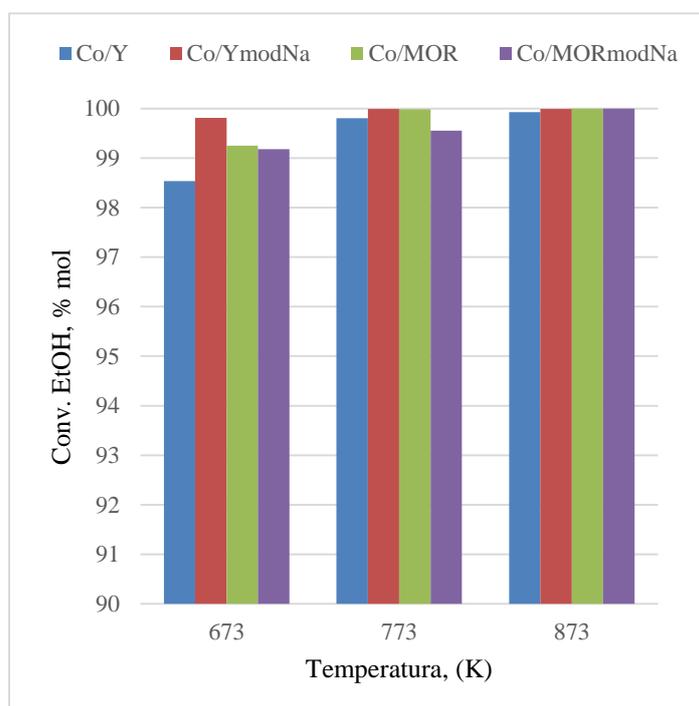


Figura 3.2.8 - Conversión de etanol frente a la temperatura de reacción. Condiciones de reacción $H_2O/EtOH=13$, $WHSV=0,95 h^{-1}$ y a presión atmosférica.

La distribución de productos del reformado se muestra en la Tabla 3.2.8, donde se puede ver que la formación de etileno es muy elevada en los catalizadores basados en zeolitas sin “mesoporizar”. Este resultado se relaciona con la acidez Brønsted que presentan estas muestras, ver Tabla 3.2.3. Las muestras que han sido intercambiadas con Na no presentan acidez, mostrando selectividades a etileno mucho más bajas. Correlacionando la acidez Brønsted con la producción de etileno, el catalizador Co/MOR es el que debería presentar las mayores producciones. Sin embargo, las mayores selectividades las presenta la muestra Co/Y. Este mismo resultado se encontró en los catalizadores de Ni y fue explicado en base a las diferencias estructurales que presentan ambas zeolitas. Concretamente, la presencia de canales unidireccionales en la Mordenita estaría provocando problemas de difusión de los

productos formados, como el etileno, favoreciendo su polimerización, y como consecuencia la formación de coque. En la Tabla 3.2.7 se puede ver que efectivamente la Co/MOR es la que presenta una mayor deposición de coque.

Tabla 3.2.7- Contenido en Carbón después de 24 horas de reacción.

Catalizador	% Carbón (p)
Co/Y	31,3
Co/YmodNa	19,1
Co/MOR	51,1
Co/MORmodNa	18,2

En cuanto a la selectividad a H₂ se puede ver que la muestra basada en la zeolita Y “mesoporizada” es la que presenta los mayores valores. Además, su selectividad a CO y CH₄ es menor en comparación a la muestra MOR “mesoporizada”. Estos resultados son similares a los observados en las zeolitas de Ni.

Para el CH₄, se puede ver que la muestra MOR “mesoporizada” presenta las mayores selectividades lo que podría ser debido a la reacción secundaria de metanación, que se daría en mayor medida por la mayor superficie metálica disponible en esta muestra (mayor reducibilidad de las especies de Co y pequeño tamaño de sus partículas metálicas).

En cuanto a la selectividad de CO, que aumenta con la temperatura, se puede relacionar primero con la termodinámica de la reacción de WGS, la cual favorece su concentración a temperaturas más altas y segundo, con su consumo en la reacción de metanación, que está favorecida a bajas temperaturas.

En esta serie destaca el catalizador basado en zeolita Y “mesoporizada” (Co/YmodNa). Presenta alta actividad y selectividad a H₂, y baja selectividad a productos no deseados. El menor tamaño de las partículas metálicas de Co, que podría estar relacionado con los mesoporos generados donde el Co estaría depositado y protegido frente a la sinterización tras las etapas de calcinación y reducción, podría explicar sus mejores resultados en el reformado de etanol.

En una comparación final entre los catalizadores de Ni y de Co, hay que señalar que el Ni/YmodNa presenta los mejores resultados con elevadas conversiones de etanol y selectividades a H₂, bajas selectividades a CH₄ y CO, y bajos porcentajes de carbón depositado.

Tabla 3.2.8- Selectividades a distintos productos frente a la temperatura de reacción. Condiciones de reacción H₂O/EtOH=13, WHSV=0,95 h⁻¹ y a presión atmosférica.

	T (K)	Selectividad, % mol					
		CH ₄	CO	CO ₂	H ₂	C ₂ H ₄	C ₂ H ₄ O
Co/Y	673	1,1	4,3	4,7	17,5	71,6	0,7
	773	1,7	3,4	21,4	39,0	32,7	1,7
	873	3,4	11,2	22,2	43,5	18,7	1,0
Co/YmodNa	673	4,9	6,0	15,2	72,6	0,9	0,4
	773	3,0	2,6	20,3	74,0	0,1	0,0
	873	2,0	4,3	19,5	74,1	0,0	0,0
Co/MOR	673	2,6	0,5	3,9	26,8	55,5	8,4
	773	2,8	6,2	21,0	41,8	26,3	1,7
	873	2,6	10,9	22,8	45,8	16,6	1,2
Co/MORmodNa	673	12,9	17,6	14,6	51,2	0,2	3,4
	773	8,9	5,5	29,9	54,9	0,0	0,6
	873	5,3	5,1	32,6	56,9	0,0	0,0

3.3 Zeolitas deslaminadas ITQ-2 e ITQ-18 promovidas con Ni y Co.

Las zeolitas deslaminadas utilizadas en este trabajo han sido la zeolita ITQ-2 y la zeolita ITQ-18. El material ITQ-2 fue preparado pura sílice, mientras que la zeolita ITQ-18 se preparó con un bajo contenido en Al (Si/Al = 100) [27]. También se ha utilizado como soporte SiO₂ que será tomado como material de referencia. Los centros activos de Ni y Co (20 % en peso) se han incorporado mediante impregnación húmeda a volumen de poro empleando las correspondientes sales de nitrato de níquel y cobalto. Después de la impregnación, las muestras se secan a temperatura ambiente y se calcinan en una mufla a 873 K durante 3 h obteniendo los catalizadores: Ni/ITQ-2, Co/ITQ-2, Ni/ITQ-18, Co/ITQ-18, Ni/SiO₂ y Co/SiO₂.

3.3.1 Caracterización.

3.3.1.1 Difracción de Rayos X (DRX).

Los DRX de las muestras de Ni calcinadas a 873 K se presentan en la Figura 3.3.1. Como se puede ver, en todas ellas aparecen tres picos de difracción a ángulos 2θ de 37,5°, 43,3° y 63°, característicos de la fase cúbica del NiO [28, 29]. En el caso de los materiales que contienen Co aparecen 8 picos de difracción a ángulos 2θ de 19,0°, 31,3°, 36,9°, 38,6°,

45,0°, 55,7°, 59,4° y 65,4°, característicos de la fase del óxido de cobalto Co_3O_4 [30-32]. Muestras de los catalizadores basados en SiO_2 presentan un DRX típico de un material amorfo, los DRX de las zeolitas deslaminadas presentan picos de difracción característicos de las correspondientes zeolitas deslaminadas.

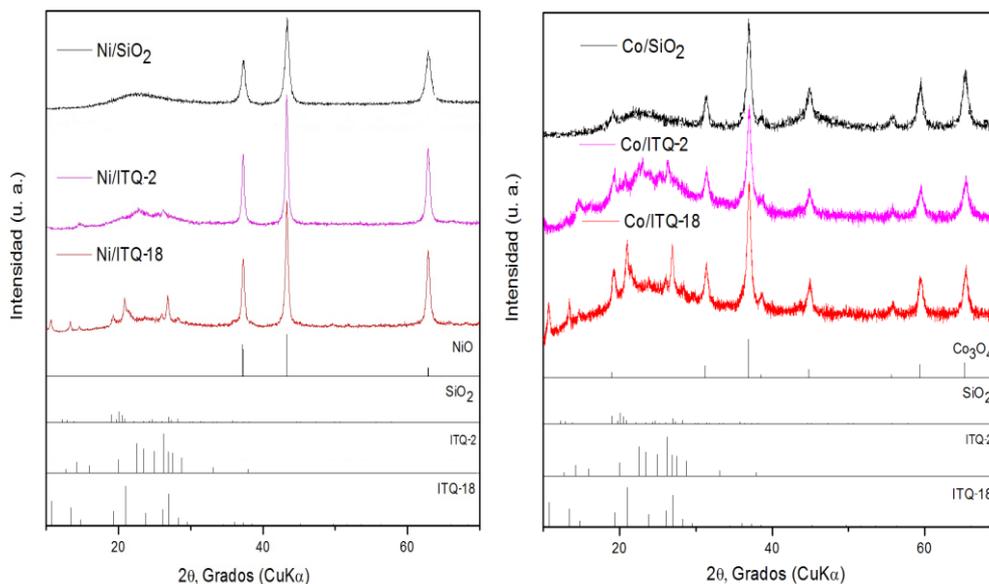


Figura 3.3.1- DRX de los catalizadores soportados con Ni y Co calcinados en aire a 873 K.

Teniendo en cuenta que los centros activos en el reformado de etanol son las especies metálicas de Ni y Co, se ha llevado a cabo un estudio por DRX de los catalizadores reducidos. Los DRX de las muestras reducidas se muestran en la Figura 3.3.2. En los catalizadores de Ni se puede ver que tras la reducción desaparecen los picos de reflexión característicos de la fase del NiO y aparecen nuevos picos correspondientes a la fase de Ni metálico (44,3° y 51,7°).

Para los catalizadores de Co también se puede ver en la Figura 3.3.2 que tras la reducción desaparecen los picos característicos de la fase Co_3O_4 y aparecen aquellos correspondientes a la fase de Co metálico (44,4° y 51,6°).

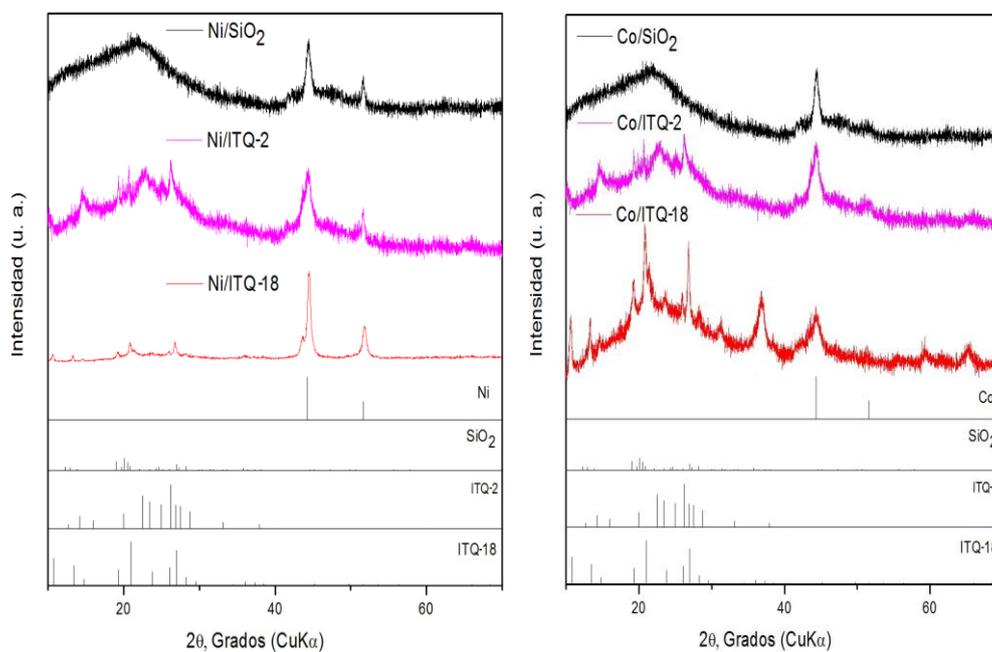


Figura 3.3.2 - DRX de los catalizadores soportados con Ni y Co reducidos en H₂ a 873 K.

A partir de los picos de difracción de rayos X característicos de la fase metálica de los catalizadores reducidos, se han calculado los tamaños de partícula metálica de Ni y Co mediante la ecuación de Scherrer [34]. Los tamaños se muestran en la Tabla 3.3.1, donde se puede ver que los menores tamaños de partícula metálica de Ni y Co los presentan los catalizadores soportados en las zeolitas deslaminaadas ITQ-2 e ITQ-18.

Tabla 3.3.1- Tamaño de las partículas metálicas de los catalizadores reducidos en H₂ a 873 K.

Catalizador	T. P. metálica (DRX) (nm)
Ni/SiO ₂	25
Ni/ITQ-2	13
Ni/ITQ-18	8
Co/SiO ₂	18
Co/ITQ-2	10
Co/ITQ-18	5

3.3.1.2 Propiedades texturales.

En la Tabla 3.3.2 se presentan las propiedades texturales de los catalizadores calcinados (873 K). Como se puede ver, todos los catalizadores presentan una disminución del área específica y del volumen de poro tras la incorporación del Ni y Co (20 % en peso). Esta pérdida de área se podría explicar teniendo en cuenta que las fases oxidadas de Ni y Co, (NiO y Co₃O₄, respectivamente) presentes tras la calcinación, no contribuyen al área específica. Por lo tanto, la incorporación de un nivel elevado de Ni y Co (20 % en peso) daría lugar a un efecto de dilución que llevaría a una reducción del área como la observada. Por otro lado, también se puede ver una disminución del volumen de poro de las muestras con Ni y Co. Este resultado sugiere que parte de los poros de las zeolitas deslaminadas se habrían bloqueado tras la incorporación del Ni y Co. Por tanto, este efecto también estaría contribuyendo a la disminución del área BET observada tras la incorporación de los centros activos en las zeolitas y su posterior calcinación.

Tabla 3.3.2- Propiedades texturales de los catalizadores calcinados en aire a 873 K y sus respectivos soportes.

Catalizador	C. metal (% p)	Área específica (BET) (m ² /g)	V. Poro (BJH) (cm ³ /g)
SiO ₂		390	0,78
ITQ-2		835	0,77
ITQ-18		611	0,41
Ni/SiO ₂	20,1	245	0,55
Ni/ITQ-2	19,5	517	0,53
Ni/ITQ-18	19,6	310	0,18
Co/SiO ₂	19,8	258	0,54
Co/ITQ-2	20,1	507	0,54
Co/ITQ-18	19,9	293	0,17

3.3.1.3 Temperatura Programada de Reducción (TPR).

La reducibilidad de las especies de Ni y Co soportadas en zeolitas deslaminadas calcinadas ha sido estudiada por TPR. Las curvas de reducción correspondientes se muestran en la Figura 3.3.3. El perfil de reducción para los catalizadores que contienen Ni presenta dos picos de reducción. El primero a 600 K sería debido a la reducción del NiO [62, 63]. El segundo a 680 K se puede atribuir a la formación de compuestos de tipo NiSiO₃ (silicato de níquel) [64]. En el caso de los catalizadores de Co, también se pueden ver dos picos de reducción principales con máximos situados a 550 K y 590 K. Dichos picos corresponderían a la reducción en dos etapas del Co₃O₄, el cual se reduce primero a CoO y después a Co⁰ [30, 65-67]. En todas las muestras se observa un consumo adicional de

hidrógeno entre 680 K y 1050 K, lo que sugiere la existencia de varias especies de cobalto que reducen en un amplio rango de temperaturas. Estas especies de Co podrían estar relacionadas con la aparición de silicatos de cobalto formados durante la etapa de calcinación a 873 K [30, 68, 69].

La temperatura de reducción y la anchura de pico son indicativas del grado de reducción y del nivel de interacción entre los centros activos y el soporte. Altas temperaturas de reducción muestran la dificultad de reducción, mientras que picos anchos indican un alto grado de interacción de las especies de Ni y Co con el soporte [70]. La Figura 3.3.3 muestra la temperatura de reducción para el Ni y Co soportado sobre las zeolitas ITQ-2, ITQ-18 y el SiO₂. Las mayores temperaturas de reducción de los catalizadores soportados en las zeolitas deslaminadas parecen indicar que las especies de Ni y Co presentan una mayor interacción con estos soportes. Concretamente, los catalizadores de Co muestran un pico ancho a altas temperaturas (850-1050 K), lo que sugiere que una parte de las especies de Co estarían interaccionando fuertemente con el soporte dificultando su reducción [23]. Teniendo en cuenta que los catalizadores se reducen a 873 K antes de la reacción es posible que una parte de las especies de Co soportadas en las zeolitas deslaminadas permanezcan en su forma oxidada, por lo que no participarían en la reacción de reformado de etanol.

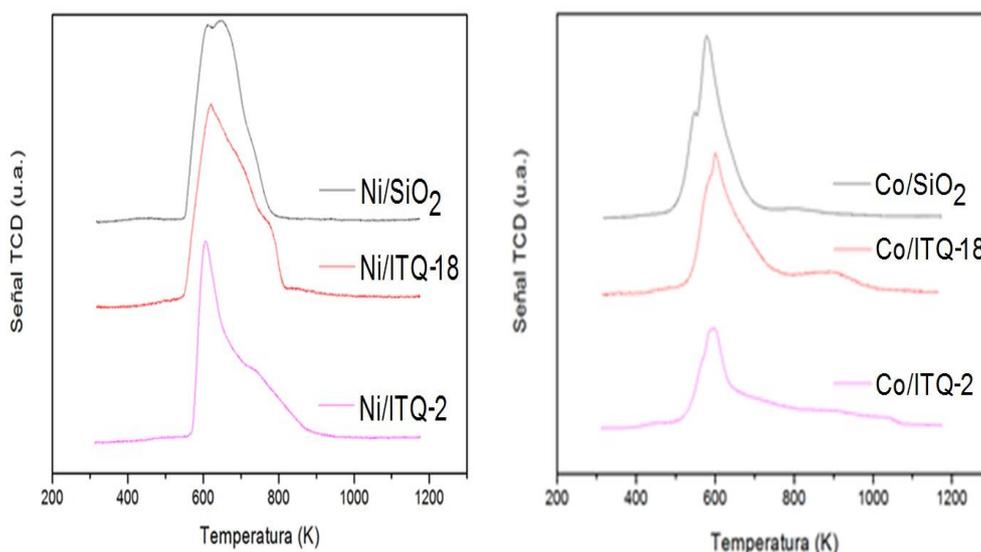


Figura 3.3.3- Perfiles de TPR de los catalizadores soportados con Ni y Co.

La reducibilidad de las muestras a 873 K se muestra en la Tabla 3.3.3. Los mayores porcentajes de reducibilidad corresponden a las muestras de pura sílice, cercanos al 100 %. Hay que destacar que los catalizadores con Co presentan un menor porcentaje de reducibilidad comparado con los de Ni.

Tabla 3.3.3- Reducibilidad de los catalizadores a 873 K.

Catalizador	% Reducibilidad a 873 K
Ni/SiO ₂	98
Ni/ITQ-2	93
Ni/ITQ-18	91
Co/SiO ₂	96
Co/ITQ-2	82
Co/ITQ-18	88

3.3.2 Reformado de etanol.

En la Figura 3.3.4 se muestra la variación de la conversión de etanol con la temperatura de reacción. Como se puede ver, los catalizadores basados en zeolitas deslaminadas muestran valores de conversión significativamente mayores que los basados en SiO₂, soporte de referencia. También se puede ver que los catalizadores de Ni muestran mayor actividad que los de Co, especialmente a bajas temperaturas (873 K). En la Tabla 3.3.1 se puede ver que, dentro de cada serie metálica, el menor tamaño de partícula metálica de Ni y Co corresponde a la zeolita ITQ-18 lo que podría explicar su mayor actividad, ya que un menor tamaño de partícula metálica llevaría a un mayor número de centros activos donde la reacción de reformado podría tener lugar. Por otro lado, cuando se compara la actividad de la serie de Ni con la de Co, se puede ver que la de Ni exhibe una mayor actividad. Este resultado se podría explicar por la mayor actividad intrínseca del Ni en la rotura del enlace C-C y C-H, ampliamente documentada en bibliografía [71, 72].

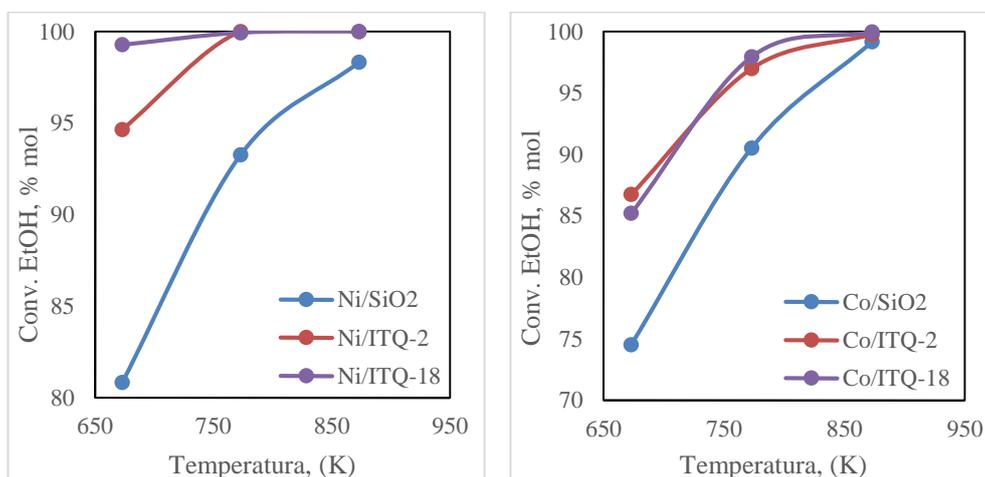


Figura 3.3.4- Conversión de etanol frente a la temperatura de reacción. Condiciones de reacción $H_2O/EtOH=13$, $WHSV=1,26 h^{-1}$ y a presión atmosférica.

La selectividad a los distintos productos de reacción en función de las temperaturas se muestra en las Tablas 3.3.4 y 3.3.5. Como se puede ver, el H₂ es el principal producto de reacción, seguido del CO₂, CH₄, CO y los subproductos C₂H₄ y C₂H₄O. Los catalizadores con Ni presentan menores selectividades a H₂ y subproductos, a la vez que mayores porcentajes de CH₄ y CO comparados con los de Co. Estos resultados siguen la misma tendencia que los encontrados en las zeolitas “mesoporizadas”. La reacción de metanación estaría favorecida a bajas temperaturas en las muestras con Ni, ya que está documentado que este metal tiene una mayor actividad de metanación que el Co [59]. Por el contrario, a altas temperaturas estaría favorecida la reacción de WGS, para la cual el Co esta descrito que presenta una actividad más elevada [61].

En cuanto a los peores resultados que presenta la muestra Co/SiO₂ es probable que estén relacionados con el mayor tamaño de partícula metálica que presenta esta muestra.

En el caso de los catalizadores de Ni se puede ver que la mejor distribución de productos se obtiene con la zeolita ITQ-2 (altas selectividades a H₂ y bajas selectividades a CO). Además, la producción de subproductos no deseados como el acetaldehído y etileno es también más baja, especialmente a altas temperaturas.

Tabla 3.3.4- Selectividades a distintos productos frente a la temperatura de reacción. Condiciones de reacción H₂O/EtOH=13, WHSV=1,26 h⁻¹ y a presión atmosférica.

	T (K)	Selectividad, % mol					
		CH ₄	CO	CO ₂	H ₂	C ₂ H ₄	C ₂ H ₄ O
Ni/SiO ₂	673	14,5	7,4	21,4	54,4	0,1	2,8
	773	9,5	5,2	23,9	61,3	0,1	0,5
	873	6,2	9,7	20,6	63,0	0,4	0,4
Ni/ITQ-2	673	18,3	11,9	9,7	58,5	0,1	1,4
	773	10,3	2,7	21,0	65,7	0,0	0,1
	873	2,6	5,8	20,5	70,9	0,0	0,0
Ni/ITQ-18	673	24,9	7,0	25,0	42,5	0,4	0,2
	773	14,1	3,4	34,8	47,6	0,2	0,0
	873	4,3	7,3	29,3	59,1	0,0	0,0

En el caso de los catalizadores con Co, se puede ver que para la mayoría de temperaturas estudiadas la selectividad a H₂ es superior en las zeolitas deslaminadas. En esta serie con Co, también se puede ver que el catalizador Co/ITQ-2 es el que presenta las menores selectividades a CO y a subproductos no deseados.

Tabla 3.3.5- Selectividades a distintos productos frente a la temperatura de reacción. Condiciones de reacción $H_2O/EtOH=13$, $WHSV=1,26 h^{-1}$ y a presión atmosférica.

	T (K)	Selectividad, % mol					
		CH ₄	CO	CO ₂	H ₂	C ₂ H ₄	C ₂ H ₄ O
Co/SiO ₂	673	16,4	10,1	17,4	51,2	0,3	4,6
	773	14,3	7,4	20,3	57,0	0,0	1,1
	873	11,2	8,2	19,8	60,4	0,4	0,4
Co/ITQ-2	673	16,3	3,6	14,9	62,0	0,0	2,8
	773	8,5	1,3	20,9	68,9	0,0	0,1
	873	2,4	3,6	21,4	72,4	0,0	0,0
Co/ITQ-18	673	10,8	12,5	7,7	59,3	0,5	9,1
	773	6,6	4,2	18,2	70,2	0,1	0,7
	873	5,1	4,6	18,4	71,9	0,0	0,0

También se ha determinado el contenido en carbón después de 24 h de reacción. Como se puede ver en la Tabla 3.3.6, el catalizador basado en ITQ-18 es el que presenta las mayores cantidades de coque en la serie metálica de Ni. Este resultado podría estar relacionado con la composición de esta zeolita que incluye Al en su estructura (Si/Al =100). La presencia de Al estaría generando cierta acidez la cual ya se ha descrito que promueve la formación de precursores de coque como el etileno [37, 73].

Tabla 3.3.6- Contenido en Carbón después de 24 horas de reacción en los catalizadores de Ni.

Catalizador	% Carbón (p)
Ni/SiO ₂	45,5
Ni/ITQ-2	39,9
Ni/ITQ-18	65,9

En la Tabla 3.3.7 se puede ver el contenido en carbón para la serie de catalizadores de Co. De nuevo el catalizador Co/ITQ-18 es el que mayor porcentaje de carbón presenta.

Tabla 3.3.7- Contenido en Carbón después de 24 horas de reacción en los catalizadores de Co.

Catalizador	% Carbón (p)
Co/SiO ₂	43,7
Co/ITQ-2	34,1
Co/ITQ-18	45,3

3.4 Conclusiones.

Las principales conclusiones del presente capítulo se enumeran a continuación:

1. Se han preparado zeolitas con mesoporos partiendo de zeolitas Y y Mordenita comerciales.
2. La incorporación de Ni y Co en zeolitas Y y Mordenita comerciales y “mesoporizadas” e intercambiadas con Na da lugar a catalizadores de reformado de etanol de alta actividad. Las zeolitas “mesoporizadas” e intercambiadas con Na son las que presentan los mejores resultados (completa conversión de etanol, elevada selectividad a H₂ y bajas selectividades a CO y CH₄). Destaca el catalizador Ni/YmodNa que no da lugar a la producción de subproductos (etileno y acetaldehído). Además, genera una baja deposición de carbón gracias a la neutralización de los centros ácidos.
3. Las muestras de Ni y Co soportadas en zeolitas deslaminadas ITQ presentan unos tamaños de partícula metálica menores comparado con el catalizador basado en pura sílice amorfa.
4. Las muestras de Ni y Co soportadas en zeolitas deslaminadas ITQ muestran una elevada conversión a etanol, además de una elevada selectividad a H₂, bajas selectividades a CO y CH₄, comparado con los catalizadores soportados en pura sílice amorfa. Destaca el catalizador Co/ITQ-2 el cual presenta la menor producción de CO y CH₄, y bajos porcentajes de carbón depositado. El disponer de un soporte estructurado parece tener una influencia positiva en la preparación de catalizadores de reformado de etanol con alta actividad y selectividad.
5. Entre todos los catalizadores zeolíticos estudiados, el catalizador Ni/YmodNa es el que presenta los mejores resultados (Tabla 3.4.1). Por lo tanto, este catalizador sería uno de los seleccionados como un posible candidato para estudios posteriores de estabilidad frente a residuos vitivinícolas y de conformado para su escalado industrial.

Tabla 3.4.1- Dato de actividad y selectividades a productos en la reacción de reformado. Condiciones de reacción H₂O/EtOH=13, WHSV=0,95 h⁻¹ y a presión atmosférica.

	T (K)	Conversión	Selectividad, % mol					
		EtOH, % mol	CH ₄	CO	CO ₂	H ₂	C ₂ H ₄	C ₂ H ₄ O
Ni/YmodNa	773	99,97	4,4	1,3	18,8	75,4	0,0	0,0

Bibliografía:

- [1] Breck, D.W. and E.M. Flanigen, *Molecular Sieves*. Soc. Chem. Ind., 1968: p. 47.
- [2] Meier, W.M. and R.M. Barrer, *Molecular Sieves. Proceedings of the 1st Internacional Conference on Zeolitas*. Soc. Chem. Ind., 1968: p. 10.
- [3] Available from: www.iza-online.org.
- [4] Chica, A., A. Corma, and P.J. Miguel, *Isomerization of C5–C7 n-alkanes on unidirectional large pore zeolites: activity, selectivity and adsorption features*. *Catalysis Today*, 2001. **65**(2–4): p. 101-110.
- [5] Martínez, C. and A. Corma, *Inorganic molecular sieves: Preparation, modification and industrial application in catalytic processes*. *Coordination Chemistry Reviews*, 2011. **255**(13–14): p. 1558-1580.
- [6] Llorca, J., et al., *Efficient Production of Hydrogen over Supported Cobalt Catalysts from Ethanol Steam Reforming*. *Journal of Catalysis*, 2002. **209**(2): p. 306-317.
- [7] Llorca, J., et al., *Direct production of hydrogen from ethanolic aqueous solutions over oxide catalysts*. *Chemical Communications*, 2001(7): p. 641-642.
- [8] Da Costa-Serra, J.F., R. Guil-López, and A. Chica, *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 active phases*. *International Journal of Hydrogen Energy*, 2010. **35**(13): p. 6709-6716.
- [9] Chica, A. and S. Sayas, *Effective and stable bioethanol steam reforming catalyst based on Ni and Co supported on all-silica delaminated ITQ-2 zeolite*. *Catalysis Today*, 2009. **146**(1–2): p. 37-43.
- [10] Li, T., et al., *Montmorillonite-supported Ni nanoparticles for efficient hydrogen production from ethanol steam reforming*. *Fuel*, 2015. **143**: p. 55-62.
- [11] Aupretre, F., et al., *Ethanol steam reforming over Mg_xNi_{1-x}Al₂O₃ spinel oxide-supported Rh catalysts*. *Journal of Catalysis*, 2005. **233**(2): p. 464-477.
- [12] Vizcaíno, A.J., et al., *Ethanol steam reforming on Ni/Al₂O₃ catalysts: Effect of Mg addition*. *International Journal of Hydrogen Energy*, 2008. **33**(13): p. 3489-3492.
- [13] Newsam, J.M., et al., *The structure of zeolite ZSM-20: mixed cubic and hexagonal stackings of faujasite sheets*. *Journal of the Chemical Society, Chemical Communications*, 1989(8): p. 493-495.

- [14] Frising, T. and P. Leflaive, *Extraframework cation distributions in X and Y faujasite zeolites: A review*. Microporous and Mesoporous Materials, 2008. **114**(1–3): p. 27-63.
- [15] Shinzato, M.C., et al., *Caracterização tecnológica das zeólitas naturais associadas às rochas eruptivas da Formação Serra Geral, na região de Piraju-Ourinhos (SP)*. Revista Brasileira de Geociências, 2008. **38**: p. 525-532.
- [16] Sun, K., et al., *Location of Mg Cations in Mordenite Zeolite Studied by IR Spectroscopy and Density Functional Theory Simulations with a CO Adsorption Probe*. The Journal of Physical Chemistry A, 2008. **112**(6): p. 1352-1358.
- [17] Corma, A., et al., *Delaminated zeolite precursors as selective acidic catalysts*. Nature, 1998. **396**(6709): p. 353-356.
- [18] Corma, A., et al., *New Aluminosilicate and Titanosilicate Delaminated Materials Active for Acid Catalysis, and Oxidation Reactions Using H₂O₂*. Journal of the American Chemical Society, 2000. **122**(12): p. 2804-2809.
- [19] Rodriguez, I., et al., *Use of delaminated zeolites (ITQ-2) and mesoporous molecular sieves in the production of fine chemicals: Preparation of dimethylacetals and tetrahydropyranylation of alcohols and phenols*. Journal of Catalysis, 2000. **192**(2): p. 441-447.
- [20] Corma, A., et al., *Ti-ferrierite and TiITQ-6: synthesis and catalytic activity for the epoxidation of olefins with H₂O₂*. Chemical Communications, 2000(2): p. 137-138.
- [21] Corma, A., A. Martínez, and V. Martínez-Soria, *Catalytic Performance of the New Delaminated ITQ-2 Zeolite for Mild Hydrocracking and Aromatic Hydrogenation Processes*. Journal of Catalysis, 2001. **200**(2): p. 259-269.
- [22] Corma, A., et al., *Delaminated Zeolites: Combining the Benefits of Zeolites and Mesoporous Materials for Catalytic Uses*. Journal of Catalysis, 1999. **186**(1): p. 57-63.
- [23] Concepción, P., et al., *Characterization and catalytic properties of cobalt supported on delaminated ITQ-6 and ITQ-2 zeolites for the Fischer–Tropsch synthesis reaction*. Journal of Catalysis, 2004. **228**(2): p. 321-332.
- [24] Climent, M.J., A. Corma, and A. Velty, *Synthesis of hyacinth, vanilla, and blossom orange fragrances: the benefit of using zeolites and delaminated zeolites as catalysts*. Applied Catalysis A: General, 2004. **263**(2): p. 155-161.
- [25] Martínez, A., E. Peris, and G. Sastre, *Dehydroaromatization of methane under non-oxidative conditions over bifunctional Mo/ITQ-2 catalysts*. Catalysis Today, 2005. **107–108**(0): p. 676-684.

- [26] Solsona, B., J.M. Lopez Nieto, and U. Díaz, *Siliceous ITQ-6: A new support for vanadia in the oxidative dehydrogenation of propane*. Microporous and Mesoporous Materials, 2006. **94**(1–3): p. 339-347.
- [27] Corma, A., V. Fornes, and U. Diaz, *ITQ-18 a new delaminated stable zeolite*. Chemical Communications, 2001(24): p. 2642-2643.
- [28] Peng, K., et al., *Synthesis and magnetic properties of Ni–SiO₂ nanocomposites*. Materials Chemistry and Physics, 2008. **111**(1): p. 34-37.
- [29] Vizcaíno, A.J., A. Carrero, and J.A. Calles, *Hydrogen production by ethanol steam reforming over Cu–Ni supported catalysts*. International Journal of Hydrogen Energy, 2007. **32**(10–11): p. 1450-1461.
- [30] Ernst, B., et al., *Preparation and characterization of Fischer–Tropsch active Co/SiO₂ catalysts*. Applied Catalysis A: General, 1999. **186**(1–2): p. 145-168.
- [31] Khodakov, A.Y., et al., *Pore Size Effects in Fischer Tropsch Synthesis over Cobalt-Supported Mesoporous Silicas*. Journal of Catalysis, 2002. **206**(2): p. 230-241.
- [32] Khodakov, A.Y., et al., *Pore-Size Control of Cobalt Dispersion and Reducibility in Mesoporous Silicas*. The Journal of Physical Chemistry B, 2001. **105**(40): p. 9805-9811.
- [33] de la Osa, A.R., et al., *Influence of alkali promoters on synthetic diesel production over Co catalyst*. Catalysis Today, 2011. **167**(1): p. 96-106.
- [34] Cullity, B.D., *Elements of X-ray Diffraction*, Addison–Wesley, London. 1878.
- [35] Xu, B., et al., *Effect of framework Si/Al ratio and extra-framework aluminum on the catalytic activity of Y zeolite*. Applied Catalysis A: General, 2007. **333**(2): p. 245-253.
- [36] Stefanidis, S., et al., *Mesopore-modified mordenites as catalysts for catalytic pyrolysis of biomass and cracking of vacuum gasoil processes*. Green Chemistry, 2013. **15**(6): p. 1647-1658.
- [37] Cruz-Cabeza, A.J., et al., *Metal-Exchanged β Zeolites as Catalysts for the Conversion of Acetone to Hydrocarbons*. Materials, 2012. **5**(1): p. 121.
- [38] Katada, N., H. Igi, and J.-H. Kim, *Determination of the Acidic Properties of Zeolite by Theoretical Analysis of Temperature-Programmed Desorption of Ammonia Based on Adsorption Equilibrium*. The Journal of Physical Chemistry B, 1997. **101**(31): p. 5969-5977.
- [39] Kladnig, W., *Surface acidity of cation exchanged Y-zeolites*. The Journal of Physical Chemistry, 1976. **80**(3): p. 262-269.
- [40] Emeis, C.A., *Determination of Integrated Molar Extinction Coefficients for Infrared Absorption Bands of Pyridine Adsorbed on Solid Acid Catalysts*. Journal of Catalysis, 1993. **141**(2): p. 347-354.

- [41] Luengnaruemitchai, A. and A. Kaengsilalai, *Activity of different zeolite-supported Ni catalysts for methane reforming with carbon dioxide*. Chemical Engineering Journal, 2008. **144**(1): p. 96-102.
- [42] Lin, T.J., X. Meng, and L. Shi, *Ni-exchanged Y-zeolite: An efficient heterogeneous catalyst for acetylene hydrocarboxylation*. Applied Catalysis A: General, 2014. **485**: p. 163-171.
- [43] Han, J.D. and S.I. Woo, *Enhancement in reducibility of cobalt ions in CoNaY by treatment with alkali-metal hydroxides*. Journal of the Chemical Society, Faraday Transactions, 1992. **88**(1): p. 145-151.
- [44] Khemthong, P., et al., *Reducibility of cobalt species impregnated on NaY and HY zeolites*. Materials Chemistry and Physics, 2010. **121**(1–2): p. 131-137.
- [45] Martínez-Hernández, A., G.A. Fuentes, and S.A. Gómez, *Selective catalytic reduction of NO_x with C₃H₈ using Co-ZSM5 and Co-MOR as catalysts: A model to account for the irreversible deactivation promoted by H₂O*. Applied Catalysis B: Environmental, 2015. **166–167**: p. 465-474.
- [46] Martins, G., et al., *N-Hexane Isomerization on Ni-Pt/Catalysts Supported on Mordenite*. Modern Research in Catalysis, 2013. **2**(4): p. 119-126.
- [47] Mavrikakis, M. and M.A. Barteau, *Oxygenate reaction pathways on transition metal surfaces*. Journal of Molecular Catalysis A: Chemical, 1998. **131**(1–3): p. 135-147.
- [48] Rossetti, I., et al., *Silica and zirconia supported catalysts for the low-temperature ethanol steam reforming*. Applied Catalysis B: Environmental, 2014. **150–151**: p. 257-267.
- [49] He, Z. and X. Wang, *Renewable energy and fuel production over transition metal oxides: The role of oxygen defects and acidity*. Catalysis Today, 2015. **240, Part B**: p. 220-228.
- [50] Kim, D., et al., *Preparation of 27Ni(6)Zr(4)O(14)3M(M=Mg, Ca, Sr, or Ba)O/70 Zeolite Y Catalysts and Hydrogen-rich Gas Production by Ethanol Steam Reforming*. Bulletin of the Korean Chemical Society, 2013. **34**(7): p. 2073-2080.
- [51] Nichele, V., et al., *Ni/ZrO₂ catalysts in ethanol steam reforming: Inhibition of coke formation by CaO-doping*. Applied Catalysis B: Environmental, 2014. **150–151**: p. 12-20.
- [52] Rossetti, I., et al., *Ni/SiO₂ and Ni/ZrO₂ catalysts for the steam reforming of ethanol*. Applied Catalysis B: Environmental, 2012. **117–118**: p. 384-396.
- [53] Gündüz, S. and T. Dogu, *Hydrogen by steam reforming of ethanol over Co–Mg incorporated novel mesoporous alumina catalysts in tubular and*

- microwave reactors*. Applied Catalysis B: Environmental, 2015. **168–169**: p. 497-508.
- [54] Moura, J.S., et al., *Ethanol steam reforming over rhodium and cobalt-based catalysts: Effect of the support*. International Journal of Hydrogen Energy, 2012. **37**(4): p. 3213-3224.
- [55] Sánchez-Sánchez, M.C., R.M. Navarro, and J.L.G. Fierro, *Ethanol steam reforming over Ni/La–Al₂O₃ catalysts: Influence of lanthanum loading*. Catalysis Today, 2007. **129**(3–4): p. 336-345.
- [56] He, Z., et al., *Effect of the transition metal oxide supports on hydrogen production from bio-ethanol reforming*. Catalysis Today, 2012. **194**(1): p. 2-8.
- [57] Choong, C.K.S., et al., *Effect of calcium addition on catalytic ethanol steam reforming of Ni/Al₂O₃: II. Acidity/basicity, water adsorption and catalytic activity*. Applied Catalysis A: General, 2011. **407**(1–2): p. 155-162.
- [58] Sánchez-Sánchez, M.C., R.M. Navarro, and J.L.G. Fierro, *Ethanol steam reforming over – (, La, Zr and Mg) catalysts: Influence of support on the hydrogen production*. International Journal of Hydrogen Energy, 2007. **32**(10–11): p. 1462-1471.
- [59] Barrientos, J., et al., *CO methanation over TiO₂-supported nickel catalysts: A carbon formation study*. Applied Catalysis A: General, 2015. **502**: p. 276-286.
- [60] Li, S. and J. Gong, *Strategies for improving the performance and stability of Ni-based catalysts for reforming reactions*. Chemical Society Reviews, 2014. **43**(21): p. 7245-7256.
- [61] Khan, A., et al., *Modified nano-crystalline ferrites for high-temperature WGS membrane reactor applications*. Journal of Catalysis, 2008. **253**(1): p. 91-104.
- [62] Mile, B., et al., *TPR studies of the effects of preparation conditions on supported nickel catalysts*. Journal of Molecular Catalysis, 1990. **62**(2): p. 179-198.
- [63] Mile, B., et al., *The location of nickel oxide and nickel in silica-supported catalysts: Two forms of “NiO” and the assignment of temperature-programmed reduction profiles*. Journal of Catalysis, 1988. **114**(2): p. 217-229.
- [64] Díaz, A., et al., *Characterization of Alkali-Doped Ni/SiO₂ Catalysts*. The Journal of Physical Chemistry B, 1997. **101**(10): p. 1782-1790.
- [65] Castner, D.G., P.R. Watson, and I.Y. Chan, *X-ray absorption spectroscopy, x-ray photoelectron spectroscopy, and analytical electron microscopy*

- studies of cobalt catalysts. 2. Hydrogen reduction properties.* The Journal of Physical Chemistry, 1990. **94**(2): p. 819-828.
- [66] Khodakov, A.Y., et al., *Reducibility of Cobalt Species in Silica-Supported Fischer–Tropsch Catalysts.* Journal of Catalysis, 1997. **168**(1): p. 16-25.
- [67] Riva, R., et al., *Metal–support interaction in Co/SiO₂ and Co/TiO₂.* Applied Catalysis A: General, 2000. **196**(1): p. 111-123.
- [68] Sexton, B.A., A.E. Hughes, and T.W. Turney, *An XPS and TPR study of the reduction of promoted cobalt-kieselguhr Fischer-Tropsch catalysts.* Journal of Catalysis, 1986. **97**(2): p. 390-406.
- [69] Steen, E.v., et al., *TPR Study on the Preparation of Impregnated Co/SiO₂Catalysts.* Journal of Catalysis, 1996. **162**(2): p. 220-229.
- [70] Akande, A.J., R.O. Idem, and A.K. Dalai, *Synthesis, characterization and performance evaluation of Ni/Al₂O₃ catalysts for reforming of crude ethanol for hydrogen production.* Applied Catalysis A: General, 2005. **287**(2): p. 159-175.
- [71] Ogata, K. and S. Fukuzawa, *Development of Nickel-Catalyzed Three-Component Reactions via C-H or C-C Bond Activation.* Journal of Synthetic Organic Chemistry Japan, 2012. **70**(1): p. 2-10.
- [72] Jiang, Y.Y., Z. Li, and J. Shi, *Mechanistic Origin of Regioselectivity in Nickel-Catalyzed Olefin Hydroheteroarylation through C-H Activation.* Organometallics, 2012. **31**(11): p. 4356-4366.
- [73] DeWilde, J.F., et al., *Kinetics and Mechanism of Ethanol Dehydration on γ -Al₂O₃: The Critical Role of Dimer Inhibition.* ACS Catalysis, 2013. **3**(4): p. 798-807.

Capítulo 4.

HDL

4. Catalizadores de reformado de etanol basados en Hidróxidos Dobles Laminares (HDL) de Zn promovidos con Ni y Co.

4.1 Preámbulo.

Los hidróxidos dobles laminares (HDL) son estructuras sintéticas formadas por láminas de hidróxidos metálicos cargadas positivamente que son estabilizadas con aniones interlaminares, Figura 4.1.1. La hidrotalcita es la estructura más representativa de este tipo de hidróxidos. Se trata de una arcilla natural resultante de las variaciones isomórficas de capas tipo brucita $[\text{Mg}(\text{OH})_2]$, cuando se sustituyen cationes Mg^{2+} por cationes Al^{3+} . Las hidrotalcitas o materiales similares se pueden sintetizar fácilmente en el laboratorio. La variedad composicional con la que se pueden preparar es enorme y la fórmula general que los representa es: $[\text{M}(\text{II})_{1-x}\text{M}(\text{III})_x(\text{OH})_2]^{x+}(\text{A}^{n-})_{x/n} \cdot m\text{H}_2\text{O}$, en donde $\text{M}(\text{II}) = \text{Mg}^{2+}, \text{Zn}^{2+}, \text{Ni}^{2+}, \text{Co}^{2+}$, etc., $\text{M}(\text{III}) = \text{Al}^{3+}, \text{Fe}^{3+}, \text{Ga}^{3+}$, etc., $\text{A} = (\text{CO}_3)^{2-}, \text{Cl}^-, (\text{NO}_3)^-, (\text{SO}_4)^{2-}$, iso y heteropolianiones, carboxilatos, etc. Teóricamente, solo se pueden obtener compuestos tipo hidrotalcita para valores de x comprendidos entre 0,2 y 0,33 ($0,2 \leq x \leq 0,33$), ya que para valores fuera de este rango se formarán los hidróxidos libres del catión en exceso mezclados con el material tipo hidrotalcita.

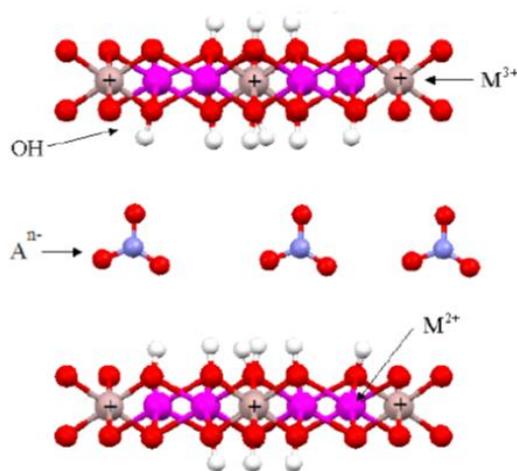


Figura 4.1.1- Representación estructural de HDL. La presencia de los cationes M^{3+} genera los residuos de carga (+) que se estabiliza con los aniones interlaminares A^{n-} .

La carga residual positiva de los cationes trivalentes, que siempre se encuentran en menor cantidad que los divalentes, causa que los primeros se distribuyan uniformemente entre los segundos (eléctricamente neutros) y no puedan estar muy cerca entre ellos, debido a la

repulsión electrostática. En consecuencia, un material tipo hidrotalcita representa un buen precursor para formar óxidos mixtos binarios (y probablemente hasta terciarios) en donde se busca la mezcla homogénea de los componentes. La temperatura de calcinación tiene un efecto muy importante sobre estos materiales y provoca diversos cambios en sus propiedades físico-químicas. Por ejemplo, para el caso de una hidrotalcita tratada térmicamente: (1) a temperaturas menores de 423 K se expulsan las moléculas de agua interlaminares sin alterar la estructura laminar, (2) entre 573 y 773 K tiene lugar la deshidroxilación de las láminas y la descomposición del anión empleado en cada caso, que trae consigo el colapso de la estructura laminar, (3) entre 773 y 873 K se forma una disolución sólida de $Mg(Al)O$ y (4) a temperaturas superiores a 873 K se produce MgO libre y la espinela $MgAl_2O_4$. Los productos de la calcinación de las hidrotalcitas tienen la capacidad de reconstruir la estructura laminar inicial cuando se ponen en contacto con soluciones acuosas que contengan al anión inicial u otro diferente.

En general, los HDL presentan unas características físico-químicas interesantes para su empleo como catalizadores o soportes de catalizadores al combinar propiedades básicas con una buena distribución de los metales y resistencia a la sinterización de los mismos [1]. Por esta razón, se han investigado como precursores de catalizadores en la reacción de reformado de etanol [2-17]. Cuando se somete los HDL a calcinación se forma un óxido mixto con alta estabilidad térmica, además de conseguir un material con mayor área específica en comparación a los óxidos por separado. En el trabajo que aquí se presenta se ha estudiado la actividad catalítica de materiales tipo hidrotalcita en los que el Mg ha sido sustituido por Zn, ya que el ZnO ha sido utilizado con buenos resultados como soporte de catalizadores de reformado de etanol [18-21].

La presencia de Zn en catalizadores de reformado de etanol parece favorecer la eliminación del CO formado, debido a su capacidad para promover la reacción de desplazamiento con vapor de agua (WGS) [5, 22, 23]. Además, también se ha demostrado que la presencia de Zn aumenta la reducibilidad del Co^{2+} [24].

4.2 Preparación, caracterización y estudio catalítico de HDL de Zn promovido con distintos porcentajes de Ni y Co.

Inicialmente se ha llevado a cabo un estudio sobre el efecto de la cantidad de metal (Ni y Co) incorporado al HDL-Zn con el fin de determinar los niveles adecuados de estos metales para obtener catalizadores de alta actividad. La preparación de estos materiales se llevó a cabo siguiendo el método de coprecipitación que se describe en la parte Experimental de esta Tesis. En la Tabla 4.2.1 se muestra la composición de las diferentes muestras que han sido estudiadas.

Tabla 4.2.1- Composición química, determinada por ICP, de los catalizadores basados en HDL de Zn promovidos con Ni y Co.

Catalizador	C. metal (p %)		
	Ni o Co	Zn	Al
5NiHT	4,7	64,4	7,1
10NiHT	9,8	59,3	7,3
20NiHT	19,2	48,7	7,3
30NiHT	28,9	39,1	7,4
40NiHT	38,9	28,4	7,6
5CoHT	5,1	64,2	7,2
10CoHT	10	59,0	7,1
20CoHT	20,5	48,1	7,4
30CoHT	29,2	38,7	7,5
40CoHT	40,1	28,0	7

4.2.1 Caracterización.

4.2.1.1 Difracción de Rayos X (DRX).

En la Figura 4.2.1 se presentan los DRX de las muestras tal y como fueron sintetizadas. Como se puede ver, los picos de difracción que aparecen corresponden a una estructura hidrotalcita típica [25-29]. También se puede ver que, independientemente de la cantidad de Ni y Co incorporado, la estructura hidrotalcita se sigue manteniendo.

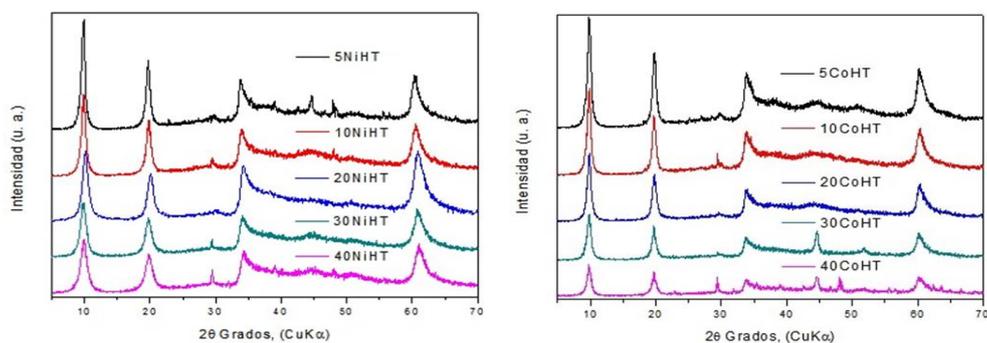


Figura 4.2.1- DRX de las muestras tipo HT.

Los DRX de las muestras calcinadas a 873 K se muestran en la Figura 4.2.2. En todas las muestras se puede observar la presencia de fases correspondientes a ZnO y ZnAl₂O₄ [30]. La intensidad de los picos de difracción de estas fases disminuye con las concentraciones de Ni y Co incorporado. La serie de catalizadores preparados con Ni muestra picos de difracción debidos a la presencia de NiO [19], mientras que los preparados con Co presentan picos de difracción típicos de las fases de Co₃O₄ y CoAl₂O₄ [9]. Las intensidades de los picos de difracción de las especies presentes en cada muestra varían siguiendo las variaciones de composición que se muestran en la Tabla 4.2.1. A mayor carga de Ni y Co, mayor intensidad de los picos de difracción relacionados con estos metales.

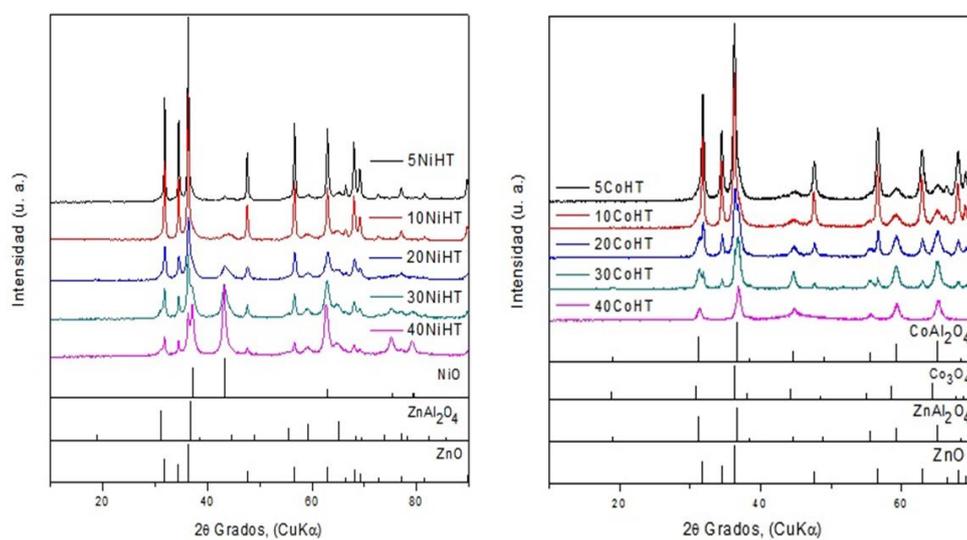


Figura 4.2.2- DRX de las muestras calcinadas en aire a 873 K.

En la Figura 4.2.3 se muestran los DRX de las muestras calcinadas y posteriormente reducidas en flujo de hidrógeno a 873 K. En la serie de catalizadores de Ni se ve que desaparecen los picos de difracción correspondientes a especies de NiO. En su lugar aparecen picos de difracción correspondientes a especies de Ni metálico y diferentes aleaciones de Ni-Zn [31-34]. Como se puede ver, la presencia de Ni metálico solo parece clara en el caso del catalizador con el 5 % en peso de Ni. A medida que aumenta la cantidad de Ni, aumenta la intensidad de los picos de difracción correspondientes a una aleación Ni-Zn de relación 1:1 [31-34]. Además, en las muestras con alto contenido de Ni (30-40 %), se detecta la presencia de otra aleación Ni-Zn de relación 0,7:0,3 [31-34].

En cuanto a la serie de catalizadores con Co se puede ver que los picos de difracción correspondientes a las especies oxidadas de Co desaparecen tras la reducción, apareciendo las correspondientes al Co metálico [35].

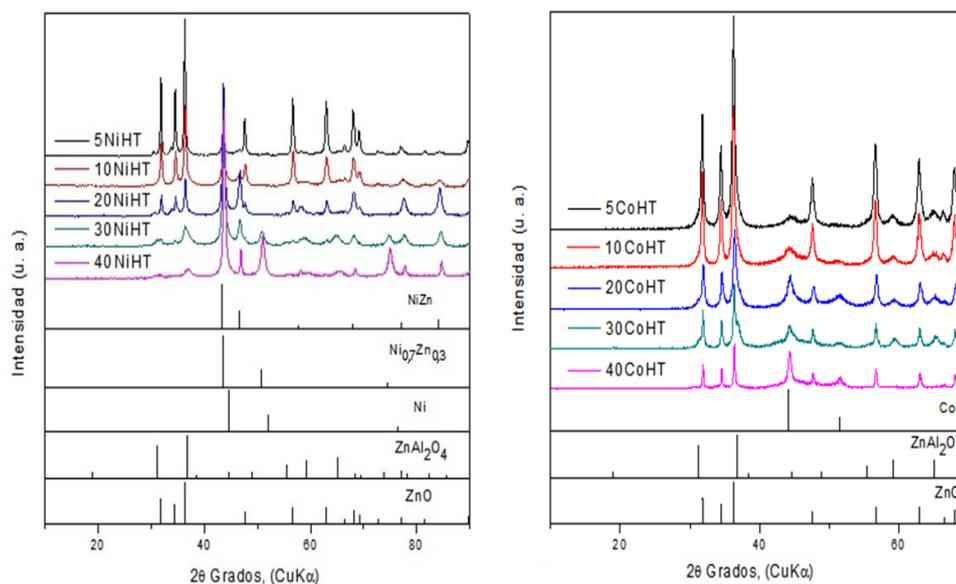


Figura 4.2.3- DRX de las muestras reducidas en H_2 a 873 K.

A partir de los DRX de los catalizadores reducidos se ha determinado el tamaño promedio de las partículas metálicas de Ni y Co presentes en cada catalizador utilizando la ecuación de Scherrer [36]. Como se puede ver en la Tabla 4.2.2, el tamaño promedio de las partículas metálicas aumenta con la carga de metal. Este resultado es de esperar si se tiene en cuenta que al aumentar la carga de Ni y Co la sinterización de la fase metálica se ve favorecida por la proximidad entre partículas. Por otro lado, se puede ver que el tamaño de las partículas metálicas de Ni en toda la serie es significativamente mayor que el presentado por las partículas de Co. Este resultado se podría explicar considerando que en la serie de Ni existe la aleación de NiZn y lo más probable es que los tamaños determinados para el pico de Ni metálico se correspondan realmente con la aleación.

Tabla 4.2.2- Tamaños de las partículas metálicas de los catalizadores reducidos en H₂ a 873 K.

Catalizador	T. P. metálica (DRX) (nm)
5NiHT	12
10NiHT	13
20NiHT	17
30NiHT	23
40NiHT	26
5CoHT	7
10CoHT	10
20CoHT	11
30CoHT	14
40CoHT	20

4.2.1.2 Propiedades texturales.

En la Tabla 4.2.3 se presenta el área BET de las dos series de catalizadores tras su calcinación. Como se puede ver, existe una disminución del área cuando el Ni y Co son incorporados [24, 30]. Esta disminución del área podría estar relacionada con las especies que se forman tras la calcinación: ZnO, NiO, Co₃O₄, ZnAl₂O₄ y CoAl₂O₄ las cuales se sabe que presentan bajas áreas. Para altos porcentajes de Ni y Co (40 %) la proporción de especies NiO y Co₃O₄ de forma libre serían mayores, lo que justificaría la baja área BET que presentan estas muestras.

Tabla 4.2.3- Área BET de los catalizadores calcinados en aire a 873 K.

Catalizador	Área específica (BET) (m ² /g)
HT	58
5NiHT	41
10NiHT	42
20NiHT	47
30NiHT	46
40NiHT	25
5CoHT	35
10CoHT	36
20CoHT	35
30CoHT	38
40CoHT	13

4.2.1.3 Temperatura Programada de Reducción (TPR).

Los perfiles de reducción de las dos series de catalizadores se muestran en la Figura 4.2.4. En el caso del Ni aparecen dos picos principales, uno a 600 K debido a la reducción de NiO [37-40] y otro a 800 K que se puede atribuir a la reducción de especies de Ni interaccionando fuertemente con el Zn [22]. Buitrago-Sierra y col. [22] estudiaron la reducibilidad de catalizadores NiZnAl y NiAl, encontrando el pico principal de reducción en los perfiles de los catalizadores libres de Zn (NiAl) a 950 K. Este pico se desplaza a menores temperaturas en los catalizadores con Zn (NiZnAl) debido a la contribución del paso de Zn^{2+} a Zn^0 . Teniendo en cuenta que los catalizadores preparados en esta Tesis se han reducido a 873 K antes de reacción, no se puede descartar la presencia de Zn^0 junto con Ni^0 . En el TPR que se muestra en la Figura 4.2.4, el pico principal de reducción aparece a temperaturas inferiores de 950 K. En general, se puede ver que el máximo de este pico se desplaza a menores temperaturas a medida que la cantidad de Zn aumenta en la muestra, o lo que es lo mismo, a medida que la cantidad de Ni disminuya en la muestra. Como no se descarta la coexistencia de especies metálicas de Ni y Zn, y teniendo en cuenta los DRX de las muestras reducidas en los que se muestra la existencia de una aleación Ni-Zn, se puede decir que la interacción Ni-Zn aumenta conforme se van equiparando las concentraciones de Ni y Zn.

En el caso de la serie de catalizadores de Co la mayor parte de las muestras presentan tres picos principales de reducción. El primer pico se sitúa en 600 K, el segundo a 700 K y el tercero aparece en un rango de temperaturas más amplio, entre 850 y 950 K. El primer y segundo pico corresponderían a la reducción en dos etapas de las especies de Co_3O_4 , el cual se reduciría primero a CoO y luego a Co^0 [38-44]. El tercer pico (850-950 K) parece estar relacionado con la formación de otras especies de Co que estarían interaccionando con el Al como $CoAl_2O_4$ [38, 39]. La formación de esta especie parece acentuarse a medida que aumenta la cantidad de Co incorporado. En el caso de la muestra 40CoHT el tercer pico no sigue la misma tendencia que en las demás muestras, no estando desplazado a temperaturas mayores. Este resultado podría estar relacionado con la elevada carga de Co que contiene esta muestra.

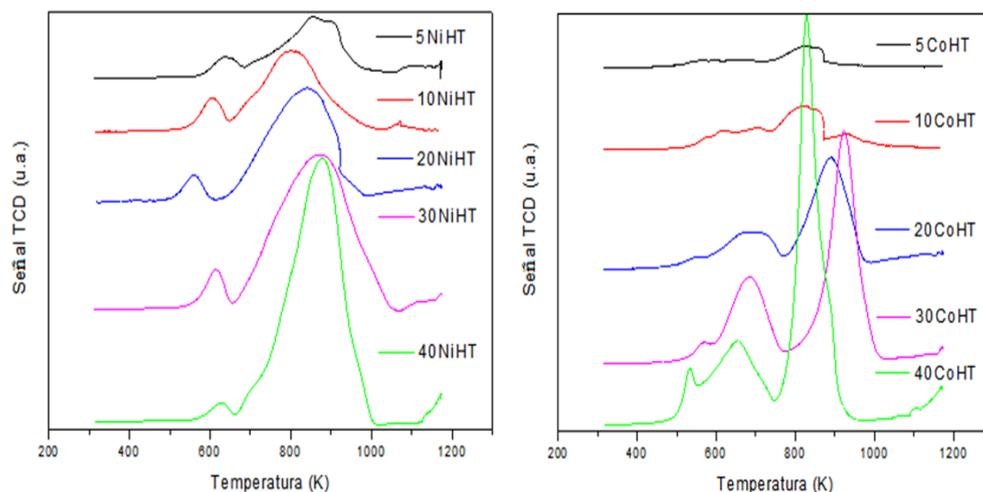


Figura 4.2.4- Perfiles de TPR de los catalizadores de Ni y Co.

Finalmente, se ha determinado la reducibilidad de cada muestra a 873 K, ya que esta es la temperatura a la que se reducen los catalizadores antes de reacción. En la Tabla 4.2.4 se puede ver que la reducibilidad disminuye con el aumento en el contenido de metal, o lo que es lo mismo, con la disminución de la cantidad de Zn. Los catalizadores basados en Ni muestran más dificultad a la hora de reducirse conforme aumenta su cantidad de Ni, circunstancia que podría explicarse por la formación de la aleación NiZn durante el proceso de reducción. En el caso de las muestras de Co sucede algo similar, la disminución en la cantidad de Zn parece dificultar la reducción del Co, con la excepción de la muestra 40CoHT.

Tabla 4.2.4- Reducibilidad de los catalizadores a 873 K.

Catalizador	% Reducibilidad a 873 K
5NiHT	60
10NiHT	81
20NiHT	72
30NiHT	59
40NiHT	59
5CoHT	85
10CoHT	80
20CoHT	54
30CoHT	43
40CoHT	84

4.2.2 Reformado de etanol.

4.2.2.1 Estudio catalítico de la serie de HDL de Zn promovida con Ni.

La Figura 4.2.5 muestra la variación de la conversión de etanol con la temperatura y porcentaje de Ni incorporado. Como se puede ver, para concentraciones de Ni del 10 % o superiores la conversión de etanol es prácticamente completa. Por tanto, contenidos del 10 % en peso de Ni serían suficiente para preparar catalizadores de reformado de etanol de alta actividad basados en HDL de Zn promovidos con Ni. La elevada actividad de las muestras con contenidos del 10 % o superiores no permite distinguir la influencia del tamaño de sus partículas metálicas, las cuales aumentan con el contenido en Ni. Tampoco se puede establecer una correlación clara entre la actividad y la presencia de aleación.

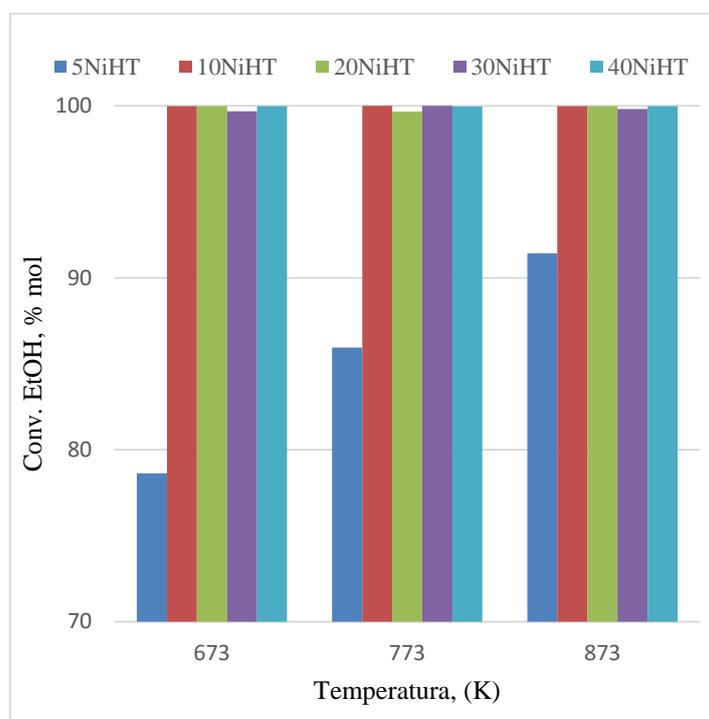


Figura 4.2.5- Conversión de etanol frente a la temperatura de reacción. Condiciones de reacción $H_2O/EtOH=13$, $WHSV=0,47 h^{-1}$ y a presión atmosférica.

En la Tabla 4.2.5 se presenta la distribución de los productos de reacción en función de la temperatura. Como se puede ver, a elevadas temperaturas (773-873 K) la distribución de productos es muy similar en todas las muestras. Sin embargo, a bajas temperaturas (673 K) se puede ver que los catalizadores del 10 y 20 % producen más H_2 y menos metano. Todos los catalizadores presentan una distribución similar de productos de reacción con elevadas selectividades a hidrógeno y muy bajas proporciones de productos no deseados, como C_2H_4

y C₂H₄O. En el caso de la selectividad a CO se puede ver que es muy baja y similar en todos los catalizadores, a excepción del catalizador al 5 % en Ni. En cuanto a la selectividad a CH₄ se puede ver que disminuye con el aumento en el % de Ni hasta alcanzar un mínimo para la muestra con el 20 % de Ni. A partir del 30 % de carga metálica las partículas metálicas aumentan su tamaño considerablemente, aparece la aleación de Ni-Zn con relación 0,7:0,3 y la reducibilidad a 873 K disminuye. Todos estos efectos llevarían a que se disponga de una menor proporción de superficie metálica disponible que podría explicar el aumento observado de CH₄. Por último, el catalizador que destaca es el 20NiHT ya que presenta a 773 K las mayores selectividades a H₂ y menores producciones de CO y CH₄.

Tabla 4.2.5- Selectividades a distintos productos frente a la temperatura de reacción. Condiciones de reacción H₂O/EtOH=13, WHSV=0,47 h⁻¹ y a presión atmosférica.

	T (K)	Selectividad, % mol					
		CH ₄	CO	CO ₂	H ₂	C ₂ H ₄	C ₂ H ₄ O
5NiHT	673	18,7	2,2	17,9	56,9	0,1	4,1
	773	6,7	3,1	20,1	68,1	0,0	2,0
	873	3,9	5,0	16,5	72,5	0,0	2,0
10NiHT	673	10,7	0,3	19,4	69,5	0,0	0,0
	773	6,7	2,0	17,2	74,1	0,0	0,0
	873	2,8	4,0	20,1	73,1	0,0	0,0
20NiHT	673	8,7	0,3	21,5	69,5	0,0	0,0
	773	5,0	2,0	18,9	74,1	0,0	0,0
	873	4,8	3,6	17,5	74,1	0,0	0,0
30NiHT	673	15,6	0,4	18,9	65,1	0,0	0,0
	773	6,7	2,2	19,4	71,8	0,0	0,0
	873	2,0	5,3	18,2	74,5	0,0	0,0
40NiHT	673	14,7	0,5	19,2	65,6	0,0	0,0
	773	5,9	1,5	20,2	72,4	0,0	0,0
	873	2,8	3,6	18,7	74,9	0,0	0,0

4.2.2.2 Estudio catalítico de la serie de HDL de Zn promovida con Co.

En la serie de catalizadores con Co solo para el 20 % y 30 % se alcanzan conversiones completas de etanol en todo el rango de temperaturas. La baja carga de Co en el caso de la muestra 5CoHT podría explicar su menor actividad. En el caso de la muestra 40CoHT el elevado tamaño de sus partículas metálicas podría estar contribuyendo a su menor actividad.

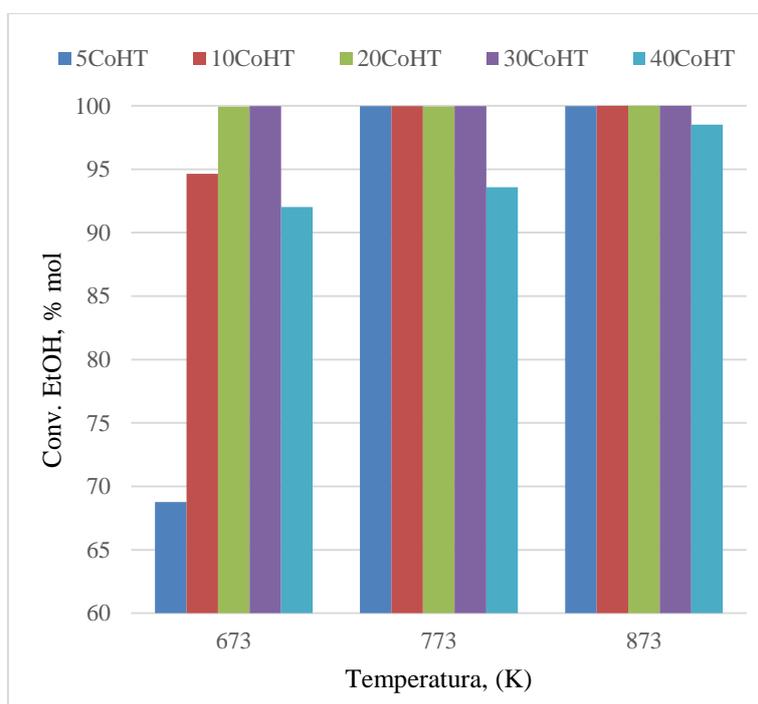


Figura 4.2.6- Conversión de etanol frente a la temperatura de reacción. Condiciones de reacción $H_2O/EtOH=13$, $WHSV=0,47 h^{-1}$ y a presión atmosférica.

La distribución de productos obtenida con esta serie de catalizadores se muestra en la Tabla 4.2.6. Los catalizadores del 20 % y el 30 % de Co en peso muestran resultados similares. Ambos presentan selectividades elevadas a H_2 y bajas para el CO y CH_4 . Por lo tanto, desde el punto de vista de la selección de uno de los materiales, el que contiene el menor porcentaje de Co sería el elegido, ya que supondría en caso de aplicación, un ahorro considerable en el gasto de metal.

Tabla 4.2.6- Selectividades a distintos productos frente a la temperatura de reacción. Condiciones de reacción $H_2O/EtOH=13$, $WHSV=0,47 h^{-1}$ y a presión atmosférica.

	T (K)	Selectividad, % mol					
		CH ₄	CO	CO ₂	H ₂	C ₂ H ₄	C ₂ H ₄ O
5CoHT	673	6,9	5,4	3,5	48,6	0,2	34,2
	773	6,9	4,8	16,0	71,5	0,1	0,0
	873	6,0	10,4	13,1	69,9	0,1	0,0
10CoHT	673	6,6	2,3	17,1	70,1	0,0	3,6
	773	3,9	3,6	18,1	74,5	0,0	0,0
	873	4,0	5,4	16,4	74,1	0,0	0,0
20CoHT	673	5,0	1,2	18,5	74,7	0,0	0,4
	773	3,3	3,8	17,4	75,5	0,0	0,0
	873	2,0	4,9	17,4	75,8	0,0	0,0
30CoHT	673	4,3	0,2	22,7	72,8	0,0	0,0
	773	3,1	3,6	18,0	75,3	0,0	0,0
	873	1,7	4,0	17,1	77,2	0,0	0,0
40CoHT	673	5,1	0,8	18,6	75,6	0,0	0,0
	773	3,5	2,6	18,0	75,9	0,0	0,0
	873	2,8	4,7	17,6	74,9	0,0	0,0

Si se compara los resultados catalíticos entre las series de Ni y Co se puede ver que la presencia de Co permite alcanzar una mayor selectividad a hidrógeno y una menor producción de CH₄. Probablemente, la elevada actividad WGS que presenta este metal provocaría que el CO formado volviera a reaccionar con el vapor de agua para generar más hidrógeno. De esta manera se aumentaría el rendimiento a hidrogeno y se disminuiría la concentración de CO disponible para la reacción de metanación [45].

La cantidad de carbón depositada en cada catalizador tras 24 horas de reacción se muestra en la Tabla 4.2.7. Como se puede ver, en general, la cantidad de carbón formado aumenta con la cantidad de Ni o Co incorporado. En el caso de las muestras con Ni se ha visto que un aumento de la carga metálica lleva a un aumento en la actividad catalítica. Por tanto, sería de esperar que el contenido en carbón aumentase con la carga de Ni. Este efecto se detecta al pasar de la muestra 5NiHT a la 30NiHT. En la muestra 40NiHT la ligera disminución observada en el porcentaje de carbón depositado podría estar relacionada con el elevado tamaño que presentan sus partículas metálicas. Hay que tener en cuenta que partículas metálicas de mayor tamaño presentan una menor estabilidad, generando más cantidad de coque [46]. Por lo tanto, los mayores tamaños de partícula metálica también serían responsables de los elevados porcentajes de coque generados por las muestras con

alta carga metálica. En el caso de las muestras con Co, la deposición de coque es similar de 5CoHT a 20CoHT, en el resto de catalizadores se produce un aumento considerable que puede estar ligado a su aumento en el tamaño de partícula metálica.

Considerando los resultados catalíticos de actividad, selectividad y deposición de coque, se puede concluir que el catalizador que presenta las propiedades catalíticas más prometedoras es el 20CoHT.

Tabla 4.2.7- Deposición de carbón en los catalizadores a las 24 h de reacción.

Catalizador	% Carbón (p)
5NiHT	8,6
10NiHT	14,8
20NiHT	17,1
30NiHT	23,7
40NiHT	21,8
5CoHT	13,5
10CoHT	10,1
20CoHT	11,9
30CoHT	34
40CoHT	33,5

4.3 Optimización de la mejor formulación de HDL de Zn encontrada en el reformado de etanol.

Como se ha visto, los mejores resultados se han obtenido con el catalizador basado en HDL de Zn promovido con 20 % en peso de Co (20CoHT). No obstante, esta formulación todavía presenta una elevada formación de coque, lo cual, desde el punto de vista de la estabilidad del catalizador, supone un serio inconveniente. Por esta razón, se decidió llevar a cabo su optimización mediante la incorporación de aditivos que permitan disminuir la cantidad de carbón que se genera durante reacción. Diferentes estudios realizados en el reformado de etanol señalan al La como un buen promotor para disminuir la formación de coque [13, 35, 47-50]. Por tanto, se preparó una nueva formulación en la que se incorporó un 10 % en peso de La durante la síntesis del HDL de Zn promovido con Co. En la Tabla 4.3.1 se muestra el análisis químico del catalizador de referencia y el dopado con La.

Tabla 4.3.1- Composición química, determinada por ICP, de los catalizadores basados en HDL de Zn con y sin La.

Catalizador	C. metal (p %)			
	Co	Zn	Al	La
20CoHT	20,5	48,1	7,4	-
20CoLaHT	20,1	42,7	5,1	9,7

4.3.1 Caracterización:

4.3.1.1 Difracción de Rayos X (DRX).

Los DRX de las muestras tal y como fueron sintetizadas se muestran en la Figura 4.3.1. Como se puede ver, los picos de difracción que aparecen en ambas muestras son característicos de un HDL de Zn [9]. Por lo tanto, se puede concluir que la presencia de Co y La no tiene un efecto significativo sobre la estructura hidrotalcita que presentan estos materiales.

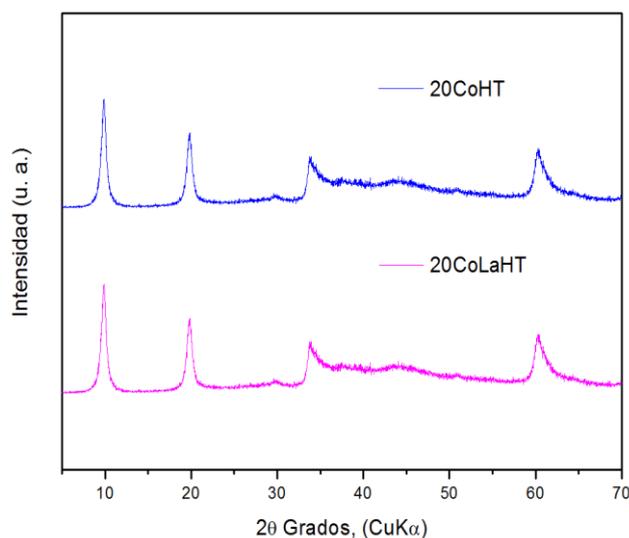


Figura 4.3.1- DRX de las muestras tipo HT.

Los DRX de las muestras calcinadas a 873 K se muestran en la Figura 4.3.2. En ambas muestras se pueden ver picos de difracción correspondientes a fases de ZnO, ZnAl₂O₄ [30], Co₃O₄ y CoAl₂O₄ [9]. En el caso del 20CoLaHT aparecen picos adicionales correspondientes a una perovskita del tipo LaCoO₃. No obstante, se trata de picos de difracción poco intensos que solapan en parte con los de otras fases, por lo que resulta difícil justificar al 100 % su presencia.

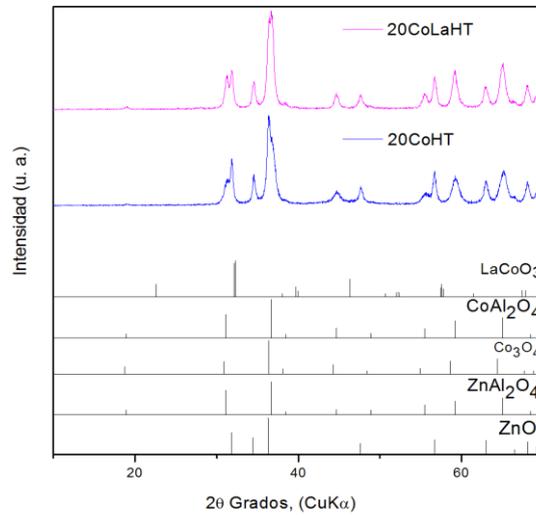


Figura 4.3.2- DRX de las muestras calcinadas en aire a 873 K.

En la Figura 4.3.3 se muestran los DRX de los catalizadores reducidos de Co con y sin La. Como se puede ver, en ambos casos los picos de difracción correspondientes a las especies oxidadas de Co desaparecen completamente y aparecen los picos correspondientes al Co metálico [35].

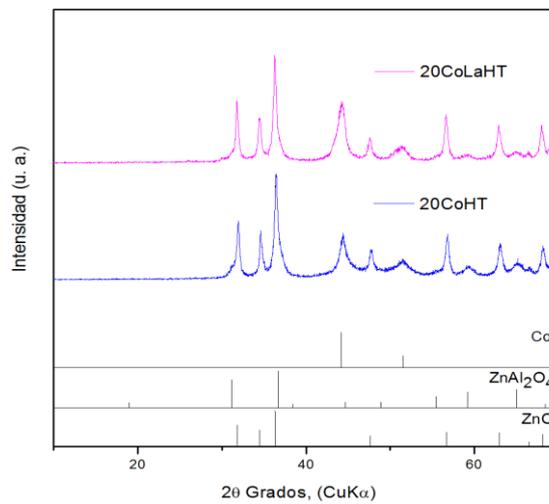


Figura 4.3.3- DRX de las muestras reducidas en H₂ a 873 K.

En cuanto al tamaño promedio de las partículas metálicas de Co se han determinado utilizando la ecuación de Scherrer [36]. Los resultados se muestran en la Tabla 4.3.2. Como se puede ver, la presencia de La no parece afectar significativamente al tamaño de las partículas metálicas de Co.

Tabla 4.3.2- Tamaño de las partículas metálicas de los catalizadores reducidos en H₂ a 873 K.

Catalizador	T. P. metálica (DRX) (nm)
20CoHT	11
20CoLaHT	12

4.3.1.2 Propiedades texturales.

En la Tabla 4.3.3 se muestra el área BET de los catalizadores estudiados en este apartado tras ser calcinados. Como se puede ver, la presencia de La disminuye el área BET del catalizador final (área BET un 20 % más pequeña para el catalizador con La). Este hecho es posible que se deba a la formación de la perovskita CoLaO₃, para la cual se reporta en literatura una baja área BET [51, 52].

Tabla 4.3.3- Área BET de los catalizadores calcinados.

Catalizador	Área específica (BET) (m ² /g)
20CoHT	35
20CoLaHT	27

4.3.1.3 Temperatura Programada de Reducción (TPR).

En la Figura 4.3.4 se muestra el perfil de reducción del catalizador de Co con y sin La. Como se puede ver, ambas muestras presentan perfiles similares con tres picos principales de reducción con máximos situados a 550 K, 650 K y 900 K. Los dos primeros corresponderían al proceso de reducción en dos etapas del Co₃O₄ [38-44]. Estos dos primeros picos en el caso de la muestra con La podrían relacionarse con la reducción de la perovskita LaCoO₃, donde el primer pico sería debido a la reducción de Co³⁺ a Co²⁺ para formar una estructura brownmillerita de LaCoO_{2,5}, mientras que el segundo se debería a la reducción de parte del cobalto contenido en la brownmillerita a Co metálico [51]. Es posible que el desplazamiento a menores temperaturas que se ve en estos dos picos para la 20CoLaHT tenga relación con la reducción de esta especie [51]. Estos resultados parecen indicar que la presencia de La estaría mejorando la reducción del Co. En cuanto al pico que aparece a 900 K estaría relacionado con la reducción del Co presente en los compuestos LaCoO_{2,5} y CoAl₂O₄ [38, 39, 51].

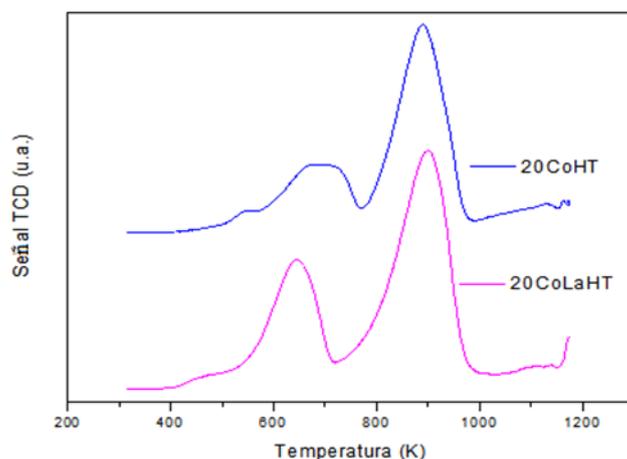


Figura 4.3.4- Perfiles de TPR de los catalizadores de Co con y sin La.

La reducibilidad de ambas muestras se ha determinado a 873 K. Como se puede ver en la Tabla 4.3.4, la presencia de La mejora ligeramente la reducibilidad del catalizador original.

Tabla 4.3.4- Reducibilidad de los catalizadores a 873 K.

Catalizador	% Reducibilidad a 873 K
20CoHT	54
20CoLaHT	58

4.3.2 Reformado de etanol.

Como se puede ver en la Figura 4.3.5, la conversión de etanol es prácticamente completa para los dos catalizadores en todo el rango de temperatura estudiado. No obstante, a bajas temperaturas (673 K) la conversión de etanol es ligeramente superior en la muestra que contiene La.

En cuanto a la selectividad a H₂ se puede ver que el catalizador con La mejora ligeramente su producción, especialmente a temperaturas medias y altas (773 K y 873 K). Por otro lado, la formación de productos no deseados como CO y CH₄ es claramente menor en la muestra que contiene La, sobre todo a temperaturas medias y altas. Es posible que estas diferencias se deban a la leve mejora en la reducibilidad del Co debida a la presencia de La, lo que llevaría a un aumento en el número de centros activos donde la reacción de reformado podría ocurrir.

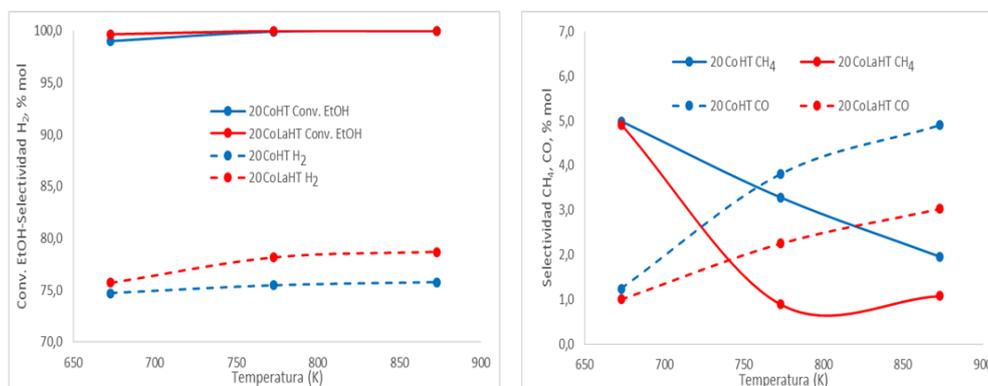


Figura 4.3.5- A) Conversión de etanol y selectividad de H₂ frente a la temperatura de reacción. B) Selectividad de CH₄ y CO frente a la temperatura de reacción. Condiciones de reacción H₂O/EtOH=13, presión atmosférica, WHSV=0,47 h⁻¹ en el caso de 20CoHT y WHSV=0,76 h⁻¹ para el 20CoLaHT.

El contenido en carbón después de 24 h de reacción se muestra en la Tabla 4.3.5. Como se puede ver, la adición de La permite disminuir considerablemente la deposición de carbón. Esta mejora probablemente se deba a que la sustitución de Al por La reduzca la acidez Lewis debida al Al [53]. De esta manera se disminuye la formación de etileno por ruta ácida, y por tanto, la formación de coque [54, 55].

Tabla 4.3.5- Deposición de carbón en los catalizadores a las 24 h de reacción.

Catalizador	% Carbón (p)
20CoHT	11,9
20CoLaHT	3,9

4.4 Conclusiones.

Las principales conclusiones del presente capítulo se enumeran a continuación:

1. Se han preparado catalizadores basados en HDL de Zn promovidos con diferentes cantidades de Ni y Co. El tamaño de partícula metálica aumenta ligeramente con la cantidad de Ni o Co incorporada, excepto para cargas del 30 y 40 % donde el aumento es muy acusado. En los catalizadores de Ni reducidos se ha detectado la formación de una aleación Ni-Zn. La presencia de esta aleación parece más evidente en las muestras con alta carga de Ni.

2. Los catalizadores al 20 % en peso de Ni o Co presentan los mejores resultados catalíticos. El pequeño tamaño de partícula metálica que presentan estas muestras podría explicar estos resultados.
3. Entre todas las muestras estudiadas el catalizador 20CoHT es el que presenta los mejores resultados. No obstante, esta muestra todavía genera una elevada cantidad de carbón.
4. Con el fin de disminuir la generación de coque se preparó una nueva formulación con La. Se ha podido comprobar que la adición de La al catalizador 20CoHT mejora ligeramente la reducibilidad del Co, lo que lleva a una mayor actividad y selectividad a H₂, junto a una disminución de la producción de CO y CH₄. No obstante, el efecto más importante de la adición de La está relacionado con la baja producción de coque que genera esta muestra. Este resultado supone un importante avance para la preparación de catalizadores basados en HDL de Zn promovidos con Co de alta estabilidad en el reformado de etanol.

Bibliografía:

- [1] Schaper, H., J.J. Berg-Slot, and W.H.J. Stork, *Stabilized magnesia: A novel catalyst (support) material*. Applied Catalysis, 1989. **54**(1): p. 79-90.
- [2] Li, M., et al., *Hydrogen production from ethanol steam reforming over nickel based catalyst derived from Ni/Mg/Al hydrotalcite-like compounds*. International Journal of Hydrogen Energy, 2010. **35**(13): p. 6699-6708.
- [3] Zeng, G., R. Gu, and Y. Li, *The preparation and catalytic behavior of a shell-core Ni/Mg-Al catalyst for ethanol steam reforming*. International Journal of Hydrogen Energy, 2013. **38**(26): p. 11256-11267.
- [4] Zeng, G., et al., *Synergy effect of MgO and ZnO in a Ni/Mg-Zn-Al catalyst during ethanol steam reforming for H₂-rich gas production*. Catalysis Today, 2011. **178**(1): p. 206-213.
- [5] Cunha, A.F., et al., *Steam Reforming of Ethanol on Copper Catalysts Derived from Hydrotalcite-like Materials*. Industrial & Engineering Chemistry Research, 2012. **51**(40): p. 13132-13143.
- [6] Wu, Y.J., et al., *Sorption-enhanced steam reforming of ethanol on NiMgAl multifunctional materials: Experimental and numerical investigation*. Chemical Engineering Journal, 2013. **231**(0): p. 36-48.
- [7] Cunha, A.F., et al., *Sorption enhanced steam reforming of ethanol on hydrotalcite-like compounds impregnated with active copper*. Chemical Engineering Research and Design, 2013. **91**(3): p. 581-592.

- [8] Abelló, S., E. Bolshak, and D. Montané, *Ni–Fe catalysts derived from hydrotalcite-like precursors for hydrogen production by ethanol steam reforming*. *Applied Catalysis A: General*, 2013. **450**(0): p. 261-274.
- [9] Busca, G., et al., *Nickel versus cobalt catalysts for hydrogen production by ethanol steam reforming: Ni–Co–Zn–Al catalysts from hydrotalcite-like precursors*. *International Journal of Hydrogen Energy*, 2010. **35**(11): p. 5356-5366.
- [10] Resini, C., et al., *Hydrogen production by ethanol steam reforming over Ni catalysts derived from hydrotalcite-like precursors: Catalyst characterization, catalytic activity and reaction path*. *Applied Catalysis A: General*, 2009. **355**(1–2): p. 83-93.
- [11] Bolshak, E., S. Abelló, and D. Montané, *Ethanol steam reforming over Ni–Fe-based hydrotalcites: Effect of iron content and reaction temperature*. *International Journal of Hydrogen Energy*, 2013. **38**(14): p. 5594-5604.
- [12] Espinal, R., et al., *Ethanol Steam Reforming Over Hydrotalcite-Derived Co Catalysts Doped with Pt and Rh*. *Topics in Catalysis*, 2013. **56**(18-20): p. 1660-1671.
- [13] Lucrédio, A.F., J.D.A. Bellido, and E.M. Assaf, *Effects of adding La and Ce to hydrotalcite-type Ni/Mg/Al catalyst precursors on ethanol steam reforming reactions*. *Applied Catalysis A: General*, 2010. **388**(1–2): p. 77-85.
- [14] Garbarino, G., et al., *Cobalt-based nanoparticles as catalysts for low temperature hydrogen production by ethanol steam reforming*. *International Journal of Hydrogen Energy*, 2013. **38**(1): p. 82-91.
- [15] Espinal, R., et al., *Cobalt hydrotalcites as catalysts for bioethanol steam reforming. The promoting effect of potassium on catalyst activity and long-term stability*. *Applied Catalysis B: Environmental*, 2012. **127**(0): p. 59-67.
- [16] Espinal, R., et al., *Cobalt hydrotalcite for the steam reforming of ethanol with scarce carbon production*. *RSC Advances*, 2012. **2**(7): p. 2946-2956.
- [17] Lucrédio, A.F., J.A. Bellido, and E.M. Assaf, *Cobalt catalysts derived from hydrotalcite-type precursors applied to steam reforming of ethanol*. *Catalysis Communications*, 2011. **12**(14): p. 1286-1290.
- [18] Yang, Y., J. Ma, and F. Wu, *Production of hydrogen by steam reforming of ethanol over a Ni/ZnO catalyst*. *International Journal of Hydrogen Energy*, 2006. **31**(7): p. 877-882.
- [19] Homs, N., J. Llorca, and P.R. de la Piscina, *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. Catalysis Today, 2006. 116(3): p. 361-366.*
- [20] Casanovas, A., et al., *Ethanol steam reforming and water gas shift over Co/ZnO catalytic honeycombs doped with Fe, Ni, Cu, Cr and Na. International Journal of Hydrogen Energy, 2010. 35(15): p. 7690-7698.*
- [21] Da Costa-Serra, J.F., R. Guil-López, and A. Chica, *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 active phases. International Journal of Hydrogen Energy, 2010. 35(13): p. 6709-6716.*
- [22] Buitrago-Sierra, R., et al., *Ethanol steam reforming on Ni/Al₂O₃ catalysts: Effect of the addition of Zn and Pt. Journal of Colloid and Interface Science, 2012. 383(1): p. 148-154.*
- [23] Sau, G.S., et al., *Cu–Zn–Al based catalysts for low temperature bioethanol steam reforming by solar energy. International Journal of Hydrogen Energy, 2010. 35(14): p. 7280-7287.*
- [24] Guil-López, R., et al., *Hydrogen production by oxidative ethanol reforming on Co, Ni and Cu ex-hydrotalcite catalysts. International Journal of Hydrogen Energy, 2011. 36(2): p. 1512-1523.*
- [25] Zazoua, H., et al., *Synthesis and characterization of Mg–M (M: Al, Fe, Cr) layered double hydroxides and their application in the hydrogenation of benzaldehyde. Research on Chemical Intermediates, 2014. 40(3): p. 931-946.*
- [26] Zhang, H., et al., *Synthesis of a hydrotalcite-like compound from oil shale ash and its application in uranium removal. Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects, 2014. 444(0): p. 129-137.*
- [27] Köhl, S., et al., *Cu-Based Catalyst Resulting from a Cu,Zn,Al Hydrotalcite-Like Compound: A Microstructural, Thermoanalytical, and In Situ XAS Study. Chemistry – A European Journal, 2014. 20(13): p. 3782-3792.*
- [28] Sánchez-Cantú, M., et al., *MgZnAl hydrotalcite-like compounds preparation by a green method: effect of zinc content. Chemical Papers, 2014. 68(5): p. 638-649.*
- [29] Wang, L., et al., *Catalytic performance and characterization of Co/Mg/Al catalysts prepared from hydrotalcite-like precursors for the steam gasification of biomass. Applied Catalysis B: Environmental, 2014. 150–151(0): p. 82-92.*
- [30] Barroso, M.N., et al., *Hydrogen production by ethanol reforming over NiZnAl catalysts. Applied Catalysis A: General, 2006. 304: p. 116-123.*

- [31] Friedrich, M., et al., *Surface and Subsurface Dynamics of the Intermetallic Compound ZnNi in Methanol Steam Reforming*. The Journal of Physical Chemistry C, 2012. **116**(28): p. 14930-14935.
- [32] Malik, Z., et al., *Phase relations and structural features in the system Ni–Zn–B*. Journal of Solid State Chemistry, 2013. **198**(0): p. 150-161.
- [33] Malik, Z., et al., *Phase relations and crystal structures in the system Ce–Ni–Zn at 800°C*. Journal of Solid State Chemistry, 2012. **194**(0): p. 80-90.
- [34] Wang, T., L.-Q. Chen, and Z.-K. Liu, *Lattice Parameters and Local Lattice Distortions in fcc-Ni Solutions*. Metallurgical and Materials Transactions A, 2007. **38**(3): p. 562-569.
- [35] Hu, X. and G. Lu, *Acetic acid steam reforming to hydrogen over Co–Ce/Al₂O₃ and Co–La/Al₂O₃ catalysts—The promotion effect of Ce and La addition*. Catalysis Communications, 2010. **12**(1): p. 50-53.
- [36] Cullity, B.D., *Elements of X-ray Diffraction*, Addison–Wesley, London. 1878.
- [37] Mile, B., et al., *TPR studies of the effects of preparation conditions on supported nickel catalysts*. Journal of Molecular Catalysis, 1990. **62**(2): p. 179-198.
- [38] Velu, S., et al., *Effect of Sn Incorporation on the Thermal Transformation and Reducibility of M(II)Al-Layered Double Hydroxides [M(II) = Ni or Co]*. Chemistry of Materials, 2000. **12**(3): p. 719-730.
- [39] Velu, S., K. Suzuki, and T. Osaki, *A comparative study of reactions of methanol over catalysts derived from NiAl- and CoAl-layered double hydroxides and their Sn-containing analogues*. Catalysis Letters, 2000. **69**(1-2): p. 43-50.
- [40] Jing, F., et al., *Nano-size MZnAl (M=Cu, Co, Ni) metal oxides obtained by combining hydrothermal synthesis with urea homogeneous precipitation procedures*. Applied Clay Science, 2010. **48**(1–2): p. 203-207.
- [41] Ribet, S., et al., *Synthesis and Activation of Co–Mg–Al Layered Double Hydroxides*. Journal of Solid State Chemistry, 1999. **142**(2): p. 382-392.
- [42] Najai Labidl, N., et al., *catalytic activity of comgal, coal and mgal of mixed oxides derived from hydrotalcites in the selective catalytic reduction of no with ammonia*. Reaction Kinetics and Catalysis Letters, 2006. **88**(2): p. 261-268.
- [43] Castner, D.G., P.R. Watson, and I.Y. Chan, *X-ray absorption spectroscopy, x-ray photoelectron spectroscopy, and analytical electron microscopy studies of cobalt catalysts. 2. Hydrogen reduction properties*. The Journal of Physical Chemistry, 1990. **94**(2): p. 819-828.

- [44] Riva, R., et al., *Metal–support interaction in Co/SiO₂ and Co/TiO₂*. Applied Catalysis A: General, 2000. **196**(1): p. 111-123.
- [45] Wu, S.-K., et al., *Theoretical Investigation of the Mechanism of the Water–Gas Shift Reaction on Cobalt@Gold Core–Shell Nanocluster*. The Journal of Physical Chemistry C, 2014. **118**(1): p. 298-309.
- [46] Noronha, A.L.M.L.V.M.J.P.d.B.J.H.B.K.P.d.J.F.B., *Cobalt particle size effects on catalytic performance for the production of synthesis gas from ethanol steam reforming - Smaller is better*. 2011.
- [47] Calles, J.A., A. Carrero, and A.J. Vizcaíno, *Ce and La modification of mesoporous Cu–Ni/SBA-15 catalysts for hydrogen production through ethanol steam reforming*. Microporous and Mesoporous Materials, 2009. **119**(1–3): p. 200-207.
- [48] Sánchez-Sánchez, M.C., R.M. Navarro, and J.L.G. Fierro, *Ethanol steam reforming over Ni/La–Al₂O₃ catalysts: Influence of lanthanum loading*. Catalysis Today, 2007. **129**(3–4): p. 336-345.
- [49] de Freitas Silva, T., et al., *Ni/Al₂O₃ catalysts: effects of the promoters Ce, La and Zr on the methane steam and oxidative reforming reactions*. Catalysis Science & Technology, 2013. **3**(3): p. 635-643.
- [50] Melchor-Hernández, C., A. Gómez-Cortés, and G. Díaz, *Hydrogen production by steam reforming of ethanol over nickel supported on La-modified alumina catalysts prepared by sol–gel*. Fuel, 2013. **107**(0): p. 828-835.
- [51] Ma, F., et al., *Steam Reforming of Ethanol over Zn-Doped LaCoO₃ Perovskite Nanocatalysts*. Chinese Journal of Catalysis, 2011. **32**(6–8): p. 970-977.
- [52] Shim, J., et al., *Preparation and characterization of electrospun LaCoO₃ fibers for oxygen reduction and evolution in rechargeable Zn–air batteries*. Journal of Applied Electrochemistry, 2015. **45**(9): p. 1005-1012.
- [53] Siew, K.W., et al., *CO₂ reforming of glycerol over La-Ni/Al₂O₃ catalyst: A longevity evaluative study*. Journal of Energy Chemistry, 2015. **24**(3): p. 366-373.
- [54] Montini, T., et al., *Renewable H₂ from Glycerol Steam Reforming: Effect of La₂O₃ and CeO₂ Addition to Pt/Al₂O₃ catalysts*. ChemSusChem, 2010. **3**(5): p. 619-628.
- [55] Sun, J., et al., *H₂ from steam reforming of ethanol at low temperature over, and catalysts for fuel-cell application*. International Journal of Hydrogen Energy, 2005. **30**(4): p. 437-445.

Capítulo 5.
**Óxidos de manganeso
estructurados (OME)**

5. Catalizadores de reformado de etanol basados en óxidos de manganeso estructurados (OME) promovidos con Ni y Co.

5.1 Preámbulo.

Recientemente, los materiales basados en óxidos de manganeso estructurados (OME) están siendo objeto de una intensa investigación como catalizadores por su bajo coste, elevada eficiencia y compatibilidad con el medioambiente [1, 2]. Entre ellos, los OME con estructura laminar o microporosa son los que más atención han recibido (Figura 5.1.1), sobre todo por su excelente comportamiento catalítico en diferentes tipos de reacciones, como la epoxidación de estireno o la formación de iminas a partir de alcoholes [3-5].

Entre los OME laminares se ha seleccionado la birnesita como soporte de Ni y Co para la preparación de catalizadores de reformado de etanol. La birnesita es un óxido de manganeso laminar, formado por láminas de octaedros de Mn (MnO_6) que comparten aristas. Entre las láminas se sitúan cationes, normalmente alcalinos o alcalino-térreos, junto a moléculas de agua, para compensar el exceso de carga negativa producido por las láminas octaédricas [6-9]. Su composición se puede representar como $\text{A}_x\text{MnO}_{2\pm y}\cdot z(\text{H}_2\text{O})$, donde A representa el catión interlamilar. El estado de oxidación del manganeso se encuentra entre 3,6 y 3,8. El espaciado típico entre láminas es de 7 Å, pero tras hidratarse puede aumentar hasta 10 Å (buserita). No obstante, también se ha identificado una forma deshidratada que presenta espacios interlaminares algo menores (5,5 Å). Estos compuestos presentan una buena capacidad de intercambio iónico, que en algunas ocasiones puede conllevar una variación del espaciado interlamilar.

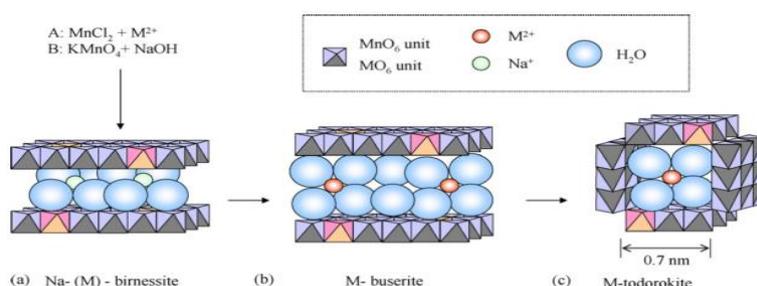


Figura 5.1.1- Estructura de a) Birnesita, b) Buserita y c) Todorokita [10].

Uno de los aspectos importantes de los óxidos de manganeso laminares es su capacidad para formar estructuras microporosas tras un tratamiento térmico adecuado. Las estructuras microporosas más conocidas son la ransdelita (2x1), holandita (2x2), romanechita (2x3) y todorokita (3x3). Dentro de la familia de las holanditas el microporo puede estar ocupado por otros cationes formando así una serie isomorfa: Ba^{2+} (holandita), Pb^{2+} (coronadita), Na^+

(manjiroita) y K^+ (criptomelano) [11], siendo el criptomelano el compuesto más estudiado y conocido. Además de estas familias microporosas (mxn), también se ha descrito la estructura de la espinela de Mn que posee una red tridimensional de poros (1x3) y se han sintetizado compuestos tipo espinelas de Li y Mn cuya fórmula general es $Li_nMn_{2-x}O_4$ ($1 \leq n \leq 1,33$, $0 \leq x \leq 0,33$, $n \geq 1+x$), que presentan estructura tri-dimensional [12-14]. Estos óxidos de manganeso con estructura microporosa pueden ser sintetizados a partir de sistemas laminares tipo birnesita [8, 15-17]. La formación de estos óxidos de manganeso microporosos a partir de materiales laminares se considera que ocurre mediante el colapso de las láminas alrededor de los cationes localizados en el interior de los microporos, siendo las birnesitas materiales adecuados como precursores para la síntesis de óxidos de manganeso que presentan microporos en su estructura. Dependiendo del tamaño, estos cationes pueden actuar como plantillas para generar materiales con distinta geometría y tamaño de poro [8].

Entre los OME microporosos se ha seleccionado la todorokita por su gran tamaño de poro (3x3) y fácil preparación. La todorokita se compone principalmente de MnO_6 octaédricos. Sin embargo, algunos de los iones centrales de los octaedros son iones trivalentes y/o divalentes de manganeso y de un metal exterior. Algunos cationes metálicos no sólo existen en los sitios de los cationes, sino que se incorporan en el marco de sustituciones isomorfas de las partes del esqueleto de MnO_6 octaédrico en las capas de óxidos de manganeso y los poros. La todorokita natural puede incluir algunos cationes inorgánicos, tales como el Ca, Mg y Na, aunque su contenido en cationes depende de su lugar de origen. La forma natural es un óxido de manganeso hidratado con impurezas, el óxido de manganeso tipo todorokita se ha sintetizado hidrotermalmente como material de una sola fase [10].

En los OME es fácil incorporar distintos cationes entre las láminas o en sus canales microporosos, consiguiendo una buena distribución de estos en todo el material. Por esta razón, se han seleccionado estos materiales con el fin de preparar catalizadores de reformado de etanol con Ni y Co bien dispersos. En este capítulo se presentarán los resultados obtenidos en el reformado de etanol empleando partículas metálicas de Ni y Co incorporadas en dos OME diferentes, uno con estructura birnesita y otro con estructura todorokita. La preparación de estos materiales y la incorporación de Ni y Co se llevó a cabo siguiendo la metodología de síntesis descrita en el capítulo Experimental de esta Tesis. Los materiales obtenidos corresponden a los catalizadores que se han nombrado como Ni-BIR, Ni-TOD, Co-BIR y Co-TOD. Todos ellos contienen un 15 % del metal correspondiente y han sido caracterizados y estudiados en el reformado de etanol.

5.2 Caracterización.

5.2.1 Difracción de Rayos X (DRX).

En la Figura 5.2.1 se muestran los DRX de los catalizadores Ni-BIR, Ni-TOD, Co-BIR y Co-TOD tal cual fueron obtenidos en la síntesis. Los picos de difracción que aparecen

corresponden a las fases típicas de la estructura birnesita y todorokita [10], lo que indica que los materiales han sido sintetizados correctamente.

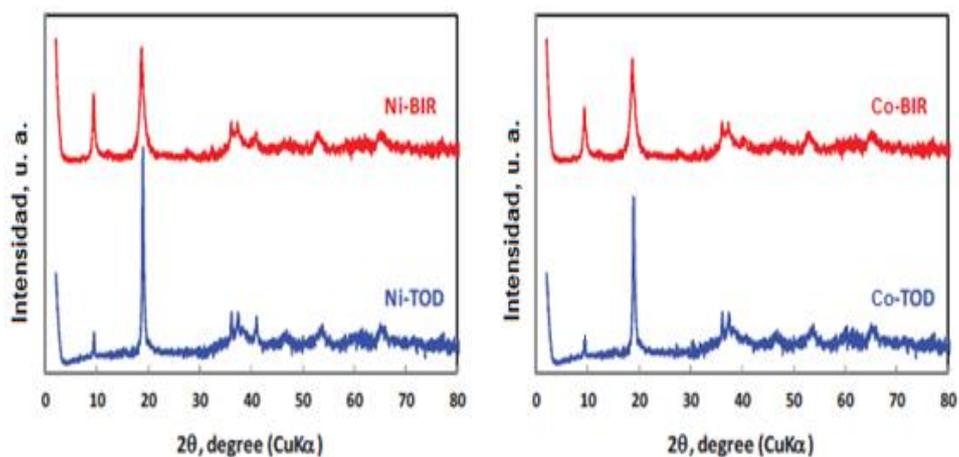


Figura 5.2.1- DRX de los catalizadores.

En la Figura 5.2.2 se muestran los DRX de las muestras calcinadas a 873 K. Como se puede ver, tras la calcinación aparecen las fases cristalinas correspondientes a óxidos de manganeso y compuestos mixtos de Ni y Co con Mn.

En el caso del Ni se detecta la formación de óxidos de Mn, Mn_2O_3 y Mn_3O_4 y la especie mixta $NiMnO_3$. Llama la atención que tras la calcinación no se detecta la formación de NiO , o si se forma su concentración sería tan baja que no llega a detectarse por DRX. Tampoco se detecta la presencia de espinela ($NiMn_2O_4$), ya que esta se formaría a mayores temperaturas de las que aquí se han utilizado en la etapa de calcinación (873 K) [18].

En los OME con Co, tras la calcinación, también aparecen picos de difracción característicos de las fases de óxido de manganeso Mn_3O_4 y las especies mixtas $CoMn_2O_4$ y $CoMnO_3$. A diferencia del Ni, en estas muestras sí que se detecta la presencia de óxidos de Co aislados (Co_3O_4).

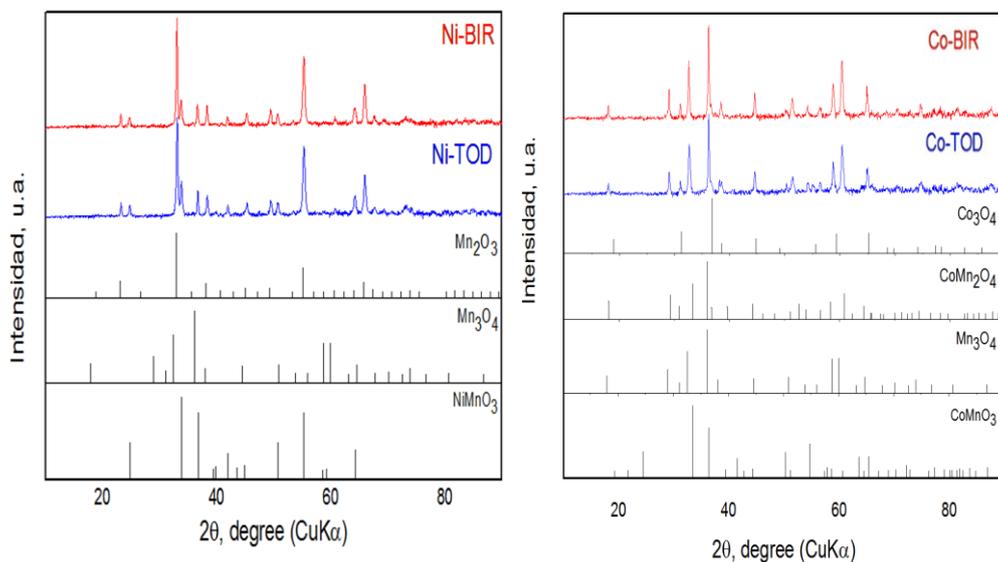


Figura 5.2.2- DRX de los catalizadores calcinados en aire a 873 K.

Las muestras reducidas también han sido estudiadas por DRX, Figura 5.2.3. Como se puede ver, en las muestras reducidas la única especie de Mn presente es el MnO. En cuanto al Ni y Co se puede ver que aparecen los picos correspondientes a las fases metálicas.

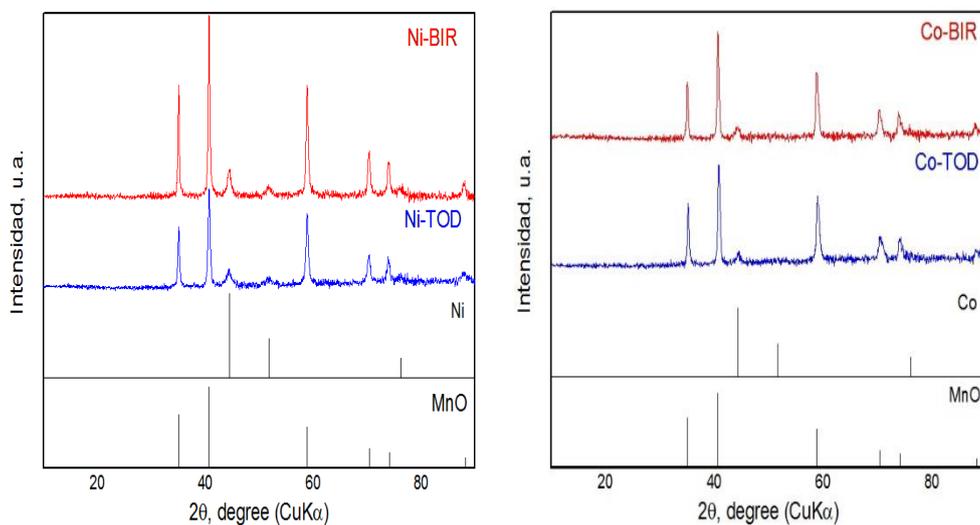


Figura 5.2.3- DRX de los catalizadores reducidos en H₂ a 873 K.

A partir de los DRX de las muestras reducidas, mediante la ecuación de Scherrer [19], se han calculado los tamaños de las partículas metálicas de Ni y Co presentes en cada muestra, Tabla 5.2.1. Como se puede ver, estos tamaños son menores en los catalizadores basados en OME del tipo todorokita. Esta estructura formada por poros de $7 \times 7 \text{ \AA}$, permitiría el alojamiento de los cationes de Ni y Co para estabilizar la estructura, llevando a una mejora de la dispersión del Ni y Co incorporado. Por tanto, este efecto podría estar ayudando en la formación de partículas metálicas de Ni y Co de menor tamaño, como las observadas para esta estructura.

Tabla 5.2.1- Tamaños de partícula metálica de los catalizadores reducidos en H₂ a 873 K.

Catalizador	T. P. metálica (DRX) (nm)
Ni-BIR	15
Ni-TOD	9
Co-BIR	14
Co-TOD	7

5.2.2 Microscopia Electrónica de Barrido (SEM).

En la Figura 5.2.4 se presentan las imágenes de SEM de las muestras sin calcinar. En los materiales tipo birnesita se confirma su estructura laminar. Se puede ver la presencia de cristales de birnesita formados por apilamiento de láminas.

En el caso de los materiales tipo todorokitas se observan topologías diferentes. Mientras el material Ni-TOD está formado por cristales planos claramente segregados, en el material Co-TOD estos cristales planos parecen estar apilados.

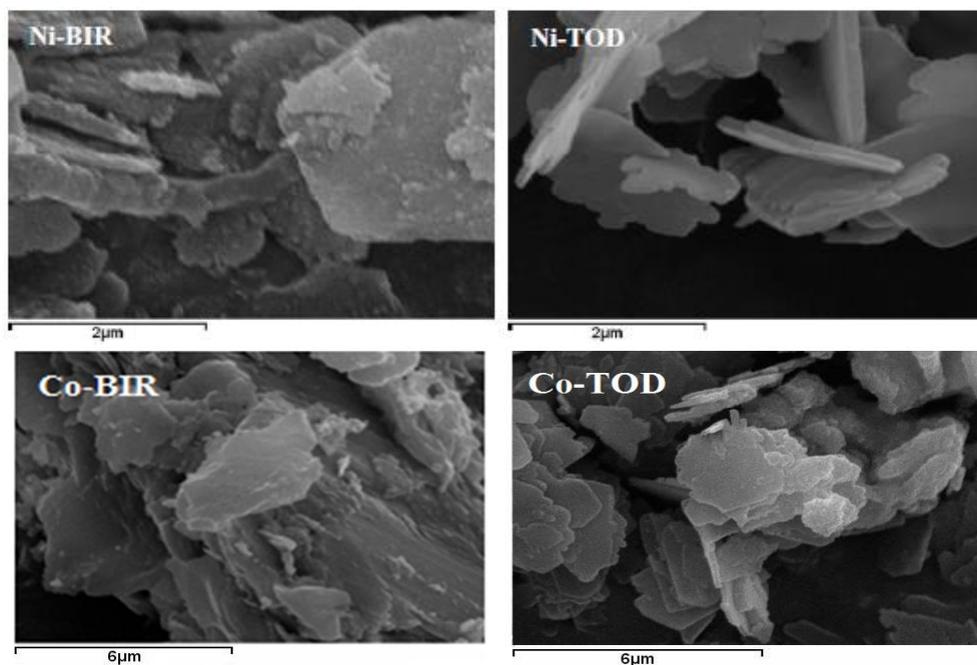


Figura 5.2.4- Imágenes de SEM de los catalizadores.

5.2.3 Propiedades texturales.

En la Tabla 5.2.2 se muestra la cantidad de metal incorporado y el área BET de los materiales calcinados. Como se puede ver, las cantidades de Ni y Co presentes en las muestras Ni-BIR y Co-TOD es ligeramente menor a las incorporadas en las muestras Ni-TOD y Co-BIR.

En cuanto al área específica se puede ver que todas las muestras presentan bajas áreas. Este resultado era de esperar ya que se trata de muestras calcinadas formadas por mezclas de óxidos de Mn, Ni y Co que se saben poseen bajas áreas BET.

Tabla 5.2.2- Contenido de Ni y Co y Área BET de los catalizadores calcinados en aire a 873 K.

Catalizador	Contenido de metal (p %)	Área específica (BET) (m ² /g)
Ni-BIR	13,4	18
Ni-TOD	15,6	16
Co-BIR	16,3	14
Co-TOD	12,5	11

5.2.4 Microscopia Electrónica de Transmisión (TEM).

Las muestras reducidas también han sido estudiadas por TEM con el fin de determinar por observación directa el tamaño de las partículas metálicas de Ni y Co. Como se puede ver en la Figura 5.2.5, los tamaños determinados por TEM se ajustan bastante bien a los determinados por la ecuación de Scherrer. Estos resultados confirman el menor tamaño de las partículas metálicas presentes en los catalizadores basados en TOD.

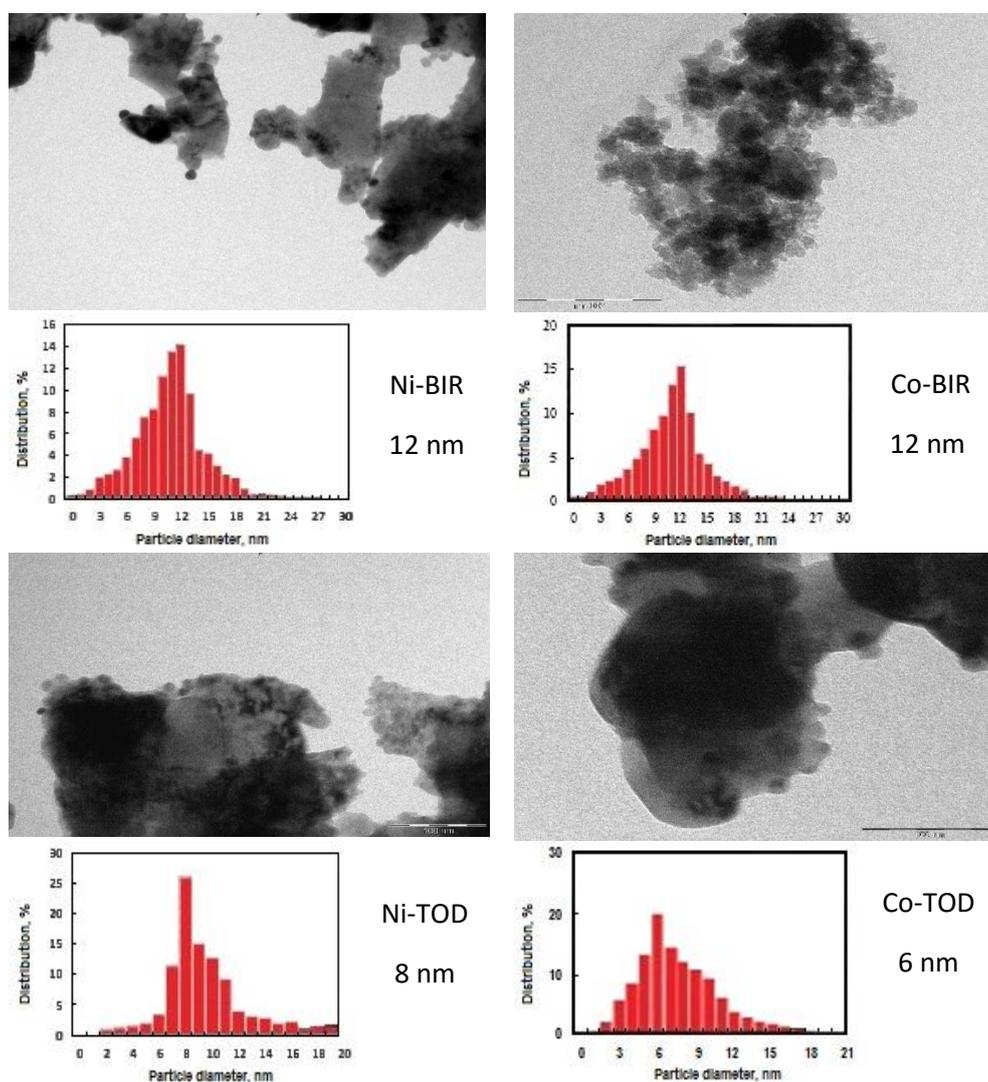


Figura 5.2.5- Imágenes de TEM de los catalizadores reducidos en H_2 a 873 K.

5.2.5 Temperatura Programada de Reducción (TPR).

La reducibilidad de los catalizadores de Ni y Co ha sido estudiada por TPR. En la Figura 5.2.6 se muestran los perfiles de reducción de las muestras estudiadas. Como se puede ver, todos los catalizadores presentan perfiles de reducción similares y no parece que la presencia de Ni o Co tenga una influencia determinante, por lo menos en las cantidades en las que han sido incorporados. Esto se debe a que realmente el perfil de reducción que se obtiene corresponde a las especies oxidadas de Mn que son las mayoritarias y que probablemente solape con el correspondiente al de las especies de Ni y Co, las cuales se encuentran en mucha menor proporción [20]. En los perfiles de reducción se pueden distinguir 4 picos a temperaturas de 498 K, 553 K, 623 K y 725 K. El primer pico correspondería con el consumo de hidrógeno debido a su reacción con el oxígeno estructural cerca de la superficie. El segundo con el proceso de MnO_2 para dar Mn_2O_3 . El tercero con el paso de Mn_2O_3 a Mn_3O_4 . Por último, el cuarto con la reducción de Mn_3O_4 a MnO [20-22]. De manera general se puede ver que los perfiles de los catalizadores de Ni están desplazados a menores temperaturas comparado con los de Co. Este efecto parece estar relacionado con la presencia de espinelas Co-Mn cuya reducción es más complicada [23].

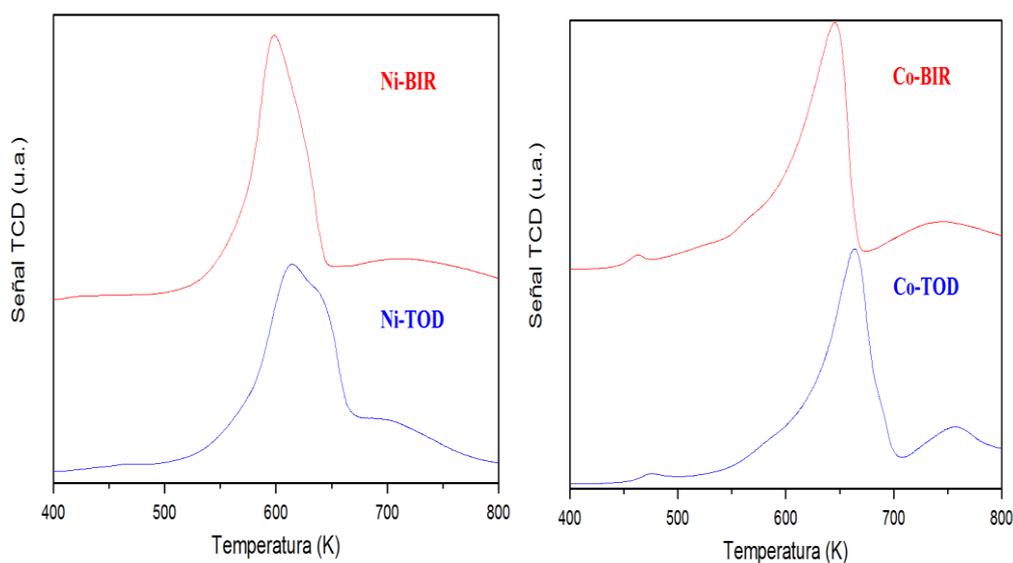


Figura 5.2.6- TPR de los catalizadores.

5.3 Reformado de etanol.

5.3.1 OME con Ni.

En primer lugar, se ha estudiado la actividad de los OME promovidos con Ni. En la Figura 5.3.1 se muestra la conversión de etanol frente a la temperatura de reacción. Como se puede ver, la conversión es completa para todos los catalizadores y en todo el rango de temperaturas estudiadas. Esta alta actividad posiblemente esté relacionada con la elevada carga de Ni y su pequeño tamaño de la partícula metálica. Debido a esta alta actividad no es posible distinguir de manera clara el efecto del tamaño de partícula metálica de Ni sobre la actividad catalítica.

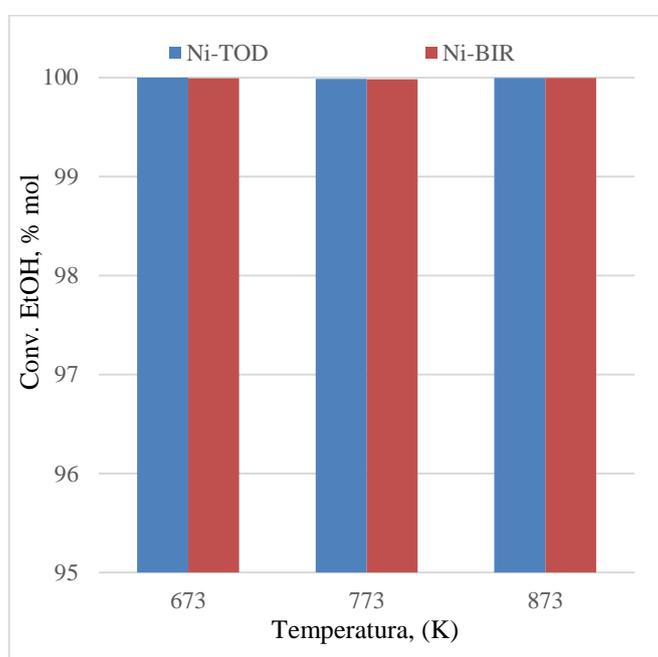


Figura 5.3.1- Conversión de etanol frente a la temperatura de reacción. Condiciones de reacción $H_2O/EtOH=13$, $WHSV=0,76 h^{-1}$ y a presión atmosférica.

En la Tabla 5.3.1 se muestra la distribución de los productos de reacción. Como se puede ver, todos los catalizadores presentan elevadas selectividades a H_2 y bajas producciones de CH_4 y CO , especialmente a altas temperaturas de reacción (773-873 K). Cabe destacar la ausencia de productos de reacción no deseados como C_2H_4 (precursor de coque) y C_2H_4O (indicativo de una baja actividad catalítica). Si se compara la distribución de productos entre BIR y TOD se puede ver que el catalizador basado en TOD presenta una mayor producción de H_2 y bajas cantidades de CH_4 . Estas diferencias son especialmente significativas a 773 K y podrían estar relacionadas con las diferencias existentes en los

tamaños de partículas de Ni metálico observadas por DRX y TEM. Por otro lado, también se debería tener en cuenta las diferencias de carga de Ni que presentan estas muestras (13,4 % y 15,5 %, para Ni-BIR y Ni-TOD, respectivamente). Por consiguiente, tanto el menor tamaño de partícula metálica del Ni presente en la TOD, como su mayor carga metálica podrían estar contribuyendo a la mayor producción de H₂ y menor generación de CH₄. A 673 K la producción de CH₄ es más elevada que a las otras temperaturas estudiadas. Esto se puede explicar teniendo en cuenta la reacción de metanación, la cual esta favorecida a bajas temperaturas por ser exotérmica.

Tabla 5.3.1- Selectividades a distintos productos frente a la temperatura de reacción. Condiciones de reacción H₂O/EtOH=13, WHSV=0,76 h⁻¹ y a presión atmosférica.

	T (K)	Selectividad, % mol					
		CH ₄	CO	CO ₂	H ₂	C ₂ H ₄	C ₂ H ₄ O
Ni-BIR	673	13,8	0,5	21,2	64,4	0,0	0,0
	773	6,9	1,8	20,5	70,8	0,0	0,0
	873	1,4	3,1	19,2	76,4	0,0	0,0
Ni-TOD	673	12,0	0,4	21,4	66,2	0,0	0,0
	773	2,0	1,7	19,7	76,6	0,0	0,0
	873	0,8	3,2	19,3	76,7	0,0	0,0

5.3.2 OME con Co.

En la Figura 5.3.2 se muestra la conversión de etanol frente a la temperatura de reacción para estos catalizadores. Como se puede ver, el catalizador Co-TOD presenta una mayor actividad, especialmente a bajas temperaturas de reacción (673-773 K), a pesar de que su carga metálica es significativamente menor (12,5 % en peso frente a 16,3 % en peso para la BIR). Este resultado podría estar relacionado con el menor tamaño de las partículas de Co presentes en esta muestra.

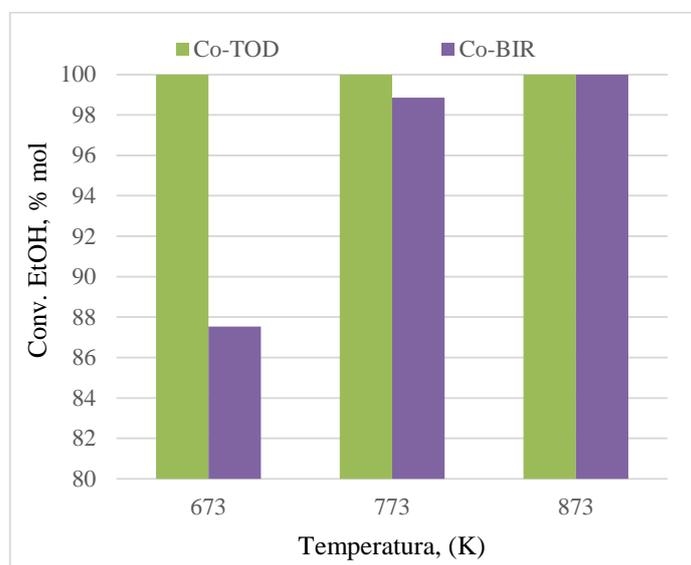


Figura 5.3.2- Conversión de etanol frente a la temperatura de reacción. Condiciones de reacción $H_2O/EtOH=13$, $WHSV=0,76 h^{-1}$ y a presión atmosférica.

En la Tabla 5.3.2 se muestra la distribución de productos de reacción. De nuevo se obtienen elevadas selectividades a H_2 y bajas producciones de CH_4 y CO . En cuanto a la producción de C_2H_4 y C_2H_4O se puede ver que se producen en muy pequeña cantidad y sólo en el catalizador basado en BIR. En estos materiales, donde la TOD posee una menor carga metálica, las diferencias detectadas en el tamaño de las partículas metálicas de Co podrían explicar las diferencias encontradas en la distribución de productos.

Tabla 5.3.2- Selectividades a distintos productos frente a la temperatura de reacción. Condiciones de reacción $H_2O/EtOH=13$, $WHSV=0,76 h^{-1}$ y a presión atmosférica.

	T (K)	Selectividad, % mol					
		CH_4	CO	CO_2	H_2	C_2H_4	C_2H_4O
Co-BIR	673	1,0	0,9	20,3	76,2	0,0	1,6
	773	1,0	2,3	19,5	75,9	0,0	0,9
	873	3,0	8,4	16,4	71,8	0,1	0,2
Co-TOD	673	2,2	0,9	21,2	75,7	0,0	0,0
	773	0,8	1,5	19,0	78,7	0,0	0,0
	873	2,1	3,4	19,5	74,8	0,1	0,0

Si ahora se comparan los resultados obtenidos con cada serie metálica, se puede ver que la muestra Co-TOD, además de exhibir una elevada actividad, presenta la mejor distribución de productos con elevadas selectividades a H₂ y bajas a CO y CH₄. La mayor actividad intrínseca del Co en la reacción de WGS, comparado con el Ni, podría explicar los bajos porcentajes de CO presentes en la serie de Co. Del mismo modo, la mayor actividad WGS estaría limitando la proporción de CO disponible para la generación de CH₄ por metanación.

La cantidad de carbón depositada tras 24 h de reacción se muestra en la Tabla 5.3.3. Como se puede ver, existe una mayor deposición de carbón en las muestras basadas en TOD, especialmente en la muestra Co-TOD.

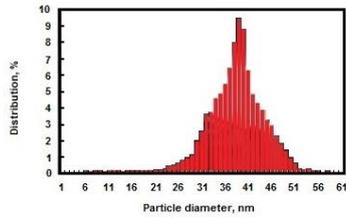
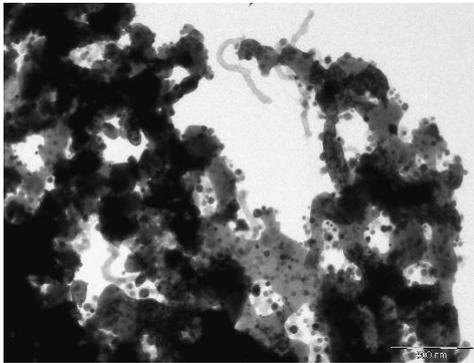
Tabla 5.3.3- Contenido en Carbón después de 24 horas de reacción.

Catalizador	% Carbón (p)
Ni-BIR	9,0
Ni-TOD	21,0
Co-BIR	10,6
Co-TOD	26,2

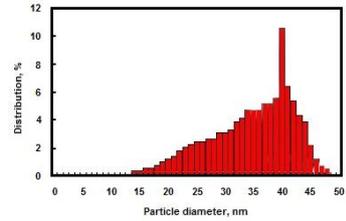
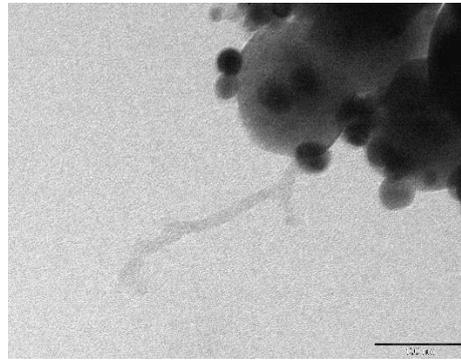
Los catalizadores usados en reacción se estudiaron por TEM. Como se puede ver en la Figura 5.3.3, la mayor parte del carbón formado se encuentra en forma de nanotubos. También se determinó el tamaño de las partículas metálicas de Ni y Co después de reacción, encontrando una clara sinterización de los mismos (ver Tabla 5.3.4). Teniendo en cuenta que la presencia de coque y la sinterización metálica son las principales causas de la desactivación de un catalizador, se podría pensar que estos materiales no deberían presentar una buena estabilidad con el tiempo de reacción.

Tabla 5.3.4- Porcentaje de sinterización de las partículas metálicas después de 24 horas de reacción.

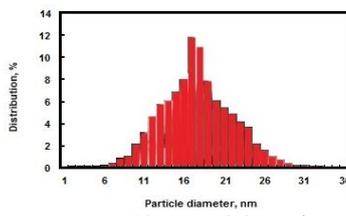
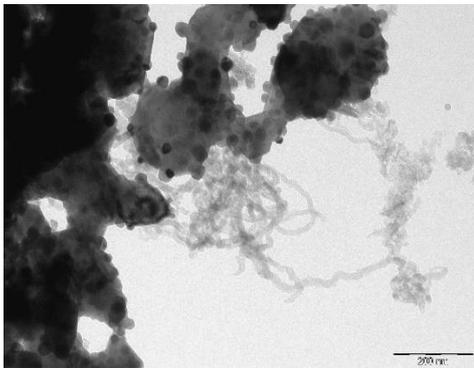
Catalizador	% Sinterización
Ni-BIR	225,0
Ni-TOD	112,5
Co-BIR	233,3
Co-TOD	233,3



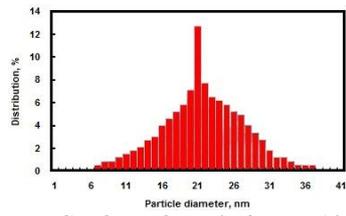
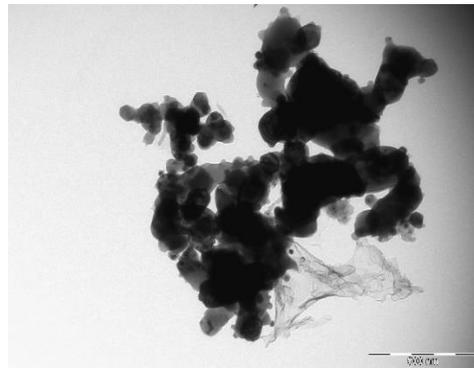
Ni-BIR
39 nm



Co-BIR
40 nm



Ni-TOD
17 nm



Co-TOD
20 nm

Figura 5.3.3- Imágenes de TEM de los catalizadores después de reacción.

5.4 Conclusiones.

Las principales conclusiones del presente capítulo se enumeran a continuación:

1. Se han preparado catalizadores basados en OME promovidos con Ni y Co con tamaños de partícula metálica entre 6 y 12 nm, siendo los materiales basados en TOD los que presentaron los menores tamaños.
2. En los estudios por TPR el perfil de reducción del soporte no permite distinguir la temperatura a la que reducen las especies de Ni y Co. No obstante, la reducción del Ni y Co se da a temperaturas relativamente bajas comparadas con otros soportes, lo que explicaría los pequeños tamaños de partícula metálica de Ni y Co detectados en estas muestras.
3. Los catalizadores estudiados muestran una elevada actividad y selectividad a H₂, con bajas producciones de CO y CH₄. Destacan los resultados del Co-TOD, ya que además de elevada actividad y selectividad a H₂, presenta las selectividades más bajas a CO, CH₄ y subproductos. Por lo tanto, este catalizador sería uno de los posibles candidatos para estudios posteriores de estabilidad frente a residuos vitivinícolas y de conformado para su escalado industrial.
4. El problema fundamental que presentan estos catalizadores está relacionado, además de con la generación de carbón, con la elevada sinterización que los centros metálicos sufren durante la reacción.

Bibliografía:

- [1] Malinger, K.A., et al., *Microwave frequency effects on synthesis of cryptomelane-type manganese oxide and catalytic activity of cryptomelane precursor*. Journal of Catalysis, 2006. **239**(2): p. 290-298.
- [2] Suib, S.L., *Structure, porosity, and redox in porous manganese oxide octahedral layer and molecular sieve materials*. Journal of Materials Chemistry, 2008. **18**(14): p. 1623-1631.
- [3] Ghosh, R., et al., *Role of Manganese Oxide Octahedral Molecular Sieves in Styrene Epoxidation*. The Journal of Physical Chemistry B, 2006. **110**(14): p. 7592-7599.
- [4] Sithambaram, S., et al., *Manganese octahedral molecular sieves catalyzed tandem process for synthesis of quinoxalines*. Green Chemistry, 2008. **10**(10): p. 1029-1032.

- [5] Sithambaram, S., et al., *Tandem catalysis: Direct catalytic synthesis of imines from alcohols using manganese octahedral molecular sieves*. Journal of Catalysis, 2008. **253**(2): p. 269-277.
- [6] Ching, S., et al., *Sol-Gel Route to the Tunneled Manganese Oxide Cryptomelane*. Chemistry of Materials, 1997. **9**(3): p. 750-754.
- [7] Ching, S., et al., *Sol-Gel Synthesis of Layered Birnessite-Type Manganese Oxides*. Inorganic Chemistry, 1997. **36**(5): p. 883-890.
- [8] Feng, Q., K. Yanagisawa, and N. Yamasaki, *Transformation of manganese oxides from layered structures to tunnel structures*. Chemical Communications, 1996(14): p. 1607-1608.
- [9] Feng, Q., et al., *Hydrothermal Synthesis of Lithium and Sodium Manganese Oxides and Their Metal Ion Extraction/Insertion Reactions*. Chemistry of Materials, 1995. **7**(6): p. 1226-1232.
- [10] Onda, A., et al., *Synthesis of manganese oxide octahedral molecular sieves containing cobalt, nickel, or magnesium, and the catalytic properties for hydration of acrylonitrile*. Applied Catalysis A: General, 2007. **321**(1): p. 71-78.
- [11] Randall, S.R., D.M. Sherman, and K.V. Ragnarsdottir, *An extended X-ray absorption fine structure spectroscopy investigation of cadmium sorption on cryptomelane (KMn₈O₁₆)*. Chemical Geology, 1998. **151**(1-4): p. 95-106.
- [12] Akimoto, J., et al., *Single Crystal X-ray Diffraction Study of the Spinel-type LiMn₂O₄*. Chemistry of Materials, 2000. **12**(11): p. 3246-3248.
- [13] Yang, X., et al., *Synthesis of Li_{1.33}Mn_{1.67}O₄ spinels with different morphologies and their ion adsorptivities after delithiation*. Journal of Materials Chemistry, 2000. **10**(8): p. 1903-1909.
- [14] Berg, H., et al., *Electronic structure and stability of Li_{1+x}Mn_{2-x}O₄ spinels*. Journal of Materials Chemistry, 2000. **10**(6): p. 1437-1441.
- [15] Chen, C.C., D.C. Golden, and J.B. Dixon, *Transformation of synthetic birnessite to cryptomelane; an electron microscopic study*. Clays and Clay Minerals, 1986. **34**(5): p. 565-571.
- [16] DeGuzman, R.N., et al., *Synthesis and Characterization of Octahedral Molecular Sieves (OMS-2) Having the Hollandite Structure*. Chemistry of Materials, 1994. **6**(6): p. 815-821.
- [17] Golden, D.C., J.B. Dixon, and C.C. Chen, *Ion exchange, thermal transformations, and oxidizing properties of birnessite*. Clays and Clay Minerals, 1986. **34**(5): p. 511-520.

- [18] Xu, Y., et al., *Hydrothermal Intercalation Reaction of Nickel Hydroxide into Layered Manganese Oxides*. Chemistry of Materials, 2002. **14**(2): p. 697-703.
- [19] Cullity, B.D., *Elements of X-ray Diffraction*, Addison–Wesley, London. 1878.
- [20] Hernández, W.Y., et al., *Modified cryptomelane-type manganese dioxide nanomaterials for preferential oxidation of CO in the presence of hydrogen*. Catalysis Today, 2010. **157**(1–4): p. 160-165.
- [21] Sun, H., et al., *Catalytic oxidation of toluene over manganese oxide octahedral molecular sieves (OMS-2) synthesized by different methods*. Chemical Engineering Journal, 2011. **178**: p. 191-196.
- [22] Ye, Q., et al., *A comparative investigation on catalytic oxidation of CO, benzene, and toluene over birnessites derived from different routes*. Applied Surface Science, 2014. **317**: p. 892-901.
- [23] Hosseini, S.A., et al., *Chemical-physical properties of spinel CoMn₂O₄ nano-powders and catalytic activity in the 2-propanol and toluene combustion: Effect of the preparation method*. Journal of Environmental Science and Health, Part A, 2011. **46**(3): p. 291-297.

Capítulo 6.
Sepiolita natural

6. Catalizadores de reformado de etanol basados en sepiolita natural promovida con Co y Ni.

6.1 Preámbulo.

La sepiolita natural tiene una elevada área específica y es un material con propiedades básicas [1], razones por las que se ha elegido como soporte de Ni y Co para preparar los catalizadores de reformado de etanol que se estudian en este capítulo de la Tesis.

La sepiolita es un silicato magnésico hidratado que mineralógicamente pertenece al grupo de los filosilicatos y cuya fórmula general es $\text{Si}_{12}\text{Mg}_8\text{O}_{30}(\text{OH})_4(\text{H}_2\text{O})_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ [2]. Estructuralmente, es un filosilicato del tipo 2:1 con una capa de octaedros de magnesio entre dos capas de tetraedros de silicio. Posee una estructura longitudinal en vez de laminar (ver Figura 6.1.1). 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 de $3,6 \times 10,6 \text{ \AA}$ que confieren a la sepiolita su característica estructura capilar con una elevada superficie específica ($>300 \text{ m}^2/\text{g}$).

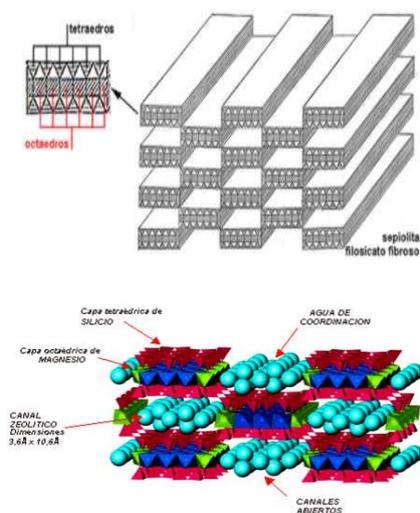


Figura 6.1.1- Estructura de la sepiolita.

En la superficie externa la sepiolita presenta una alta densidad de grupos silanoles ($-\text{SiOH}$) que se originan por la rotura de los enlaces Si-O-Si . Estos grupos silanoles están situados a intervalos de unos 5 \AA a lo largo del eje de la partícula fibrosa, con una densidad de $2,2 \text{ grupos}/100 \text{ \AA}^2$, lo que confiere propiedades hidrofílicas a su superficie.

La sepiolita se obtiene mediante explotación minera siendo España el principal productor a nivel mundial. El principal depósito de sepiolita se encuentra en Madrid, pero también existen yacimientos en Zaragoza y Toledo. TOLSA GROUP es la empresa que gestiona la mayor parte de la producción que anualmente ronda los 0,8 Mt. Además, cuenta con reservas naturales a lo largo de Europa, África y Sudamérica.

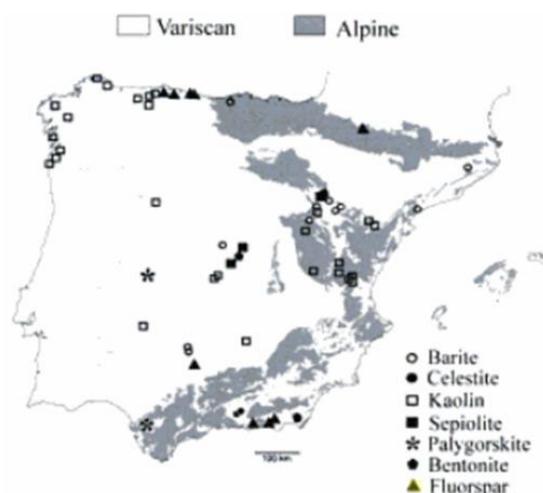


Figura 6.1.2- Yacimientos de minerales en España [3].

Diferentes estudios recogidos en bibliografía muestran el empleo de la sepiolita como soporte de catalizadores en distintas reacciones como la desoxigenación de combustibles, transesterificación de aceite para biodiesel y N-formilación de anilinas con ácido fórmico [1, 4, 5]. También se ha utilizado en reacciones de reformado de compuestos derivados de la biomasa con Ni y Ni-Mo [6, 7].

La sepiolita natural utilizada en esta Tesis ha sido suministrada por la empresa Tolsa Group. Concretamente, se trata de la sepiolita Pangel S9. Se han seguido dos métodos diferentes para la incorporación de los centros activos de Ni y Co con el fin de conocer su influencia sobre el reformado de etanol. Más detalles sobre estos métodos se recogen en la parte Experimental de esta Tesis.

Los materiales estudiados en esta Tesis contienen un 15 % en peso de Ni o Co y han sido nombradas como sigue: Ni-Sep, Ni/Sep, Co-Sep y Co/Sep. El método de precipitación se representa con (-) y el de impregnación húmeda a volumen de poro con (/).

A continuación, se muestran los resultados más relevantes obtenidos en la caracterización físico-química de estos materiales y en los estudios catalíticos.

6.2 Caracterización:

6.2.1 DRX, TEM y área BET de la sepiolita natural.

En la Figura 6.2.1 se muestra el DRX de la sepiolita natural, así como una imagen TEM, donde se puede ver la morfología fibrosa de la sepiolita. El área específica de este material también se ha determinado, siendo de $157 \text{ m}^2/\text{g}$.

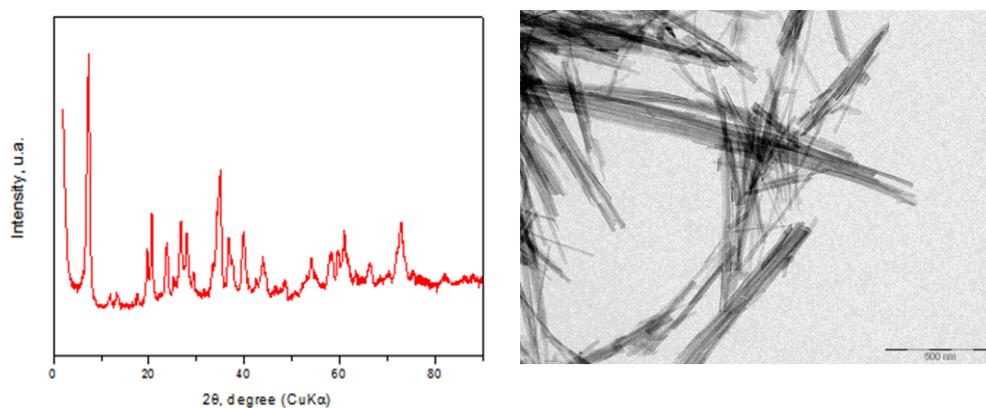


Figura 6.2.1- DRX e imagen TEM de la sepiolita natural.

6.2.2 DRX de los catalizadores basados en sepiolita natural promovida con Ni y Co.

Una vez incorporados el Ni y Co se llevó a cabo la calcinación de las muestras a 873 K. En la Figura 6.2.2 se muestran los DRX de las muestras calcinadas. Como se puede ver, la estructura sepiolita se pierde parcialmente tras la calcinación apareciendo picos de difracción correspondientes a fases cristalinas de óxidos de Ni y óxidos de Co. Además, en el caso de la serie de Ni aparece otra fase resultado de la combinación del Ni con el Si del soporte, Ni_2SiO_4 .

En la serie de Co aparecen picos de difracción correspondientes a óxidos de Co (Co_3O_4 y CoO) y compuestos formados por la interacción del Co con el Mg y Si del soporte (Co_2MgO_4 y Co_2SiO_4).

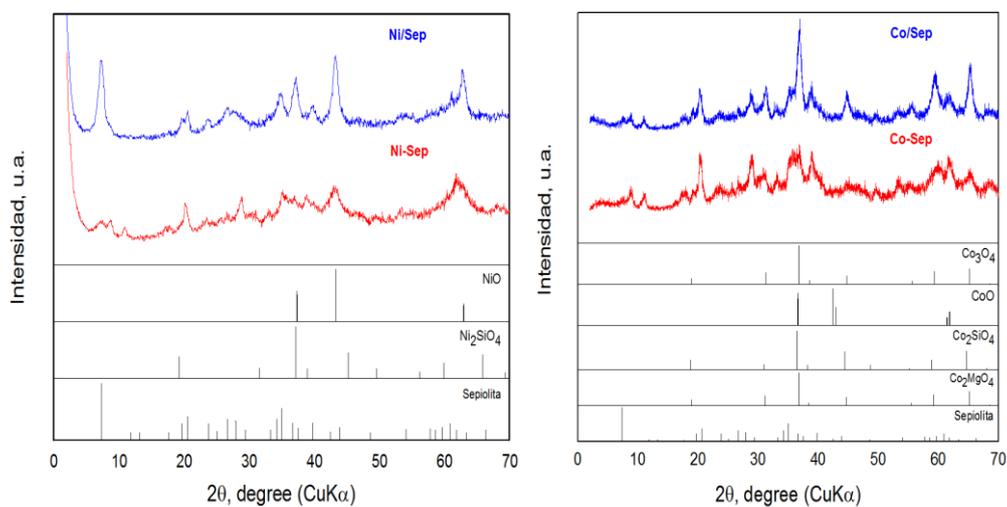


Figura 6.2.2- DRX de los catalizadores calcinados en aire a 873 K.

Como se puede ver en la Figura 6.2.3 donde se muestran los DRX de las muestras reducidas a 873 K, los picos de difracción correspondientes a las fases oxidadas de Ni y Co desaparecen, apareciendo aquellos correspondientes a las fases metálicas.

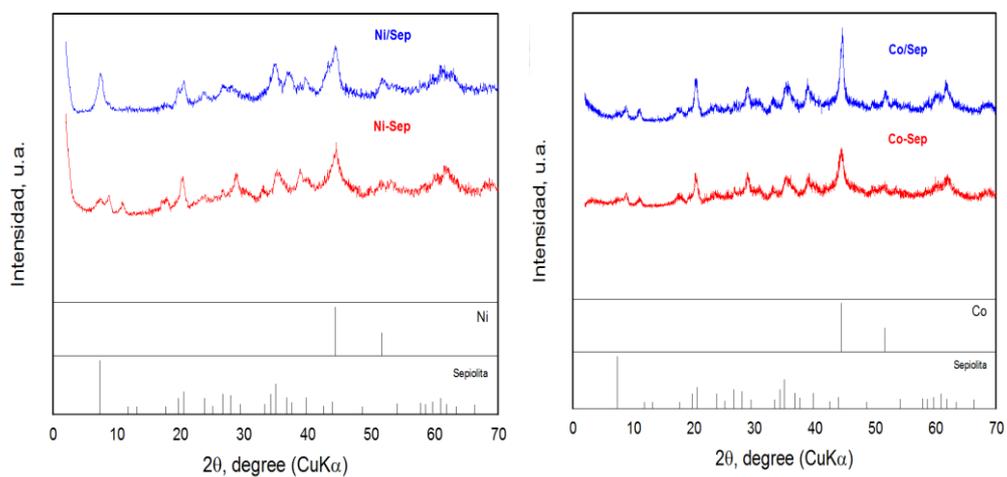


Figura 6.2.3- DRX de los catalizadores reducidos en H_2 a 873 K.

Mediante la ecuación de Scherrer [8], se han calculado los tamaños de partícula metálica de Ni y Co los cuales se muestran en la Tabla 6.2.1. Como se puede ver, los menores tamaños de partícula metálica tanto para el Ni como para el Co se obtienen con el método de precipitación.

Tabla 6.2.1- Tamaño de las partículas metálicas de los catalizadores reducidos en H₂ a 873 K.

Catalizador	T. P. metálica (DRX) (nm)
Ni-Sep	5
Ni/Sep	15
Co-Sep	8
Co/Sep	12

6.2.3 Propiedades texturales.

En la Tabla 6.2.2 se muestran las propiedades texturales de los catalizadores. Como se puede ver, tras la incorporación de los metales y la calcinación a 873 K, se produce una clara disminución del área BET en la mayoría de casos. Esta pérdida de área se puede explicar teniendo en cuenta que el Ni y Co en las muestras calcinadas están presentes en las formas de NiO y Co₃O₄, respectivamente, y estas fases no contribuyen al área específica. La disminución del área BET también podría estar relacionada con la disminución del volumen de microporo que se detecta tras la incorporación del Ni y Co y que podría deberse a un bloqueo de dichos microporos por parte de las partículas de óxido de Ni y Co que se han formado. Este bloqueo correspondería con los canales longitudinales que presenta la sepiolita.

Tabla 6.2.2- Propiedades texturales de los catalizadores calcinados en aire a 873 K y el soporte.

Catalizador	Contenido de metal (p %)	Área específica (BET) (m ² /g)	V. Microporo (cm ³ /g)
Sep	-	157	0,014
Ni-Sep	14,8	134	0,002
Ni/Sep	14,4	104	0,004
Co-Sep	15,0	112	0,003
Co/Sep	14,7	115	0,006

6.2.4 TEM de las muestras reducidas.

Los tamaños de partícula metálica en cada muestra también han sido estudiados por TEM. Como se puede ver en la Figura 6.2.4, los resultados son similares a los determinados por DRX. Por lo tanto, se llega a la misma conclusión de que el método de precipitación

permite preparar catalizadores basados en sepiolita natural con partículas metálicas de Ni y Co de menor tamaño. Es posible que el método de precipitación ayude a las especies de Ni y Co a encontrar posiciones en el soporte de sepiolita más favorables de cara a su estabilización durante las etapas de calcinación y reducción [7]. Por el contrario, las posiciones ocupadas por las especies de Ni y Co en la muestra preparada por impregnación húmeda a volumen de poro parecen no tener este efecto, lo que llevaría a una mayor sinterización y por tanto a partículas de mayor tamaño como las observadas.

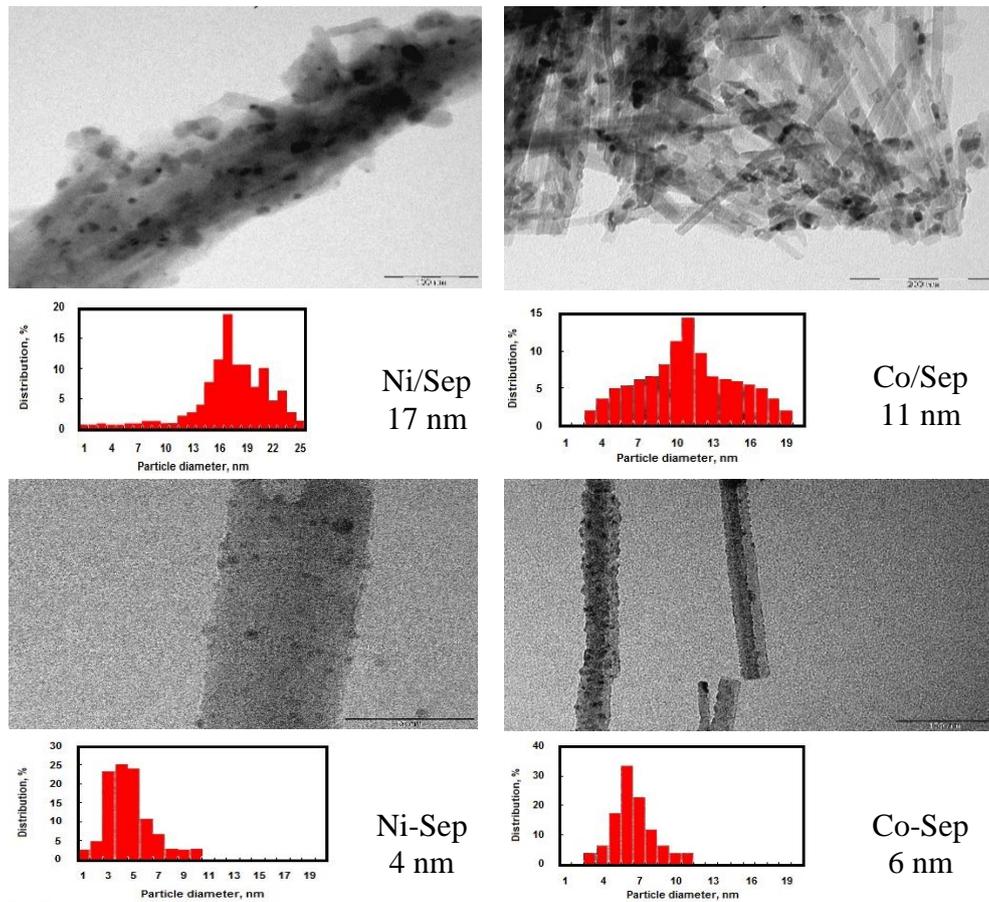


Figura 6.2.4- Imágenes de TEM de los catalizadores reducidos en H₂ a 873 K.

6.2.5 Temperatura Programada de Reducción (TPR).

Los perfiles de reducción de los catalizadores estudiados en este apartado se muestran en la Figura 6.2.5. Como se puede ver, las muestras con Ni presentan perfiles de reducción bastante diferentes. Concretamente, la muestra preparada por impregnación (Ni/Sep) presenta un perfil de reducción bastante heterogéneo, como ocurre con su correspondiente perfil de distribución de frecuencias de tamaños de partículas metálicas de Ni observado por TEM (Figura 6.2.4). Se distinguen cuatro picos principales de reducción a 643 K, 783 K, 893 K y 1043 K. La aparición de dichos picos podría estar relacionada con la reducción de diferentes especies de níquel que estarían interaccionando con los diferentes componentes del soporte. Específicamente, el pico a 643 K se relacionaría con la reducción de NiO [9-12], el de 783 K con la reducción de especies de NiO interaccionando con SiO₂ [13-15], el de 893 K con la reducción de NiO en interacción con MgO superficial [16] y el de 1043 K sería debido a la reducción de NiO en interacción con MgO en red [16].

En el caso de la muestra preparada por impregnación húmeda a volumen de poro, se puede ver que el perfil de reducción es más homogéneo, con tres picos principales situados a 643 K, 893 K y 1043 K. Estos picos se corresponderían con la reducción de NiO [9-12], con la reducción de NiO en interacción con MgO en superficie y con la reducción del NiO en interacción con MgO en red [16]. Para esta muestra también se puede ver que su perfil de reducción correlaciona bastante bien con el perfil de distribución de frecuencias de tamaños de partículas metálicas de Ni observado por TEM.

En el caso de los catalizadores de Co, se pueden ver dos picos principales de reducción a 550 K y 650 K. Dichos picos están relacionados con el proceso de reducción del Co₃O₄ que inicialmente se reduce a CoO y después a Co⁰ [17-20]. En ambas muestras, independientemente del método de incorporación del Co, existe un consumo de hidrógeno adicional entre 800 K y 1100 K. Este consumo podría estar relacionado con la reducción de especies de Co, como el Co₂MgO₄ y Co₂SiO₄ que reducen a mayores temperaturas [21, 22]. Teniendo en cuenta la magnitud del pico de reducción correspondiente a estas especies de Co, que ya fueron detectadas por DRX, parecería que su concentración debería ser mayor en la muestra preparada por precipitación. Este resultado parece indicar que dicho método permite obtener, tras la calcinación, especies de Co más difíciles de reducir.

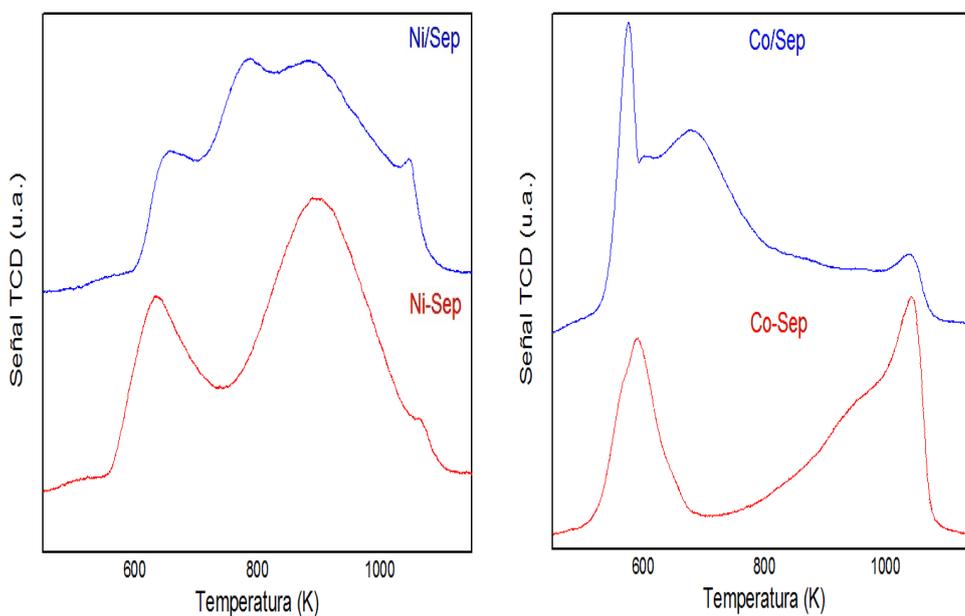


Figura 6.2.5- TPR de los catalizadores.

La reducibilidad de las muestras a 873 K se muestra en la Tabla 6.2.3. Como se puede ver, la mayor reducibilidad corresponde a los catalizadores que han sido preparados por impregnación húmeda a volumen de poro, los cuales presentan tamaños de partícula metálica mayores.

Tabla 6.2.3- Reducibilidad de los catalizadores a 873 K.

Catalizador	% Reducibilidad a 873 K
Ni-Sep	54,5
Ni/Sep	57,0
Co-Sep	48,5
Co/Sep	76,6

6.3 Reformado de etanol.

6.3.1 Sepiolita promovida con Ni.

En la Figura 6.3.1 se muestra la conversión de etanol frente a la temperatura de reacción de los catalizadores basados en sepiolita natural promovida con Ni. Como se puede ver, la conversión sólo es completa en el catalizador preparado por precipitación. En el caso del

catalizador Ni/Sep solo a temperaturas medias-altas (773 y 873 K) se consigue la conversión completa del etanol. Los dos catalizadores tienen la misma cantidad de Ni incorporada, pero el Ni-Sep es más activo. Este hecho se puede explicar teniendo en cuenta los menores tamaños de las partículas metálicas de Ni presentes en esta muestra (Ni-Sep 4 nm, Ni/Sep 17 nm).

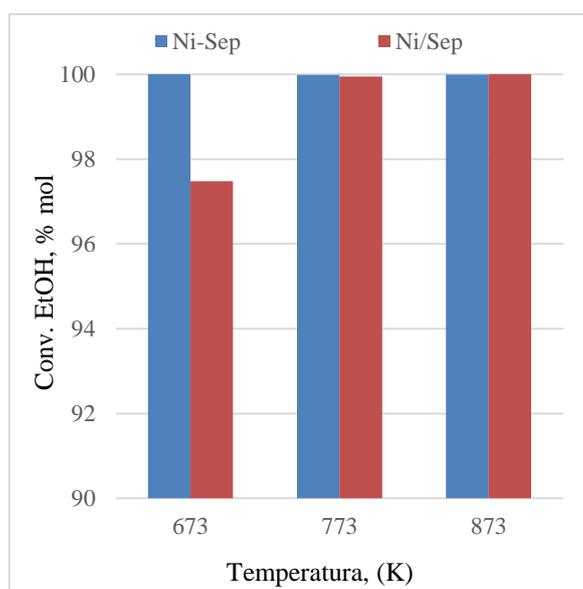


Figura 6.3.1- Conversión de etanol frente a la temperatura de reacción. Condiciones de reacción $H_2O/EtOH=13$, $WHSV=0,76 h^{-1}$ y a presión atmosférica.

La distribución de productos de reacción se muestra en la Tabla 6.3.1. Como se puede ver, el catalizador preparado por precipitación presenta selectividades a H_2 ligeramente mayores. En cuanto a productos no deseados como CO, CH_4 y C_2H_4O también son producidos en menor extensión por este catalizador, especialmente a altas temperaturas.

Tabla 6.3.1- Selectividades a distintos productos frente a la temperatura de reacción. Condiciones de reacción $H_2O/EtOH=13$, $WHSV=0,76 h^{-1}$ y a presión atmosférica.

	T (K)	Selectividad, % mol					
		CH ₄	CO	CO ₂	H ₂	C ₂ H ₄	C ₂ H ₄ O
Ni-Sep	673	12,8	0,2	21,4	65,6	0,0	0,0
	773	3,0	1,6	20,1	75,3	0,0	0,0
	873	0,2	3,8	18,9	77,1	0,0	0,0
Ni/Sep	673	15,3	2,1	19,7	62,8	0,0	0,2
	773	1,5	2,5	21,3	74,7	0,0	0,0
	873	1,1	4,7	18,3	75,9	0,0	0,0

6.3.2 Sepiolita promovida con Co.

En la Figura 6.3.2 se muestra la conversión de etanol frente a la temperatura de reacción de los catalizadores basados en sepiolita natural de Co. La alta actividad que exhiben estos catalizadores no permite establecer diferencias que se puedan relacionar con las diferencias encontradas en los tamaños de las partículas metálicas de Co.

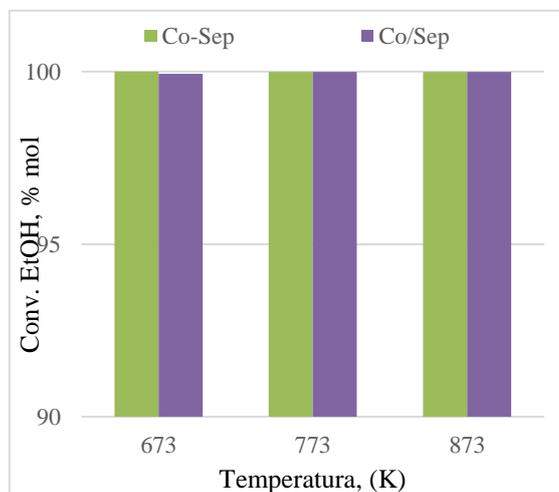


Figura 6.3.2- Conversión de etanol frente a la temperatura de reacción. Condiciones de reacción $H_2O/EtOH=13$, $WHSV=0,76 h^{-1}$ y a presión atmosférica.

En cuanto a la distribución de productos en la Tabla 6.3.2 se puede ver que ambos catalizadores presentan selectividades a H₂ similares. En cuanto a productos no deseados como CO y CH₄ se puede ver que producen cantidades bajas.

Tabla 6.3.2- Selectividades a distintos productos frente a la temperatura de reacción. Condiciones de reacción H₂O/EtOH=13, WHSV=0,76 h⁻¹ y a presión atmosférica.

	T (K)	Selectividad, % mol					
		CH ₄	CO	CO ₂	H ₂	C ₂ H ₄	C ₂ H ₄ O
Co-Sep	673	4,5	0,7	21,5	73,2	0,0	0,0
	773	3,1	2,3	20,7	73,9	0,0	0,0
	873	2,9	4,9	19,2	72,9	0,0	0,0
Co/Sep	673	3,8	3,5	19,1	73,2	0,0	0,2
	773	3,7	2,9	20,3	73,2	0,0	0,0
	873	3,5	3,7	19,2	73,7	0,0	0,0

Si se comparan ambas series de catalizadores se puede ver que la presencia de Ni da lugar a mayores producciones de H₂ a altas temperaturas, mientras que la presencia de Co produce menos CH₄ a bajas temperaturas. Este resultado se puede explicar teniendo en cuenta que el Ni es un metal muy activo en la reacción de metanación, mientras que el Co es más activo en la reacción de WGS [23].

La deposición de carbón tras 24 h de reacción se muestra en la Tabla 6.3.3. Como se puede ver la deposición de carbón varía entre un 16 y un 46 %, siendo el catalizador Ni/Sep el que presenta la mayor deposición de coque.

Tabla 6.3.3- Contenido en Carbón después de 24 horas de reacción.

Catalizador	% Carbón (p)
Ni/Sep	46,3
Ni-Sep	17,4
Co/Sep	16,6
Co-Sep	20,7

En la Figura 6.3.3 se muestran las imágenes TEM de los catalizadores después de reacción. En las imágenes se puede ver que la mayor parte del carbón formado se encuentra en forma de nanotubos. Además, se determinó el tamaño de las partículas metálicas de Ni y Co después de reacción encontrando que existe una clara sinterización en todas las muestras. En la Tabla 6.3.4 se muestran los porcentajes de sinterización para cada catalizador. Como se puede observar, las muestras preparadas por precipitación presentan una mayor sinterización. Por lo tanto, este efecto, junto a la deposición de coque, estaría contribuyendo a la desactivación del catalizador. No obstante, la formación de nanotubos, como ya se ha explicado en capítulos anteriores, llevaría a que las partículas metálicas no quedasen recubiertas por carbón, como si puede ocurrir con la formación de carbón amorfo. Por lo tanto, la desactivación será menos evidente. En cuanto a la sinterización de las partículas metálicas de Ni y Co, aunque se da en mayor extensión en la muestra preparada por precipitación, el tamaño final sigue siendo mucho menor que el de las partículas metálicas presentes en las muestras preparadas por impregnación. Por lo tanto, se podría esperar que las muestras preparadas por precipitación sufrieran una menor desactivación debida a procesos de sinterización.

Tabla 6.3.4- Porcentaje de sinterización de las partículas metálicas después de 24 horas de reacción.

Catalizador	% Sinterización
Ni/Sep	35,3
Ni-Sep	100
Co/Sep	58,3
Co-Sep	100

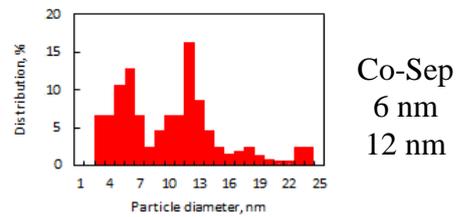
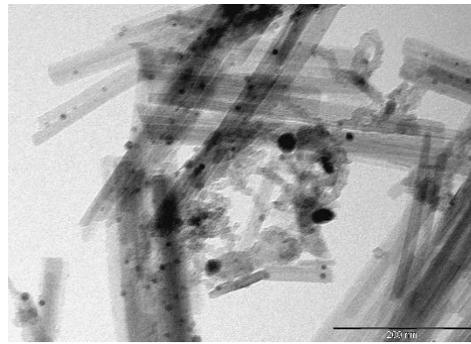
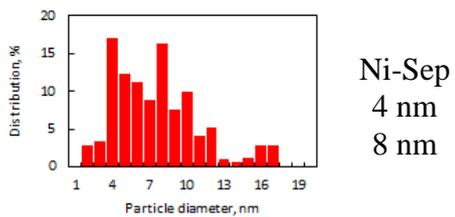
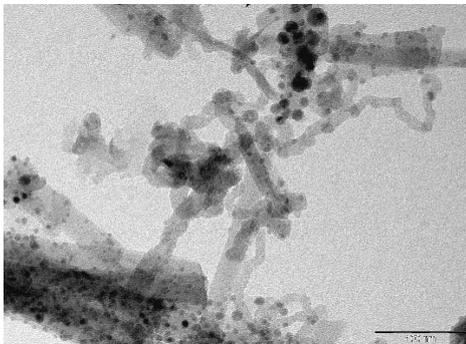
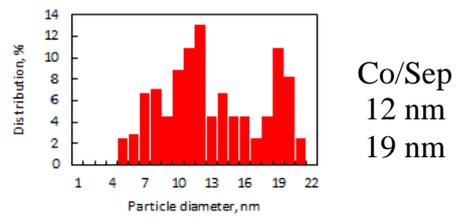
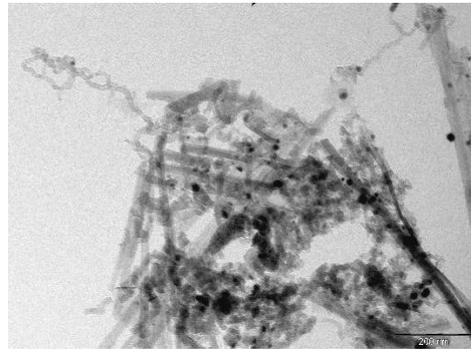
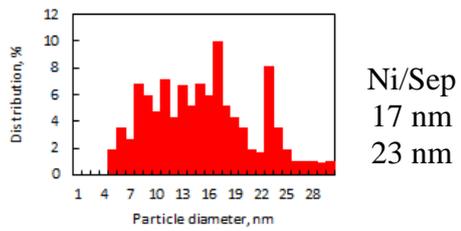
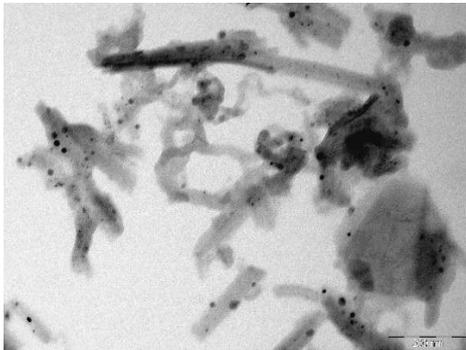


Figura 6.3.3- Imágenes de TEM de los catalizadores después del reformado con vapor de etanol.

6.4 Conclusiones.

Las principales conclusiones del presente capítulo se enumeran a continuación:

1. Se han preparado catalizadores basados en sepiolita natural promovidos con Ni y Co mediante el método de impregnación húmeda a volumen de poro y precipitación. Los resultados obtenidos muestran que el método de precipitación permite preparar catalizadores con tamaños de partícula metálica de Ni y Co significativamente más pequeños.
2. Los catalizadores estudiados presentan alta actividad, selectividad a H₂ y baja selectividad a productos no deseados tales como CO, CH₄, C₂H₄ y C₂H₄O. Destacan los resultados del Co-Sep que produce elevadas cantidades de H₂ y bajas concentraciones de productos no deseados como CO, CH₄, C₂H₄ y C₂H₄O. Por lo tanto, este catalizador sería uno de los seleccionados como un posible candidato para estudios posteriores de estabilidad frente a residuos vitivinícolas y de conformado para su escalado a nivel industrial.
3. En estos materiales no se ha detectado desactivación durante el tiempo de reacción estudiado. No obstante, se ha comprobado que existe una elevada deposición de coque y sinterización. Probablemente, al ser la formación de carbón en forma de nanotubos, se podría explicar que no se haya detectado desactivación. En cuanto a la sinterización, aunque se ha visto que es elevada, las partículas metálicas después de reacción aún tienen un tamaño menor comparado con el resto de los catalizadores estudiados en esta Tesis, lo que explicaría que se mantenga la actividad en el tiempo de reacción estudiado.

Bibliografía:

- [1] Gómez, J.M., M.D. Romero, and V. Callejo, *Heterogeneous basic catalysis for upgrading of biofuels*. Catalysis Today, 2013. **218–219(0)**: p. 143-147.
- [2] Garcia Romero, E. and M. Suárez Barrios, *Sobre la Composición Química de Sepiolita y Palygorskita*. Sociedad española de mineralogía, 2008. **9**: p. 111-112.
- [3] Gibbons, W. and T. Moreno, *The Geology of Spain*. 2002, Geological Society of London.
- [4] Degirmenbasi, N., N. Boz, and D.M. Kalyon, *Biofuel production via transesterification using sepiolite-supported alkaline catalysts*. Applied Catalysis B: Environmental, 2014. **150–151(0)**: p. 147-156.

- [5] Eren, B., R. Aydin, and E. Eren, *Catalysis and reaction mechanisms of N-formylation of amines using Fe(III)-exchanged sepiolite*. Chemical Papers, 2014. **68**(5): p. 584-590.
- [6] Liu, S., et al., *Catalytic steam reforming of bio-oil aqueous fraction for hydrogen production over Ni–Mo supported on modified sepiolite catalysts*. International Journal of Hydrogen Energy, 2013. **38**(10): p. 3948-3955.
- [7] Sayas, S. and A. Chica, *Furfural steam reforming over Ni-based catalysts. Influence of Ni incorporation method*. International Journal of Hydrogen Energy, 2014. **39**(10): p. 5234-5241.
- [8] Cullity, B.D., *Elements of X-ray Diffraction*, Addison–Wesley, London. 1878.
- [9] Chica, A. and S. Sayas, *Effective and stable bioethanol steam reforming catalyst based on Ni and Co supported on all-silica delaminated ITQ-2 zeolite*. Catalysis Today, 2009. **146**(1–2): p. 37-43.
- [10] Da Costa-Serra, J.F., R. Guil-López, and A. Chica, *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 active phases*. International Journal of Hydrogen Energy, 2010. **35**(13): p. 6709-6716.
- [11] Vizcaíno, A.J., A. Carrero, and J.A. Calles, *Hydrogen production by ethanol steam reforming over Cu–Ni supported catalysts*. International Journal of Hydrogen Energy, 2007. **32**(10–11): p. 1450-1461.
- [12] Barroso, M.N., et al., *Hydrogen production by ethanol reforming over NiZnAl catalysts*. Applied Catalysis A: General, 2006. **304**(0): p. 116-123.
- [13] Wang, Y.-H., H.-M. Liu, and B.-Q. Xu, *Durable Ni/MgO catalysts for CO₂ reforming of methane: Activity and metal–support interaction*. Journal of Molecular Catalysis A: Chemical, 2009. **299**(1–2): p. 44-52.
- [14] Peng, K., et al., *Synthesis and magnetic properties of Ni–SiO₂ nanocomposites*. Materials Chemistry and Physics, 2008. **111**(1): p. 34-37.
- [15] Saraswat, S.K. and K.K. Pant, *Synthesis of hydrogen and carbon nanotubes over copper promoted Ni/SiO₂ catalyst by*

- thermocatalytic decomposition of methane*. Journal of Natural Gas Science and Engineering, 2013. **13**(0): p. 52-59.
- [16] Mile, B., et al., *The location of nickel oxide and nickel in silica-supported catalysts: Two forms of “NiO” and the assignment of temperature-programmed reduction profiles*. Journal of Catalysis, 1988. **114**(2): p. 217-229.
- [17] Castner, D.G., P.R. Watson, and I.Y. Chan, *X-ray absorption spectroscopy, x-ray photoelectron spectroscopy, and analytical electron microscopy studies of cobalt catalysts. 2. Hydrogen reduction properties*. The Journal of Physical Chemistry, 1990. **94**(2): p. 819-828.
- [18] Ernst, B., et al., *Preparation and characterization of Fischer–Tropsch active Co/SiO₂ catalysts*. Applied Catalysis A: General, 1999. **186**(1–2): p. 145-168.
- [19] Khodakov, A.Y., et al., *Reducibility of Cobalt Species in Silica-Supported Fischer–Tropsch Catalysts*. Journal of Catalysis, 1997. **168**(1): p. 16-25.
- [20] Riva, R., et al., *Metal–support interaction in Co/SiO₂ and Co/TiO₂*. Applied Catalysis A: General, 2000. **196**(1): p. 111-123.
- [21] Wang, H.Y. and E. Ruckenstein, *Formation of filamentous carbon during methane decomposition over Co–MgO catalysts*. Carbon, 2002. **40**(11): p. 1911-1917.
- [22] Steen, E.v., et al., *TPR Study on the Preparation of Impregnated Co/SiO₂ Catalysts*. Journal of Catalysis, 1996. **162**(2): p. 220-229.
- [23] Konishcheva, M.V., et al., *Selective CO methanation in H₂-rich stream over Ni-, Co- and Fe/CeO₂: Effect of metal and precursor nature*. International Journal of Hydrogen Energy, 2015. **40**(40): p. 14058-14063.

Capítulo 7.
**Reformado de residuos
bioetanólicos procedentes de la
Industria Destilera**

7. Estudios de actividad y estabilidad de los mejores catalizadores en el reformado de residuos bioetanólicos.

7.1 Preámbulo.

En este capítulo se estudiará la actividad y estabilidad de los dos mejores catalizadores encontrados a lo largo de la Tesis. Dicha actividad y estabilidad se estudiará en dos situaciones diferentes:

- 1) En el reformado de residuos bioetanólicos reales procedentes de la Industria Destilera.
- 2) Tras su conformado como etapa previa para su escalado y posterior aplicación industrial.

En la Tabla 7.1.1 se muestran los datos de reacción de los mejores catalizadores de cada capítulo. Como se puede ver, no existen diferencias claras en cuanto a la conversión de etanol, ya que es completa en todos ellos. En cuanto a la distribución de productos los catalizadores CoLaHT, Co-TOD y Co-Sep son los que presentan las mayores selectividades a H₂ y menores selectividades a CO y CH₄. No obstante, los únicos en los que no se detectó la presencia de subproductos no deseados (C₂H₄ y C₂H₄O) fueron los catalizadores CoLaHT y Co-Sep. Además, los métodos de síntesis de estos catalizadores son sencillos, lo que supone un valor añadido en el caso de ser aplicados industrialmente. En el caso del catalizador basado en sepiolita natural se puede destacar que España es el principal productor a nivel mundial, por lo que se dispondría de una materia prima abundante y barata. Teniendo en cuenta todo lo dicho, los catalizadores que se han seleccionado para los estudios que se van a llevar a cabo en este capítulo han sido: CoLaHT y Co-Sep.

Tabla 7.1.1- Datos de reacción de los mejores catalizadores de cada capítulo de la Tesis.

	T (K)	Conversión EtOH, % mol	Selectividad, % mol						% Carbón 24 h
			CH ₄	CO	CO ₂	H ₂	C ₂ H ₄	C ₂ H ₄ O	
Ni/YmodNa	673	99,9	14,7	1,0	18,7	65,4	0,1	0,0	23,7
	773	100,0	4,4	1,3	18,8	75,4	0,0	0,0	
	873	100,0	1,2	3,3	17,6	78,0	0,0	0,0	
CoLaHT	673	99,7	4,9	1,0	18,4	75,7	0,0	0,0	3,9
	773	100,0	0,9	2,2	18,7	78,1	0,0	0,0	
	873	100,0	1,1	3,0	17,2	78,7	0,0	0,0	
Co-TOD	673	100,0	2,2	0,9	21,2	75,7	0,0	0,0	26,2
	773	100,0	0,8	1,5	19,0	78,7	0,0	0,0	
	873	100,0	2,1	3,4	19,5	74,8	0,1	0,0	
Co-Sep	673	100,0	4,5	0,7	21,5	73,2	0,0	0,0	20,7
	773	100,0	3,1	2,3	20,7	73,9	0,0	0,0	
	873	100,0	2,9	4,9	19,2	72,9	0,0	0,0	

Los residuos bioetanólicos que se han utilizado en este estudio proceden del purgado de columnas de destilación que trabajan en la recuperación del etanol contenido en residuos alcohólicos vitivinícolas como orujos, lías y vinos defectuosos. Los diferentes residuos han sido suministrados por la empresa Gestrevin (Gestora de Residuos Vinícolas radicada en Utiel), una cooperativa de segundo grado que recicla y rentabiliza alrededor de 15.000 toneladas anuales de desechos de la uva tras el proceso de vinificación. Estos residuos han sido:

- 1) Bioetanol A: residuo vitivinícola tal cual es recibido en la destilería Gestrevin.
- 2) Bioetanol B: residuo procedente del destilado del Bioetanol A. Corresponde a las fracciones de cabeza y cola recogidas en columnas de destilado sin valor comercial, pero que todavía contiene una cantidad de etanol aprovechable.

En la Tabla 7.1.2 se presenta la composición de ambos bioalcoholes. Como se puede observar, las principales impurezas que contienen son: acetaldehído, acetato de etilo, metanol, 2-butanol, 1-propanol, isobutanol, alcohol alílico, n-butanol, isoamílicos, lactato de etilo y SO₂. En el Bioetanol A predomina el acetato de etilo, metanol, 2-butanol, 1-propanol, isobutanol e isoamílicos. En el Bioetanol B el acetaldehído, acetato de etilo, metanol y SO₂. De todas las impurezas presentes, la que se espera que tenga un mayor impacto negativo en la actividad y estabilidad del catalizador es el SO₂.

Aunque no se presenta en la Tabla 7.1.2, ambos bioalcoholes contienen una elevada cantidad de etanol: Bioetanol A=96,3 % y Bioetanol B=91,4 %. Por esta razón, antes de llevar a cabo los estudios de reformado, se les añadió la cantidad de agua necesaria para alcanzar una relación H₂O/BioetOH de 13, relación que ha sido la utilizada a lo largo de este trabajo de Tesis.

Tabla 7.1.2– Impurezas que contiene el Bioetanol A y B de Gestrevin.

Impurezas	Bioetanol A		Bioetanol B	
	Puro	Relación 13	Puro	Relación 13
	ppm	ppm	ppm	ppm
Acetaldehído	121,6	26	7860,7	1720,1
Acetato de etilo	1913,5	408,9	65763,8	14390,3
Metanol	7577,5	1619,1	123084,5	26933,1
2-Butanol	1268,4	271	161,1	35,3
1-Propanol	1241,2	265,2	266,1	58,2
Isobutanol	634,2	135,5	127,3	27,8
Alcohol alílico	22,1	4,7	1,7	0,4
n-Butanol	83,5	17,8	9,3	2
Isoamílicos	1064,3	227,4	255,9	56
Lactato de etilo	6,6	1,4	2,5	0,5
SO ₂	200	42,7	2000	437,6
Total	14132,9	3019,8	199532,8	43661,4

Además de estudiar el reformado de los residuos bioetanólicos, también se ha evaluado la influencia de los procesos de conformado sobre la actividad y estabilidad de los mejores catalizadores desarrollados en esta Tesis. Procesos que son indispensables cuando se pretende llevar a cabo el escalado y aplicación industrial de los mismos. Los catalizadores en estado pulverulento no se emplean directamente a nivel industrial debido a que provocarían problemas como: caídas de presión, arrastre y pérdida del mismo, falta de homogeneidad en el lecho, etc. Todos estos problemas se evitarían empleando los catalizadores conformados (monolitos). Por lo tanto, otro de los objetivos de esta parte de la Tesis ha sido preparar monolitos, de los dos mejores catalizadores, con una buena geometría y resistencia mecánica para comprobar su actividad en el reformado de bioetanol. Los monolitos han sido hechos en colaboración con un Centro de Investigación externo. **Por razones de confidencialidad no se darán más detalles sobre los estudios llevados a cabo en el conformado, ya que dichos estudios forman parte de una Patente de Invención que se está elaborando en colaboración con este Centro.**

En primer lugar, se mostrarán los resultados obtenidos en el reformado del Bioetanol A utilizando los catalizadores seleccionados: CoLaHT y Co-Sep. A continuación, se presentarán los resultados correspondientes a los ensayos de estabilidad que se han completado utilizando este mismo Bioetanol A. El catalizador que ha presentado los mejores resultados con el Bioetanol A ha sido estudiado en el reformado del Bioetanol B, el cual se sabe que contiene un mayor porcentaje de impurezas. Finalmente, se presentarán los resultados obtenidos con el catalizador conformado con el fin de conocer la influencia del proceso de conformado sobre sus propiedades catalíticas. Los resultados mostrados en este capítulo podrían dar una idea de las posibilidades que tendrían los catalizadores seleccionados para ser aplicados industrialmente.

7.2 Reformado de residuos bioetanólicos de origen vitivinícola (vinazas). Bioetanol A.

7.2.1 Reformado a diferentes temperaturas de reacción.

En la Figura 7.2.1 se presenta la actividad catalítica de los materiales seleccionados sin conformar, tal cual fueron preparados en el laboratorio, en el reformado del Bioetanol A. Como se puede ver, el catalizador basado en Co-Sep presenta una elevada actividad, incluso a bajas temperaturas (673 K).

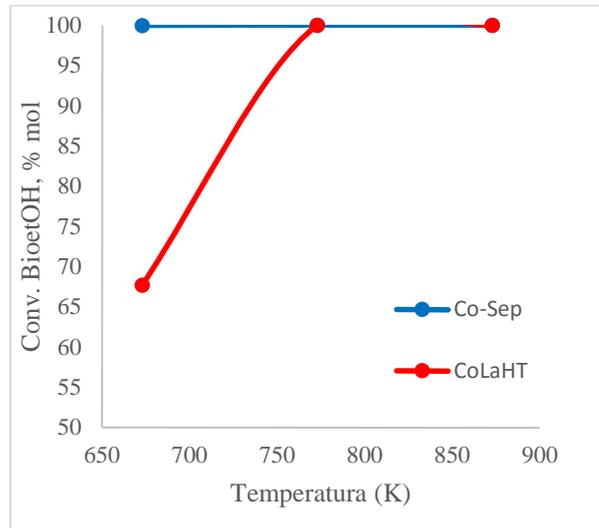


Figura 7.2.1- Conversión de Bioetanol A frente a la temperatura de reacción. Condiciones de reacción $H_2O/BioetOH A=13$, $WHSV=0,76 h^{-1}$ y a presión atmosférica.

A 773 K ambos catalizadores fueron capaces de reformar por completo el Bioetanol A. Las impurezas que contiene parecen haber sido reformadas también, ya que no fueron detectadas en la corriente de gases a la salida del reactor.

En cuanto a la distribución de productos de reacción en la Tabla 7.2.1 se puede ver que el catalizador CoLaHT presentó las mayores selectividades a H_2 y las menores selectividades a CO y CH_4 . No obstante, este catalizador presentó una mayor selectividad a otros subproductos no deseados como C_2H_4 , C_2H_4O y C_3H_6O .

Tabla 7.2.1- Selectividades a distintos productos frente a la temperatura de reacción. Condiciones de reacción $H_2O/BioetOH A=13$, $WHSV=0,76 h^{-1}$ y a presión atmosférica.

	T (K)	Selectividad, % mol						
		CH_4	CO	CO_2	H_2	C_2H_4	C_2H_4O	C_3H_6O
CoLaHT	673	3,6	2,5	16,0	74,3	0,0	3,0	0,5
	773	0,8	2,7	18,5	76,8	0,1	0,0	1,0
	873	1,7	5,2	15,5	76,9	0,1	0,0	0,6
Co-Sep	673	9,7	16,1	7,9	65,8	0,0	0,5	0,0
	773	3,1	1,9	19,1	75,9	0,0	0,0	0,0
	873	2,8	5,3	16,9	75,0	0,0	0,0	0,0

Una vez conocido el comportamiento catalítico de estos materiales frente al Bioetanol A, se llevaron a cabo estudios a largos tiempos de reacción con el fin de conocer la estabilidad de los mismos frente a la presencia de las impurezas, y especialmente frente a la presencia del azufre.

7.2.2 Ensayos de estabilidad.

En la Figura 7.2.2 se muestra la actividad del material Co-Sep sin conformar a 673 K en función del tiempo de reacción (25 h). Como se puede ver, la conversión es prácticamente completa hasta las 7 horas de reacción, a partir de ese tiempo la conversión disminuye progresivamente, indicando que la desactivación del catalizador está ocurriendo. Simultáneamente se puede ver que aumenta la concentración de acetaldehído y disminuye la de CO y CH₄. La selectividad a H₂ se mantiene constante en todo el tiempo de reacción estudiado.

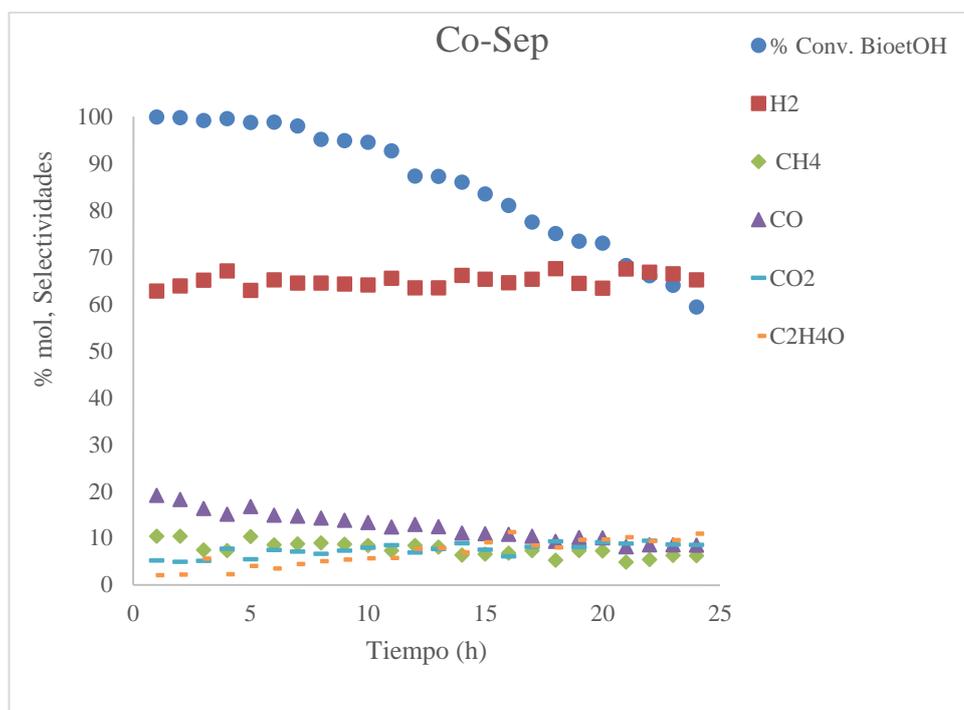


Figura 7.2.2- Conversión de Bioetanol A y selectividades a productos frente al tiempo de reacción. Condiciones de reacción $H_2O/BioetOH A=13$, $T=673 K$, $WHSV=0,76 h^{-1}$ y a presión atmosférica.

En la Figura 7.2.3 se presenta el mismo estudio de estabilidad, pero a 773 K. Como se puede ver, la conversión de etanol se mantiene estable durante las 168 horas que dura el experimento. No obstante, a partir de 75 horas empieza a detectarse la presencia de acetaldehído, el cual va aumentando paulatinamente hasta llegar a porcentajes del 0,5 %.

Este dato es significativo, ya que la presencia del acetaldehído es indicativa de que la desactivación del catalizador ha empezado.

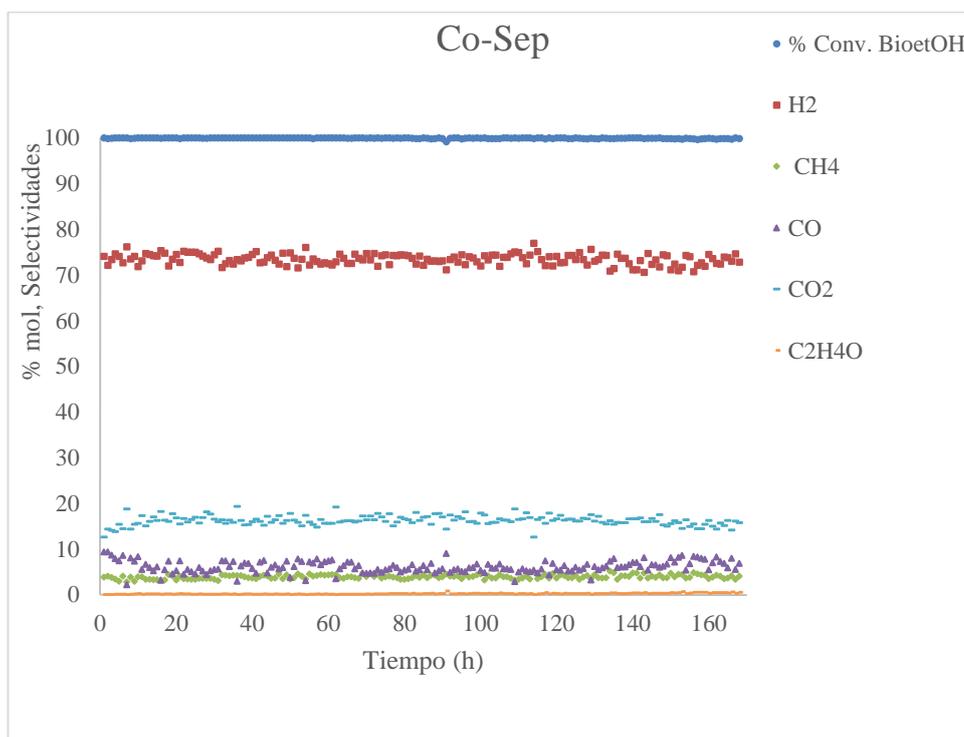


Figura 7.2.3- Conversión de Bioetanol A y selectividades a productos frente al tiempo de reacción. Condiciones de reacción $H_2O/BioetOH A=13$, $T=773 K$, $WHSV=0,76 h^{-1}$ y a presión atmosférica.

Se han realizado los mismos estudios de estabilidad para el catalizador CoLaHT. Como se muestra en la Figura 7.2.4, el catalizador CoLaHT presenta una clara desactivación desde el inicio cuando la reacción se lleva a cabo a 673 K.

En la Figura 7.2.5 (773 K) se puede observar que a partir de las 15 horas la desactivación empieza a ser evidente. No obstante, dicha desactivación se podría considerar pequeña si se tiene en cuenta que el porcentaje de desactivación está por debajo del 2 %.

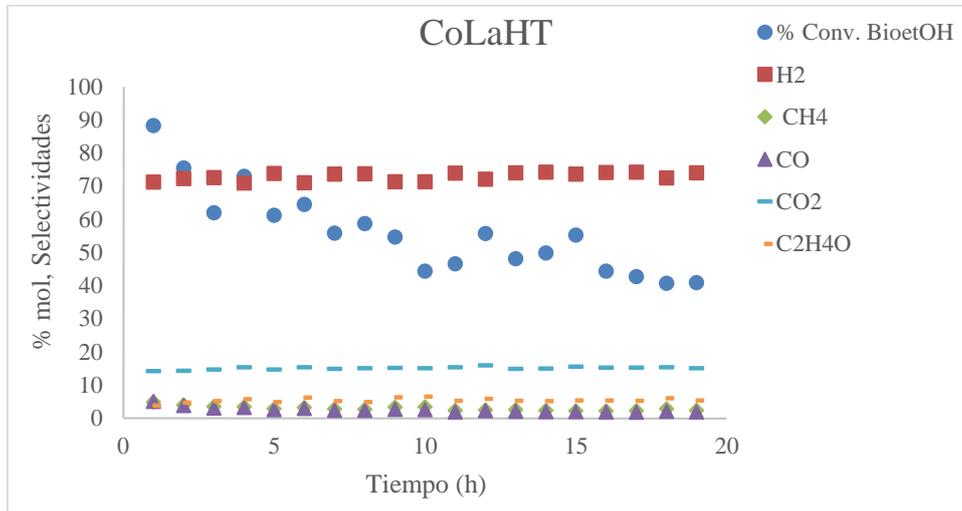


Figura 7.2.4- Conversión de Bioetanol A y selectividades a productos frente al tiempo de reacción. Condiciones de reacción $H_2O/BioetOH A=13$, $T=673 K$, $WHSV=0,76 h^{-1}$ y a presión atmosférica.

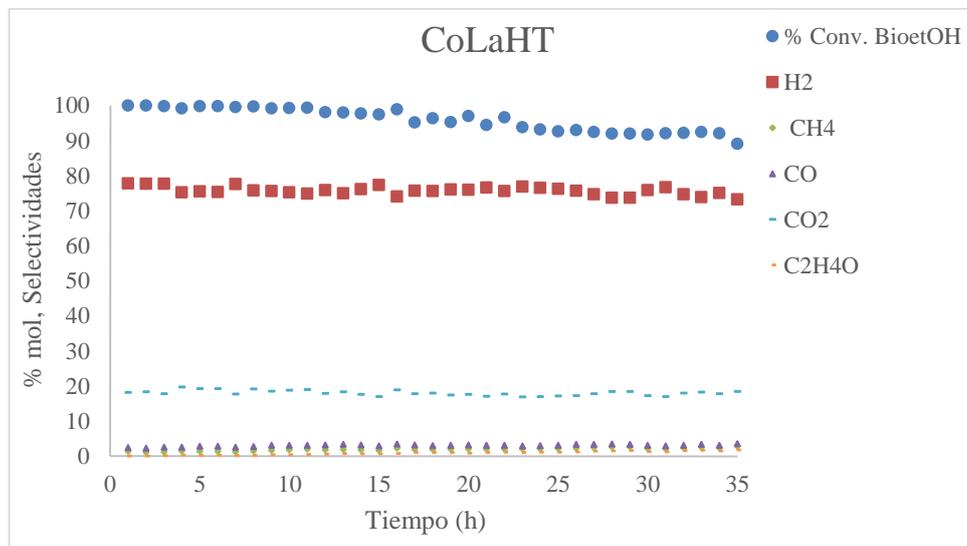


Figura 7.2.5- Conversión de Bioetanol A y selectividades a productos frente al tiempo de reacción. Condiciones de reacción $H_2O/BioetOH A=13$, $T=773 K$, $WHSV=0,76 h^{-1}$ y a presión atmosférica.

Los resultados mostrados hasta el momento parecen indicar que el catalizador basado en sepiolita natural promovida con Co (Co-Sep) es el que mejores resultados da, especialmente a 773 K, donde después de 168 horas sigue reformado por completo el Bioetanol A.

7.3 Reformado de residuos bioetanólicos procedentes del destilado de vinazas. Bioetanol B.

Como se ha visto en el apartado anterior, el catalizador que presenta el mejor comportamiento catalítico es el Co-Sep. La empresa Gestrevin, además del Bioetanol A, nos proporcionó un Bioetanol B procedente de la destilación de vinazas. Este residuo presenta un mayor porcentaje de impurezas (ver Tabla 7.1.2), entre las que destaca la presencia de SO₂. Este residuo proviene de las cabezas y colas de destilación de los residuos vitivinícolas (Bioetanol A), por lo que el residuo que se obtiene está más concentrado. Con el aumento de la cantidad de impurezas, en especial de las de azufre, se espera que el envenenamiento de las partículas metálicas se produzca en mayor extensión, causando una desactivación más rápida del catalizador.

7.3.1 Ensayos de estabilidad.

7.3.1.1 Catalizador sin conformar.

En la Figura 7.3.1 se presentan los resultados de actividad y distribución de productos obtenidos con el catalizador Co-Sep sin conformar. Los resultados que se muestran fueron obtenidos utilizando el Bioetanol B a 773 K y 20 h de reacción.

Desde el inicio de la reacción se puede ver que la conversión va disminuyendo con el tiempo. La producción de acetaldehído es del 40 % al comienzo de la reacción y va aumentando hasta alcanzar el 55 % a las 20 horas. Este resultado sería indicativo de que la actividad catalítica se está viendo alterada desde el inicio de la reacción, probablemente debido a las altas concentraciones de azufre presentes en el Bioetanol B.

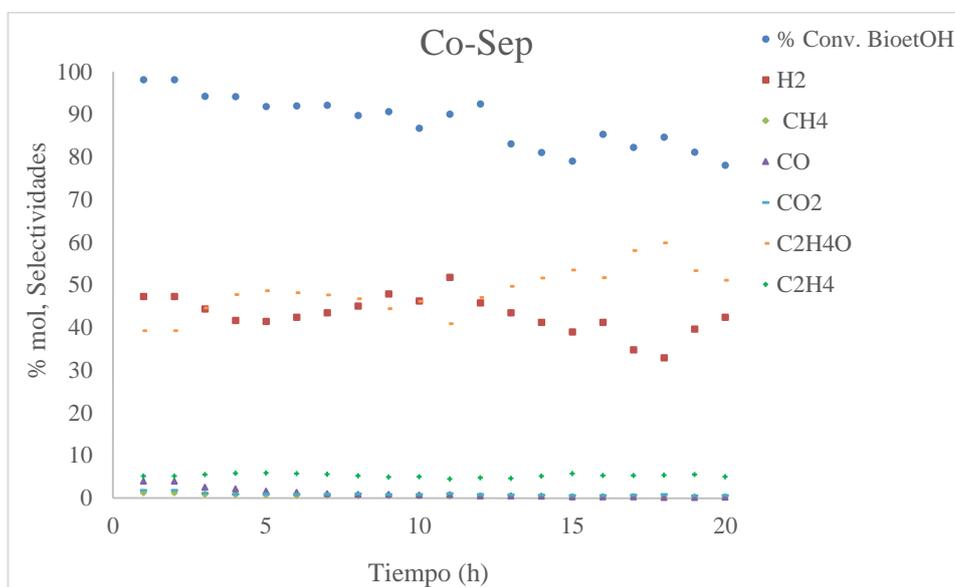


Figura 7.3.1- Conversión de Bioetanol B y selectividades a productos frente al tiempo de reacción. Condiciones de reacción $H_2O/BioetOH B=13$, $T=773 K$, $WHSV=0,76 h^{-1}$ y a presión atmosférica.

7.3.1.2 Catalizador conformado.

En la Figura 7.3.2 se presentan los resultados catalíticos a 773 K con el Bioetanol B (20 h) utilizando el catalizador Co-Sep una vez que ha sido sometido a un proceso de conformado. Como se puede ver, la actividad del catalizador cae más rápidamente que en el caso del catalizador sin conformar. Estos resultados distan bastante de los obtenidos con el catalizador sin conformar, lo que parece indicar que el proceso de conformado afecta significativamente a las propiedades catalíticas de este material.

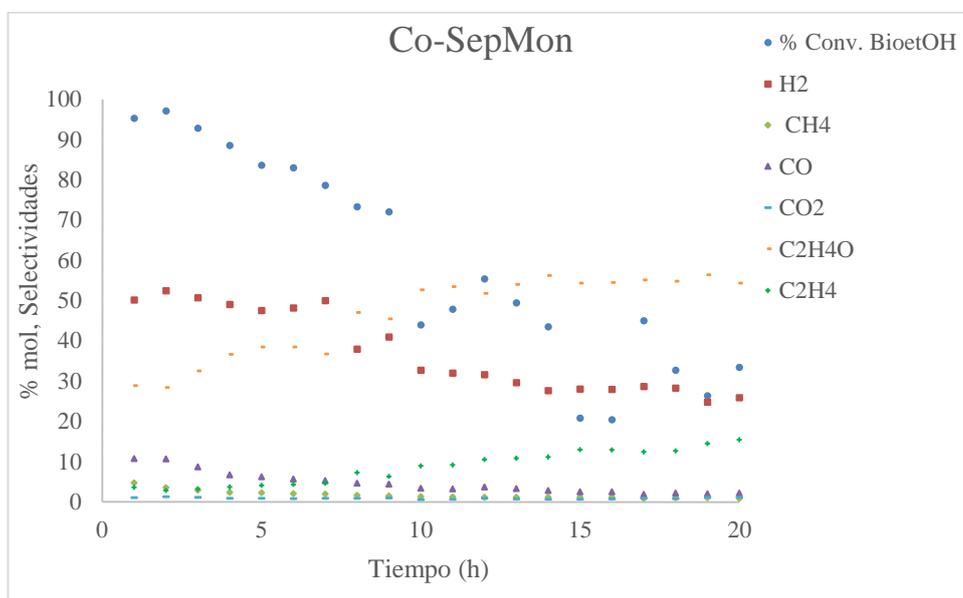


Figura 7.3.2- Conversión de Bioetanol B y selectividades a productos frente al tiempo de reacción. Condiciones de reacción $H_2O/BioetOH B=13$, $T=773 K$, $WHSV=0,76 h^{-1}$ y a presión atmosférica.

7.4 Caracterización después de reacción.

Los DRX de los catalizadores después de reacción con el Bioetanol A y B se muestran en la Figura 7.4.1. Las especies que se detectan después del reformado son carbón grafítico, sulfuro de cobalto y cobalto metálico. Concretamente, el carbón grafítico y el cobalto metálico solo se detectan en los catalizadores utilizados en el reformado del Bioetanol A, mientras que el sulfuro de cobalto solo se detecta en los catalizadores enfrentados al Bioetanol B. La formación de sulfuros de cobalto parece ser la razón fundamental de la rápida desactivación del catalizador utilizado en el reformado del Bioetanol B, el cual contiene 10 veces más azufre que el Bioetanol A [1-8]. En la Tabla 7.4.1 se muestran los resultados obtenidos en el análisis elemental de los catalizadores después de la reacción. Como se puede ver, se confirma la presencia de azufre en los catalizadores enfrentados al Bioetanol B.

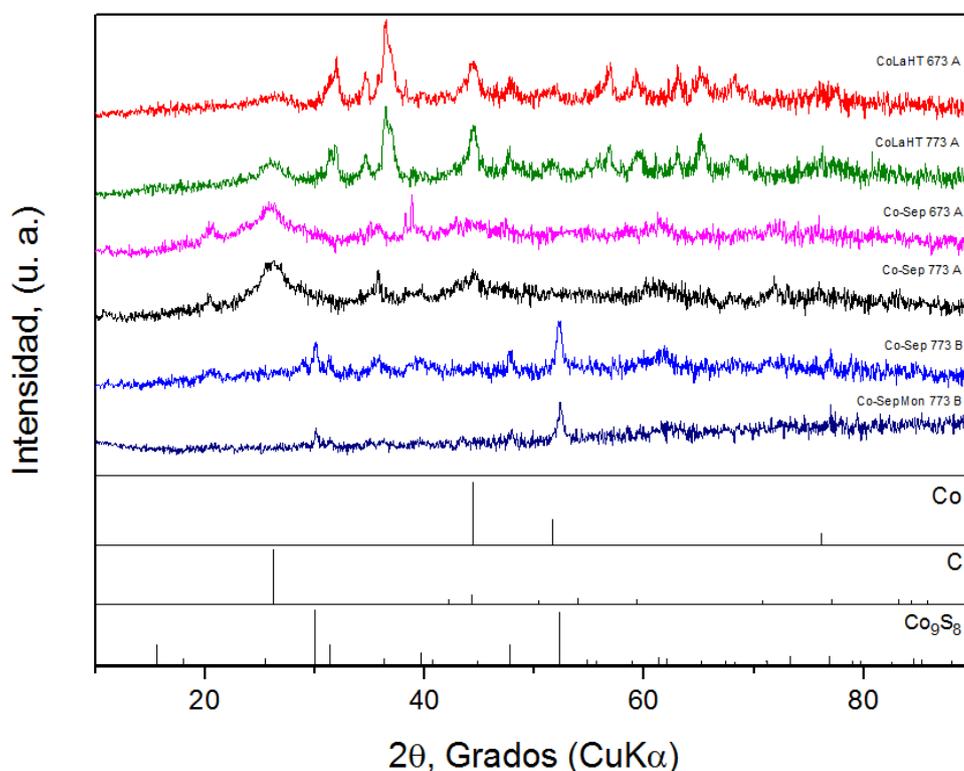


Figura 7.4.1- DRX de los catalizadores después de las pruebas catalíticas. A (Bioetanol A), B (Bioetanol B), C (Carbón grafitico).

En la Tabla 7.4.1, también se muestra la cantidad de carbón presente en los catalizadores después de reacción. Con el fin de obtener valores de deposición de carbón que resulten comparables, ya que el tiempo de reacción no es el mismo en todos los catalizadores, se ha calculado la velocidad de formación de carbón en cada muestra. Comparando los valores obtenidos con el Bioetanol A se puede ver que la deposición de coque disminuye con la temperatura de reacción, hecho que ya ha sido reportado en la literatura para catalizadores de Co [9, 10]. Cuando la temperatura de reacción es de 723 K e inferior el etanol es deshidrogenado y/o deshidratado sobre la superficie de los catalizadores y los productos deshidrogenados y deshidratados pueden transformarse en coque. Además, cuando la temperatura de reacción es de 773 K u 823 K, la reacción de desproporción de CO y de craqueo de CH₄ contribuyen en parte a la deposición de carbono. Por último, cuando la temperatura de reacción es de 873 K o superior, la deposición de coque no representa el principal problema para el reformado de etanol sobre los catalizadores de Co, debido a que la deposición de carbono o la formación de coque a estas temperaturas está desfavorecida [9].

Tabla 7.4.1– Caracterización de los catalizadores después de reacción.

Catalizador	T. (K)	T. R. (h)	Bioetanol	% N	% C	% H	% S	F. S. (mg/h)	F. C. (mg/h)
Co-Sep	673	24	A	0,7	46,2	0,5	0,0	0,0	4,8
CoLaHT	673	20	A	0,7	31,7	0,2	0,0	0,0	4,0
Co-Sep	773	168	A	0,7	50,6	0,4	0,0	0,0	0,8
CoLaHT	773	35	A	0,5	32,8	0,2	0,0	0,0	2,3
Co-Sep	773	40	B	0,5	6,9	0,7	3,8	0,2	0,4
Co-SepMon	773	20	B	0,3	4,5	0,5	4,4	0,6	0,6

Por otro lado, y aunque la cantidad de coque depositado se relacione con la temperatura de reacción, en las muestras se observa que el coque siempre está presente. Como se ha descrito en bibliografía [8, 9, 11], el coque puede depositarse recubriendo las partículas del catalizador quedando encapsuladas en él. Esta deposición conduciría a una desactivación severa del catalizador. Por otro lado, el coque podría producirse generando nanotubos en los que las partículas metálicas quedarían en uno de los extremos, siendo separadas del soporte. Estas partículas metálicas no quedarían recubiertas por el carbón. La formación de cada tipo de carbón se relaciona con la temperatura, a bajas temperaturas la tendencia es formar el coque que recubre y a temperaturas medias-altas se favorece la formación de fibras o nanotubos [9, 11]. Teniendo en cuenta lo dicho, es posible que la elevada desactivación detectada a bajas temperaturas con el Bioetanol A se pueda explicar por la formación de carbón que estaría recubriendo a las partículas metálicas, evitando que lleven a cabo su función catalítica. Para comprobar el tipo de coque que se ha formado en las distintas muestras se ha llevado a cabo un estudio por espectroscopia Raman de los catalizadores después de reacción. En la Figura 7.4.2 se muestran los espectros Raman que se han obtenido. Como se puede ver, a 1340 cm^{-1} y 1580 cm^{-1} aparecen bandas típicas de la presencia de coque [7, 12, 13]. Concretamente, se trata de las conocidas bandas D y G. La banda de 1340 cm^{-1} , conocida como banda D, se atribuye a la presencia de carbón con estructura amorfa. En cuanto a la banda de 1580 cm^{-1} , llamada banda G, se relaciona con carbón ordenado (nanotubo) [7, 12, 13]. Como se puede ver en la Figura 7.4.2, estas bandas están presentes en todos los catalizadores después de reacción. En esta Figura también se presentan los valores del cociente entre las intensidades de cada banda (I_D/I_G) lo que puede dar una idea de la proporción en la que ambos tipos de carbón se están formando. Como se puede ver, los cocientes son menores que 1, lo que sugiere la formación de una mayor proporción de carbón en forma de nanotubos en casi todos los catalizadores estudiados.

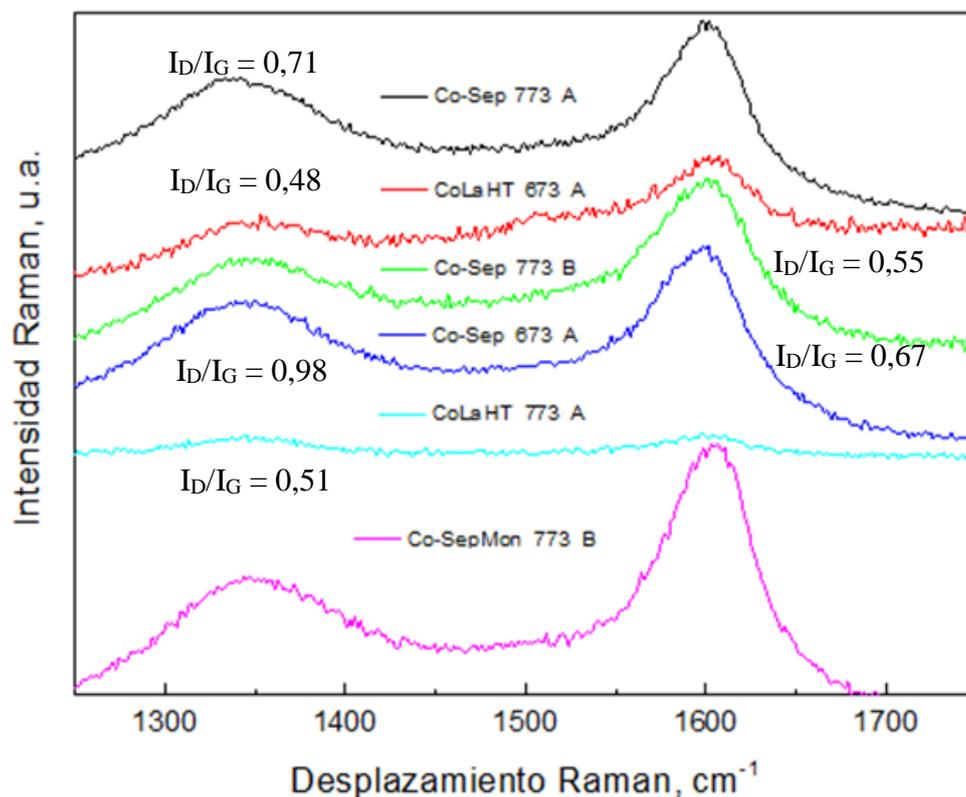


Figura 7.4.2- Raman de los catalizadores después de las pruebas catalíticas. A (Bioetanol A), B (Bioetanol B).

Los catalizadores después de reacción también han sido estudiados por TEM. En la Figura 7.4.3 se puede ver que predomina el coque en forma de nanotubos en todas las muestras, coincidiendo con los resultados encontrados por Raman.

El tamaño de las partículas metálicas de Co después de reacción también ha sido determinado. Como se puede ver, se produce una mayor sinterización a 773 K cuando la reacción se lleva a cabo con Bioetanol A. Este resultado se podría explicar teniendo en cuenta que la sinterización metálica se favorece con el incremento de la temperatura [6]. La sinterización es un problema que afecta directamente a la estabilidad del catalizador. Va a depender de las condiciones de reacción, de las interacciones entre el metal y el soporte, del tiempo en reacción y de la naturaleza del catalizador [14-19]. La sinterización conduce en el catalizador CoLaHT (773 K) a un aumento del tamaño de partícula metálica de 10 nm a 14 nm (Tabla 7.4.2). En el caso del catalizador Co-Sep (773 K) aumenta de 6 nm a 8 nm. Este hecho muestra que en el caso del catalizador CoLaHT se tienen tamaños de partícula metálica mayores comparado con el catalizador Co-Sep. Esta circunstancia está relacionada

con la actividad y estabilidad catalítica. No hay que olvidar que el menor tamaño de partícula metálica se relaciona con una mayor actividad y estabilidad de los catalizadores en el reformado de Bioetanol [20]. En el caso de la mayor estabilidad de la muestra Co-Sep con el Bioetanol A podría deberse a que el menor tamaño de sus partículas metálicas conduce a la formación de más carbón ordenado, el cual no desactiva como el carbón amorfo. Además, hay que tener en cuenta que estos materiales tienen una diferencia de área específica considerable, siendo mucho mayor en el caso de los catalizadores basados en sepiolita. Por lo tanto, la sepiolita dispondría de mayor superficie donde el carbón amorfo que se produce podría depositarse, disminuyendo los efectos que este provoca en la desactivación. Todos los hechos citados anteriormente podrían explicar los mejores resultados que presenta la muestra Co-Sep a 773 K durante el reformado del Bioetanol A.

Tabla 7.4.2– Caracterización de los catalizadores después de reacción (A. R. Antes de reacción), (D. R. Después de reacción).

Catalizador	T. (K)	T. P. metálica (TEM) (nm) (A. R.)	T. P. metálica (TEM) (nm) (D. R.)	Bioetanol	% Sinterización
Co-Sep	673	6	6	A	0,0
CoLaHT	673	10	10	A	0,0
Co-Sep	773	6	8	A	33,3
CoLaHT	773	10	14	A	40,0
Co-Sep	773	6	7	B	16,7
Co-SepMon	773	6	10	B	66,7

En los estudios con Bioetanol B, la diferencia de actividad detectada entre el catalizador pulverulento y conformado podría deberse a la alta temperatura de calcinación que se emplea durante el proceso de conformado (1573 K en comparación a los 873 K utilizados en la calcinación del catalizador pulverulento). Esta elevada temperatura estaría provocando la sinterización del Co metálico en partículas de mayor tamaño como las que se muestran en la Tabla 7.4.2. Finalmente, en las imágenes de TEM de los catalizadores después de reacción se puede ver que la muestra Co-Sep conformada es la que presenta el porcentaje de sinterización más elevado.

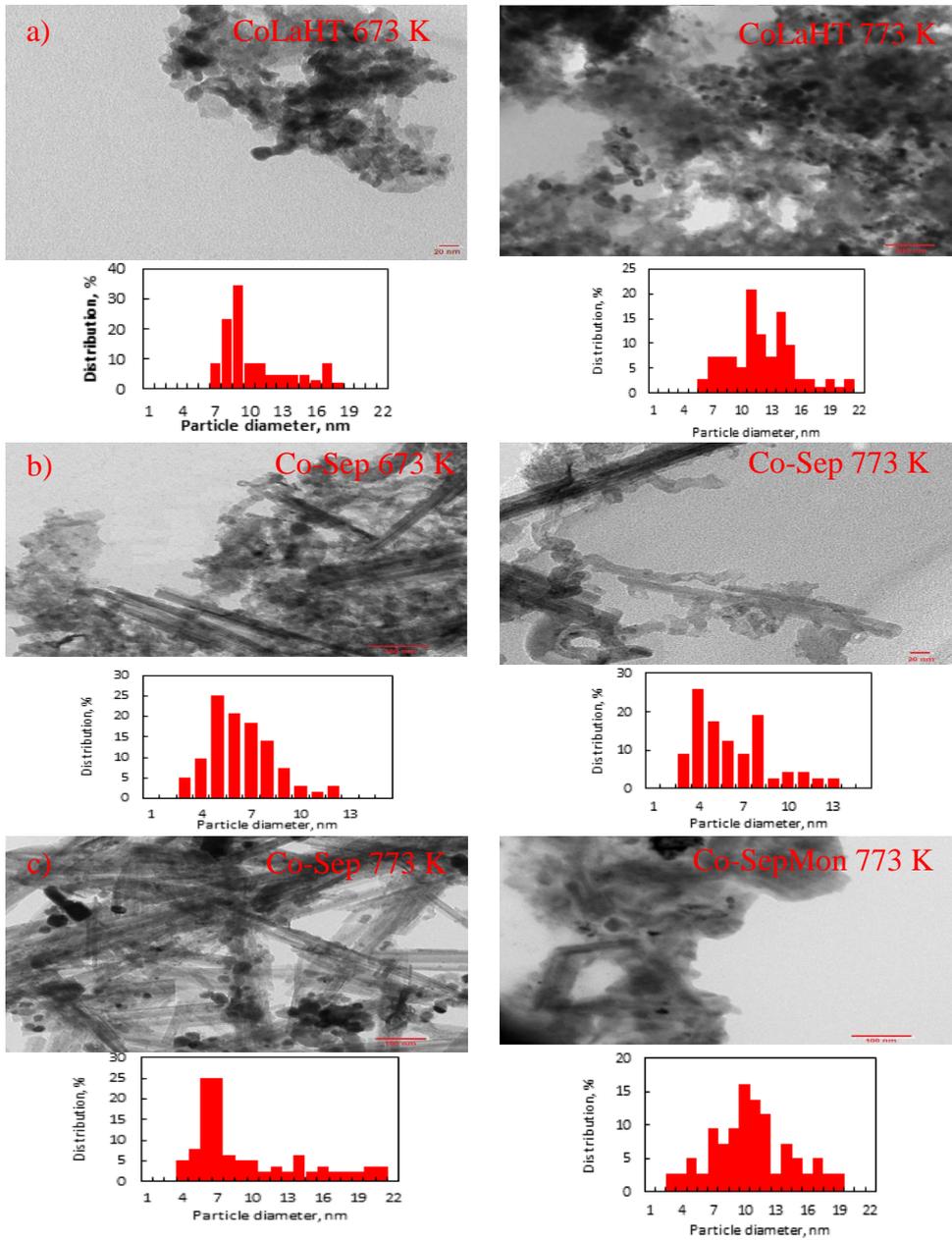


Figura 7.4.3- Imágenes de TEM de los catalizadores después de las pruebas catalíticas. a) y b) Bioetanol A, c) Bioetanol B.

7.5 Optimización del proceso de conformado.

En este apartado se muestran los resultados catalíticos preliminares obtenidos tras la optimización del proceso de conformado. En concreto, se han utilizado diferentes binders y temperaturas de conformado con el fin de mejorar los resultados de los catalizadores de Co-Sep y CoLaHT conformados. Desafortunadamente, no se puede dar más detalles sobre la metodología utilizada, ya que en la actualidad se está elaborando una Patente de Invención para protegerla.

Como se muestra en la Tabla 7.5.1, los resultados de los catalizadores conformados frente a Bioetanol A a diferentes temperaturas igualan, en el caso del Co-Sep, o mejoran, en el CoLaHT, a los presentados por los catalizadores sin conformar (ver Figura y Tabla 7.2.1).

Tabla 7.5.1- Datos de reacción de los catalizadores conformados en monolitos con Bioetanol A.

	T (K)	Conversión	Selectividad, % mol							% C. 24 h
		EtOH, % mol	CH ₄	CO	CO ₂	H ₂	C ₂ H ₄	C ₂ H ₄ O	C ₃ H ₆ O	
CoLaHT	673	99,9	4,3	0,7	19,5	75,5	0,0	0,0	0,0	37,1
	773	100,0	1,6	3,0	19,0	76,4	0,0	0,0	0,0	
	873	100,0	1,2	4,5	17,9	76,4	0,0	0,0	0,0	
Co-Sep	673	100,0	10,4	19,7	5,7	63,3	0,0	0,8	0,1	22,1
	773	100,0	3,9	2,3	19,9	73,9	0,0	0,0	0,0	
	873	100,0	3,6	7,5	14,6	74,3	0,0	0,0	0,0	

Además, se realizó un ensayo de estabilidad a 773 K con el CoLaHT conformado. En la Figura 7.5.1 se puede ver que este catalizador presenta una buena estabilidad durante 80 horas de reacción, mejorando claramente los resultados obtenidos anteriormente con este catalizador (Figura 7.2.5).

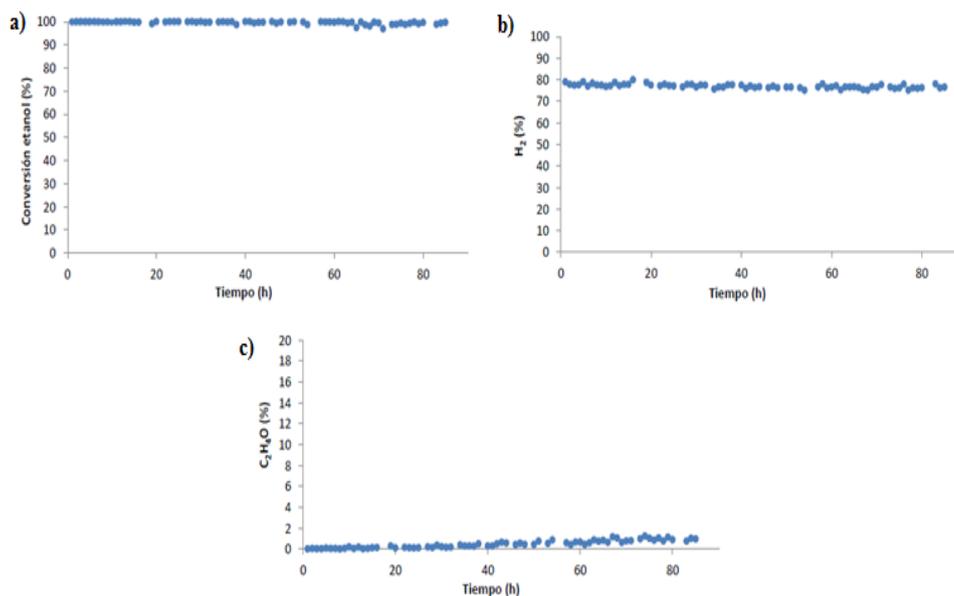


Figura 7.5.1- a) Conversión de Bioetanol A, b) Selectividad a H_2 , c) Selectividad a C_2H_4O frente al tiempo de reacción de CoLaHT conformado. Condiciones de reacción $H_2O/BioetOH A=13$, $T=773$ K, $WHSV=0,76$ h⁻¹ y a presión atmosférica.

7.6 Conclusiones.

Las principales conclusiones del presente capítulo se enumeran a continuación:

1. Los catalizadores que se han seleccionado para los estudios de estabilidad y escalado industrial frente a residuos vitivinícolas han sido: CoLaHT y Co-Sep. Presentan los mejores resultados catalíticos comparados con el resto de los catalizadores desarrollados en esta Tesis: conversión completa de etanol, las mayores selectividades a H_2 y menores selectividades a CO y CH_4 y ausencia de subproductos no deseados (C_2H_4 y C_2H_4O).
2. El catalizador Co-Sep muestra una elevada estabilidad a 773 K en el reformado de Bioetanol A, siendo capaz de mantener la conversión completa del bioetanol durante más de 160 h de reacción. Esta elevada actividad se mantiene a pesar del azufre que contiene el Bioetanol A (44 ppm).
3. El catalizador Co-Sep presenta síntomas de desactivación desde el inicio de la reacción a 773 K cuando se utiliza el Bioetanol B con un elevado contenido en azufre (440 ppm). Esta desactivación se ha visto que se debe fundamentalmente al envenenamiento de las partículas metálicas de Co por el azufre.

4. La estabilidad del catalizador Co-Sep parece afectarse negativamente por el proceso de conformado. Este resultado parece estar relacionado con la elevada temperatura de conformado utilizada (1573 K), que lleva a una elevada sinterización de las partículas metálicas de Co.
5. La optimización posterior del proceso de conformado ha llevado a la preparación de catalizadores de Co-Sep y CoLaHT con una estabilidad mejorada, especialmente para el catalizador CoLaHT (80 h para el catalizador optimizado frente 35 h para el no optimizado).

Bibliografía:

- [1] Garbarino, G., et al., *Steam reforming of ethanol–phenol mixture on Ni/Al₂O₃: Effect of Ni loading and sulphur deactivation*. Applied Catalysis B: Environmental, 2013. **129**(0): p. 460-472.
- [2] Garbarino, G., et al., *Steam reforming of ethanol–phenol mixture on Ni/Al₂O₃: Effect of magnesium and boron on catalytic activity in the presence and absence of sulphur*. Applied Catalysis B: Environmental, 2014. **147**(0): p. 813-826.
- [3] Trane-Restrup, R., S. Dahl, and A.D. Jensen, *Steam reforming of ethanol: Effects of support and additives on Ni-based catalysts*. International Journal of Hydrogen Energy, 2013. **38**(35): p. 15105-15118.
- [4] Yamazaki, T., et al., *Behavior of steam reforming reaction for bio-ethanol over Pt/ZrO₂ catalysts*. Applied Catalysis B: Environmental, 2010. **99**(1–2): p. 81-88.
- [5] Garbarino, G., et al., *A study of the deactivation of low loading Ni/Al₂O₃ steam reforming catalyst by tetrahydrothiophene*. Catalysis Communications, 2013. **38**(0): p. 67-73.
- [6] Bartholomew, C.H. and R.J. Farrauto, *Catalyst Deactivation: Causes, Mechanisms, and Treatment*, in *Fundamentals of Industrial Catalytic Processes*. 2005, John Wiley & Sons, Inc. p. 260-336.
- [7] Zheng, Q., C. Janke, and R. Farrauto, *Steam reforming of sulfur-containing dodecane on a Rh–Pt catalyst: Influence of process parameters on catalyst stability and coke structure*. Applied Catalysis B: Environmental, 2014. **160–161**(0): p. 525-533.
- [8] Bartholomew, C.H., *Mechanisms of catalyst deactivation*. Applied Catalysis A: General, 2001. **212**(1–2): p. 17-60.

- [9] Wang, H., et al., *Study on the carbon deposition in steam reforming of ethanol over Co/CeO₂ catalyst*. Chemical Engineering Journal, 2008. **145**(1): p. 25-31.
- [10] Gayubo, A., et al., *Comparison of Ni and Co Catalysts for Ethanol Steam Reforming in a Fluidized Bed Reactor*. Catalysis Letters, 2014. **144**(7): p. 1134-1143.
- [11] Vicente, J., et al., *Coke deactivation of Ni and Co catalysts in ethanol steam reforming at mild temperatures in a fluidized bed reactor*. International Journal of Hydrogen Energy, 2014. **39**(24): p. 12586-12596.
- [12] Nichele, V., et al., *Ni/ZrO₂ catalysts in ethanol steam reforming: Inhibition of coke formation by CaO-doping*. Applied Catalysis B: Environmental, 2014. **150–151**(0): p. 12-20.
- [13] Rossetti, I., et al., *TiO₂-supported catalysts for the steam reforming of ethanol*. Applied Catalysis A: General, 2014. **477**(0): p. 42-53.
- [14] Li, S. and J. Gong, *Strategies for improving the performance and stability of Ni-based catalysts for reforming reactions*. Chemical Society Reviews, 2014. **43**(21): p. 7245-7256.
- [15] Zhang, C., et al., *Hydrogen Production via Steam Reforming of Ethanol on Phyllosilicate-Derived Ni/SiO₂: Enhanced Metal–Support Interaction and Catalytic Stability*. ACS Sustainable Chemistry & Engineering, 2012. **1**(1): p. 161-173.
- [16] Sehested, J., et al., *Sintering of nickel steam-reforming catalysts: effects of temperature and steam and hydrogen pressures*. Journal of Catalysis, 2004. **223**(2): p. 432-443.
- [17] Sehested, J., *Sintering of nickel steam-reforming catalysts*. Journal of Catalysis, 2003. **217**(2): p. 417-426.
- [18] Song, H. and U.S. Ozkan, *Ethanol steam reforming over Co-based catalysts: Role of oxygen mobility*. Journal of Catalysis, 2009. **261**(1): p. 66-74.
- [19] Hansen, T.W., et al., *Sintering of Catalytic Nanoparticles: Particle Migration or Ostwald Ripening?* Accounts of Chemical Research, 2013. **46**(8): p. 1720-1730.
- [20] Soykal, I.I., H. Sohn, and U.S. Ozkan, *Effect of Support Particle Size in Steam Reforming of Ethanol over Co/CeO₂ Catalysts*. ACS Catalysis, 2012. **2**(11): p. 2335-2348.

Conclusiones Generales

A lo largo de esta Tesis se han propuesto diferentes catalizadores 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. Entre los mejores materiales se han seleccionado dos catalizadores que han sido estudiados en el reformado de residuos alcohólicos. Finalmente, el material que mejor comportamiento catalítico ha presentado frente a estos residuos ha sido conformado y la influencia del proceso de conformado sobre sus propiedades catalíticas ha sido estudiada. En todo este proceso de estudio se han llegado a numerosas conclusiones parciales que, aunque han sido enumeradas al final de cada capítulo, se resumen en este apartado con el fin de dar una visión general sobre el trabajo de Tesis que se ha realizado.

Resumen de las principales conclusiones alcanzadas en la realización de la presente Tesis:

1. Las zeolitas “mesoporizadas” e intercambiadas con Na presentan excelentes resultados en el reformado de etanol (elevada actividad, alta selectividad a H_2 y bajas selectividades a CO y CH_4). Entre ellas destaca la muestra Ni/YmodNa en la cual no se detecta la producción de subproductos no deseados como etileno y acetaldehído. Además, la deposición de coque que genera es muy baja debido a la neutralización de sus centros ácidos. Otro tipo de zeolitas que se han estudiado como soporte del Ni y Co han sido las zeolitas deslaminadas ITQ-2 e ITQ-18. Se ha comprobado que estos materiales presentan una elevada conversión a etanol, una elevada selectividad a H_2 y bajas selectividades a CO y CH_4 , comparado con los catalizadores soportados en pura sílice amorfa. Entre ellos destaca el catalizador Co/ITQ-2, el cual presenta la menor producción de CO y CH_4 , y bajos porcentajes de carbón depositado. La estructura cristalina de estas zeolitas parece tener una influencia positiva en la preparación de catalizadores de reformado de etanol con alta actividad y selectividad. El carácter estructurado de estas zeolitas parece favorecer la formación de tamaños de partícula metálica menores que cuando se usa un soporte amorfo de composición similar (sílice amorfa). Entre todos los catalizadores zeolíticos estudiados, el catalizador Ni/YmodNa es el que presenta los mejores resultados. Por lo tanto, sería uno de los candidatos a tener en cuenta en la selección de catalizadores para estudios posteriores de estabilidad frente a residuos vitivinícolas y de conformado para su escalado industrial.
2. En los catalizadores basados en HDL de Zn promovidos con diferentes cantidades de Ni y Co, se ha visto que el tamaño de partícula metálica aumenta con la cantidad de Ni o Co incorporada. En los catalizadores de Ni reducidos se ha detectado la formación de aleación Ni-Zn. Los catalizadores al 20 % en peso de Ni o Co presentan los mejores resultados catalíticos. El pequeño tamaño de partícula metálica que presentan estas muestras podría explicar su buen comportamiento catalítico. El catalizador 20CoHT es el que presenta los mejores resultados, aunque genera una cantidad de coque considerable. Con el fin de disminuir la

deposición de coque se preparó una nueva formulación con La. La adición de La al catalizador 20CoHT lleva a mejoras significativas en la reducibilidad del Co, en la actividad y selectividad a productos de reacción y en la deposición de coque, la cual disminuye considerablemente. Por lo tanto, esta nueva formulación sería interesante tenerla en cuenta para estudios posteriores de estabilidad frente a residuos vitivinícolas y de conformado de cara a su posible escalado industrial.

3. Se han preparado catalizadores basados en OME promovidos con Ni y Co con tamaños de partícula metálica entre 6 y 12 nm, siendo los materiales basados en TOD los que presentaron los menores tamaños. Los catalizadores estudiados muestran una elevada actividad y selectividad a H₂, con bajas producciones de CO y CH₄. Destacan los resultados del Co-TOD, ya que además de elevada actividad y selectividad a H₂, presenta las selectividades más bajas a CO, CH₄ y subproductos. Por lo tanto, este catalizador sería uno de los posibles candidatos para estudios posteriores de estabilidad frente a residuos vitivinícolas y de conformado para su escalado industrial. No obstante, estos materiales presentan un problema importante de estabilidad ya que generan una gran cantidad de coque y las partículas metálicas de Ni y Co presentes sufren una elevada sinterización durante la etapa de reacción.
4. Dos métodos diferentes han sido estudiados en la preparación de catalizadores basados en sepiolita natural promovidos con Ni y Co. Se ha comprobado que los catalizadores sintetizados mediante el método de precipitación muestran unos tamaños de partícula metálica de Ni y Co significativamente más pequeños que los preparados mediante el método de impregnación. Todos los catalizadores estudiados presentan alta actividad, selectividad a H₂ y baja selectividad a productos no deseados tales como CO, CH₄, C₂H₄ y C₂H₄O. No obstante, se ha comprobado que existe una elevada deposición de coque y sinterización, aunque no se ha detectado desactivación en el tiempo de reacción estudiado. Probablemente, la formación de carbón en forma de nanotubos podría explicar que no se haya detectado desactivación. En cuanto a la sinterización, aunque se ha visto que es elevada, las partículas metálicas después de reacción aún tienen un tamaño menor comparado con el resto de catalizadores, lo que explicaría que se mantenga la actividad en el tiempo de reacción estudiado. Entre los catalizadores estudiados, se ha visto que destaca el material Co-Sep, produce las mayores cantidades de H₂ y las menores concentraciones de productos no deseados. Por lo tanto, este catalizador se tendrá en cuenta como posible candidato para estudios posteriores de estabilidad frente al reformado de residuos vitivinícolas y procesos de conformado de cara a su posible escalado industrial.
5. Los catalizadores que finalmente se han seleccionado para los estudios de estabilidad frente al reformado de residuos vitivinícolas y proceso de conformado

han sido: CoLaHT y Co-Sep. Se ha visto que presentan la conversión completa de etanol, las mayores selectividades a H_2 y menores selectividades a CO y CH_4 junto a la ausencia de subproductos no deseados como C_2H_4 y C_2H_4O . Ambos catalizadores han sido estudiados inicialmente en el reformado de Bioetanol A (vinaza industrial) que presenta diferentes impurezas, entre ellas azufre. De los dos catalizadores, el basado en sepiolita (Co-Sep) presentó muy buena estabilidad a 773 K con más de 160 h de funcionamiento ininterrumpido sin presentar signos de desactivación. Los estudios de estabilidad con el catalizador Co-Sep a 773 K en el reformado del Bioetanol B, con un elevado contenido en azufre, muestran la desactivación del catalizador desde el inicio de la reacción. Esta desactivación se ha comprobado que se debe fundamentalmente al envenenamiento de las partículas metálicas de Co por el azufre presente. En cuanto al catalizador Co-Sep conformado se ha visto que presenta una desactivación más acusada en el reformado del Bioetanol B comparada con el catalizador sin conformar. Este resultado parece estar relacionado con la elevada temperatura utilizada en el proceso de conformado (1573 K) que estaría provocando una elevada sinterización de las partículas metálicas de Co. Con el fin de mejorar este proceso, se ha llevado a cabo un estudio de optimización del proceso de conformado. El resultado de esta optimización ha sido la obtención de catalizadores conformados de Co-Sep y CoLaHT que presentan una estabilidad igual o más elevada, en el caso de la muestra CoLaHT, en el reformado del Bioetanol A. Concretamente, el material conformado CoLaHT ha pasado de presentar una desactivación clara tras 35 h de reacción a funcionar sin desactivación durante más de 80 h.

Producción Científica

Artículos

1. **A. Fuertes, J.F. Da Costa-Serra, A. Chica**, “New catalysts based on Ni-Birnessite and Ni-Todorokite for the efficient production of hydrogen by bioethanol steam reforming”, *Energy Procedia*, 29, 181-191, (2012).
2. **J.F. Da Costa-Serra, M.T. Navarro, F. Rey, A. Chica**, “Bioethanol steam reforming on Ni-based modified mordenite. Effect of mesoporosity, acid sites and alkaline metals”, *Int. J. Hydrogen Energy*, 37, 7101-7108, (2012).
3. **J.F. Da Costa-Serra, A. Chica**, “Bioethanol steam reforming on Co/ITQ-18 catalyst: Effect of the crystalline structure of the delaminated zeolite ITQ-18”, *Int. J. Hydrogen Energy*, 36, 3862-3869, (2011).
4. **J.F. Da Costa-Serra, R. Guil-López, A. Chica**, “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 active phases”, *Int. J. Hydrogen Energy*, 35, 6709-6716, (2010).

Patentes

1. En estos momentos se está elaborando una Patente de Invención relacionada con la síntesis de catalizadores conformados para su empleo en el reformado de bioetanol procedente de residuos vitivinícolas a nivel industrial.

Congresos

1. **S. Sayas, J.F. Da Costa-Serra, A. Chica**, “Delaminated zeolites as effective supports for the preparation of bioethanol steam reforming catalysts with high activity, selectivity and stability”, 17th International Zeolite Conference (IZC), (ISSN 978-5-903391-97-4), 278-278, (2013).
2. **J.F. Da Costa-Serra, J. Carratala, R. Beneito, L. Rey, A. Chica**, “Designing a “Green” Nanostructured Catalytic Material for the Sustainable Production of Hydrogen”, European Congress and Exhibition on Advanced Materials and Processes (EUROMAT 2013), 1-1, (2013).

3. **J.F. Da Costa-Serra, A. Chica**, “CATALIZADORES DE COBALTO BASADOS EN SEPIOLITA NATURAL APLICADOS AL REFORMADO CON VAPOR DE BIOETANOL”, Reunión de la Sociedad Española de Catálisis (SECAT 2013), 101- 102, (2013).
4. **N. Blanch-Raga, A.E. Palomares, J. Martínez-Triguero, J.F. Da Costa-Serra, A. Chica, M. Puche, J. González-Prior, B. de Rivas, R. López-Fonseca**, “OXIDACIÓN CATALÍTICA DE 1,2-DICLOROETANO”, Reunión de la Sociedad Española de Catálisis (SECAT 2013), 325-326, (2013).
5. **J.F. Da Costa-Serra, J. Carratala, R. Beneito, L. Rey, A. Chica**, “Sustainable Production of Hydrogen from Steam Reforming of Bioethanol Using a Recycled Catalytic Material”, 14th EuCheMS International Conference on Chemistry and the Environment (ICCE 2013), 109-109, (2013).
6. **A. Fuertes, J.F. Da Costa-Serra, A. Chica**, “Reformado de bioetanol sobre nuevos catalizadores de Ni basados en sepiolita natural como soporte. Influencia del método de incorporación del Ni”, XXIII Congreso Iberoamericano de Catálisis (CICAT 2012), (ISSN 978-987-657-806-6), 1-1, (2012).
7. **A. Fuertes, J.F. Da Costa-Serra, A. Chica**, “Nobel Bioethanol Steam Reforming Catalysts Based on Delaminated Zeolites Promoted with Cobalt”, Energy & Materials Research Conference (EMR 2012), (ISSN 978-1-61233-558-2), 248-248, (2012).
8. **C. Fdez-Caballero, J.F. Da Costa-Serra, A. Chica**, “Nuevos catalizadores basados en calcofanita promovida con níquel aplicados al reformado con vapor de agua de bioetanol”, V Congreso Nacional de Pilas de Combustible (CONAPPICE 2012), 1-1, (2012).
9. **A. Fuertes, J.F. Da Costa-Serra, A. Chica**, “New catalysts based on birnessites and todorokites for the efficient production of hydrogen by bioethanol steam reforming”, 19th World Hydrogen Energy Conference (WHEC 2012), 1-1, (2012).
10. **J.F. Da Costa-Serra, M.T. Navarro, F. Rey, A. Chica**, “Bioethanol Steam Reforming on Modified Mordenite Zeolite”, 5th International FEZA Conference, (ISSN 9788483637227), 764-765, (2011).
11. **J.F. Da Costa-Serra, J. Vilaplana, R. Beneito, A. Chica**, “Reformado de bioetanol sobre cobalto soportado en ZnO obtenido a partir del reciclado de residuos procedentes de la industria del juguete”, Reunión de la Sociedad Española de Catálisis (SECAT 2011), (ISSN 978-84-939090-0-0), 95-96, (2011).

12. **J.F. Da Costa-Serra, A. Chica**, “Hydrogen production for bioethanol steam reforming over Co supported on delaminated zeolites”, 10th European Congress on catalysis (EuropaCAT 2011), 17-17, (2011).
13. **J.F. Da Costa-Serra, M.T. Navarro, F. Rey, A. Chica**, “MODIFIED COMMERCIAL FAUJASITE AS COBALT SUPPORT FOR THE STEAM REFORMING OF BIOETHANOL. INFLUENCE OF MESOPOROSITY AND ALKALINE METALS ON THE CATALYTIC PERFORMANCE”, ICH2P-11, 81-88, (2011).
14. **J.F. Da Costa-Serra, A. Chica**, “Desarrollo de nuevos catalizadores de reformado con vapor basados en zeolitas deslaminadas. Producción de hidrógeno a partir de bioetanol utilizando Co/ITQ-18 como catalizador de reformado”, IV Congreso Nacional de Pilas de Combustible CONAPPICE 2010, (ISSN 978-84-693-2330-4), 1-2, (2010).
15. **J.F. Da Costa-Serra, J. Vilaplana, R. Beneito, A. Chica**, “Producción Sostenible de Hidrógeno utilizando sustratos y catalizadores de origen renovable”, XIII Congreso Nacional de Ingeniería Química (CNIQ2010), 1-9, (2010).
16. **J.F. Da Costa-Serra, S. Sayas, A. Chica**, “Desarrollo de nuevos materiales catalíticos para el reformado con vapor de agua de compuestos fósiles y de origen renovable. Reformado de bioetanol y alconaftas”, XXII Congreso iberoamericano de Catálisis, 1-2, (2010).
17. **J.F. Da Costa-Serra, A. Chica**, “Delaminated zeolites as support of active metals for the preparation of highly active and selective catalysts for hydrogen production. Steam reforming of bioetanol”, 18th World Hydrogen Energy Conference (WHEC 2010), 1-9, (2010).
18. **S. Sayas, J.F. Da Costa-Serra, A. Chica**, “Reformado con vapor de agua de bioetanol sobre catalizadores de Ni y Co. Influencia del soporte y del método de incorporación del Ni y Co”, Reunión Sociedad Española de Catálisis (SECAT 2009), (ISSN 978-84-692-3159-3), 61-62, (2009).
19. **J.F. Da Costa-Serra, A. Chica**, “Bioethanol steam reforming over Ni/ZnO and Co/ZnO catalysts. Effect of ZnO morphology and crystalline size over the catalytic performance”, 3rd International Workshop on hydrogen, 1-2, (2009).
20. **J.F. Da Costa-Serra, S. Sayas, A. Chica**, “Bioethanol steam reforming over Co supported on magnesia. Influence of MgO textural properties over the catalytic

performance”, II Simposium ibérico de hidrógeno, pilas de combustibles y Baterías avanzadas (HYCELTEC 2009), 1-1, (2009).

21. **J.F. Da Costa-Serra, S. Sayas, A. Chica**, “Hydrogen production from bioethanol over Ni-Re catalyst prepared from Zn-layered double hydroxide (Zn-LDH) precursor. Influence of Re addition”, 9th European Congress on Catalysis (EuropaCAT 2009), 493-493, (2009).
22. **J.F. Da Costa-Serra, S. Sayas, A. Chica**, “High yield of hydrogen production by steam reforming of bioethanol over nickel-supported catalysts”, CLEAR Summer School 2009: Catalysis Lectures for Environmental Applications and Renewables, 42-43, (2009).

Resumen

A lo largo de esta Tesis se han propuesto diferentes catalizadores promovidos con Ni y 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 y 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 y 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 desactivó 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.

Abstract

Throughout this Thesis it has been proposed various catalysts promoted with Ni and Co for the production of hydrogen from ethanol reforming. It has been studied their synthesis, physicochemical properties and catalytic behavior in order to find the most active, selective and stable catalysts. The study of physicochemical properties of these materials has been carried out by the combined use of various characterization techniques such as N₂ adsorption (BET) and pyridine (acidity), XRD, FTIR, Raman and electron microscopy (SEM/TEM).

In chapter 3 is presented the study of commercial zeolite Y and Mordenite "mesoporosed" and exchanged with Na. The use of mesoporous zeolites as support has allowed to prepare ethanol reforming catalysts with high activity, high selectivity to H₂ and low selectivities to CO and CH₄. These results seem related to the presence of mesoporous where the Ni and Co metallic particles could be deposited resulting in smaller sizes and more stable during the reforming reaction. Besides these commercial zeolites have been also prepared and studied the delaminated zeolites ITQ-2 and ITQ-18 promoted with Ni and Co. The catalysts prepared with these zeolites showed high activity compared to a reference sample prepared with amorphous silica as support. The good results obtained seem to be related to the higher external surface area of these zeolites, the small size of the metal particles supported and its structured character.

In chapter 4 are shown the results obtained in the study of catalysts based on LDH-Zn promoted with different amounts of Ni and Co. It has been found that the metal particle size increases with the amount of Ni and Co incorporated. Among them, 20CoHT showed the best results. However, this catalyst exhibited a large coke deposition. In order to reduce the high production of coke a new formulation was prepared incorporating La. The addition of La decreased significantly the coke deposition and increased slightly the reducibility of Co. These improvements led to a new formulation with high reactivity, selectivity and stability.

In chapter 5 it has been prepared and studied catalysts based on structured manganese oxides (SMO) promoted with Ni and Co. The SMO prepared in this Thesis have been based on birnessite-BIR and todorokite-TOD, with laminar and microporous structure, respectively. It has been found that the lowest size of the Ni and Co metallic particle sizes are obtained with catalysts based on todorokite. All SMO studied have shown high activity and selectivity to H₂, with low yields of CO and CH₄. Nevertheless, the best results were obtained with Co-TOD sample with high activity and selectivity to H₂, and the lowest selectivities to CO, CH₄ and byproducts. The main problem of these catalysts is related to the generation of coke and high sinterization of the metallic particles that occur during the reforming reaction.

In chapter 6 the use of natural sepiolite is presented as support of Ni and Co. In this chapter it has been studied the influence of two different Ni and Co incorporation methods on the

catalytic performance. It has been found that the precipitation method allows the formation of metal particles of Ni and Co significantly smaller than the impregnation method, leading to more active catalysts in the reforming of ethanol. The catalyst Co-Sep produced the highest concentrations of H₂ and lowest concentrations of undesired products. It has been also observed that these materials have a high coke deposition and metallic sinterization. However, no deactivation was detected in the reaction time studied, what could be due to the formation of carbon nanotubes. Referent to sinterization, in the samples prepared by precipitation was found that the size of the metallic particles after reaction still remained low, explaining that deactivation was not detected.

Finally, in chapter 7, it has been selected two catalysts in order to study their stability and influence of pelletization process in their catalytic activity. The catalysts selected were those that presented the best balance activity-selectivity and simplicity of the preparation method. These catalysts have been CoLaHT and Co-Sep. Initially the catalytic behavior of these materials in restored vinasse (alcoholic wine industry waste) was studied. The sepiolite-based catalysts (Co-Sep) presented excellent results, maintaining its activity for more than 160 hours of reaction. This catalyst was also studied in the reforming of other alcoholic residue with high sulfur content (440 ppm). In this case the Co-Sep catalyst was deactivated from the beginning of the reaction. This deactivation is due to the poisoning of the metallic particles of Co with sulfur. Finally, this same catalyst was studied after its conformation. The pelletized catalyst exhibited lower catalytic activity and selectivity than its corresponding powdered material. This poor result seems to be related with the calcination temperature used in the conformed process (1573 K), which leads to a high sinterization of metallic Co particles. In order to improve the conformation process, it was carried out optimization studies, which allowed to prepare new conformed Co-Sep and CoLaHT samples with higher catalytic activity and selectivity than their corresponding powdered material.

The results presented in this Thesis show that it is possible to produce hydrogen from bioethanolic wastes using catalysts based on natural sepiolite or Zn-LDH promoted with Co. These catalysts show excellent catalytic performance (high activity, selectivity and stability) once they have been conformed. Therefore, they would be catalytic materials with great potential to be applied industrially.

Resum

Al llarg d'esta Tesi s'han proposat diferents catalitzadors promoguts amb Ni i Co per a la producció d'hidrogen a partir del reformat d'etanol. S'ha estudiat la seua síntesi, propietats fisicoquímiques i comportament catalític per tal de trobar els catalitzadors més actius, selectius i estables. L'estudi de les propietats fisicoquímiques d'aquests materials s'ha dut a terme mitjançant l'ús combinat de diverses tècniques de caracterització com ara Adsorció de N₂ (àrea BET) i piridina (acidesa), DRX, FTIR, Raman i microscòpia electrònica (SEM/TEM).

En el capítol 3 es presenta l'estudi de zeolites comercials Y i Mordenita "mesoporitzades" i intercanviades amb Na. La utilització de zeolites mesoporitzades com a suport porta a la preparació de catalitzadors de reformat d'etanol amb alta activitat, elevada selectivitat a H₂ i baixes selectivitats a CO i CH₄. Aquests resultats semblen estar relacionats amb la presència de mesopors en què el metall pot dipositar (Ni i Co) donant lloc a mides de partícules metàl·liques més xicotetes i més estables durant la reacció de reformat. Al costat d'estes zeolites comercials també s'ha preparat i estudiat les zeolites deslaminades ITQ-2 i ITQ-18 promogudes amb Ni i Co. Els catalitzadors preparats amb estes zeolites també van presentar una elevada activitat comparada amb una mostra de referència preparada amb sílice amorfa com a suport. Els bons resultats obtinguts semblen estar relacionats amb l'elevada superfície externa d'estes zeolites, la xicoteta grandària de les partícules metàl·liques suportades i el seu caràcter estructurat.

En el capítol 4 es presenten els resultats obtinguts en l'estudi de catalitzadors basats en HDL de Zn promoguts amb diferents quantitats de Ni i Co. S'ha pogut comprovar que la mida de partícula metàl·lica augmenta amb la quantitat de Ni o Co incorporada. Entre tots els catalitzadors el 20CoHT és el que presenta els millors resultats. No obstant això, per tal de disminuir l'elevada producció de coc que presenta aquesta mostra es va preparar una nova formulació amb La. L'addició de La al catalitzador 20CoHT va millorar considerablement la deposició de coc i lleugerament la reductibilitat del Co, el que va portar al fet que aquesta nova formulació presentés una major activitat, selectivitat i estabilitat.

En el capítol 5 s'han preparat i estudiat catalitzadors basats en òxids de manganès estructurats (OME) promoguts amb Ni i Co. Els OME que s'han preparat posseeixen estructura laminar (birnesita-BIR) i microporosa (todorokita-TOD). S'ha vist que els menors mides de partícula metàl·lica de Ni i Co s'obtenen amb els catalitzadors basats en todorokita. Tots els OME estudiats presenten una elevada activitat i selectivitat a H₂, amb baixes produccions de CO i CH₄. Destaquen els resultats del Co-TOD, ja que a més de presentar una elevada activitat i selectivitat a H₂, presenta les selectivitats més baixes a CO, CH₄ i subproductes. El problema fonamental d'aquests catalitzadors sembla estar relacionat

amb la generació de carbó i amb l'elevada sinterització dels centres metàl·lics que es produeixen durant la reacció de reformat.

En el capítol 6 es presenta la utilització de la sepiolita natural com a suport de Ni i Co. En aquest capítol s'ha estudiat la influència del mètode d'incorporació d'aquests metalls sobre la seua activitat catalítica. S'ha comprovat que el mètode de precipitació permet la formació de partícules metàl·liques de Ni i Co significativament més xicotetes que el mètode d'impregnació, el que porta a obtenir catalitzadors més actius en el reformat d'etanol. Entre tots catalitzadors preparats destaca la mostra Co-Sep, la qual produeix elevades concentracions d'hidrogen i baixes concentracions de productes no desitjats. També s'ha observat que aquests materials presenten una elevada deposició de coc i sinterització metàl·lica. No obstant això, no es va detectar desactivació en el temps de reacció estudiat. La formació majoritària de carbó en forma de nanotubs podria explicar que no s'hagi detectat aquesta desactivació. Pel que fa a la sinterització, en les mostres preparades per precipitació s'ha vist que les partícules metàl·liques després de reacció encara mantenen una mida molt xicoteta, el que explicaria que la seua influència sobre la pèrdua d'activitat no sigui encara determinant.

Finalment, al capítol 7, s'han seleccionat dos catalitzadors amb la finalitat d'estudiar la seua estabilitat i conformat com a passos previs a l'escalat i aplicació industrial dels mateixos. Els catalitzadors seleccionats han estat aquells que presentaven el millor balanç activitat-selectivitat catalítica i simplicitat del mètode de preparació. Aquests catalitzadors han estat CoLaHT i Co-Sep. Inicialment es va estudiar el comportament catalític d'aquests materials en reformats de vinasses (residus alcohòlics de la indústria vitivinícola). Dels dos catalitzadors el basat en sepiolita (Co-Sep) va presentar excel·lents resultats, mantenint la seua activitat durant més de 160 hores de reacció. Aquest catalitzador també es va estudiar en el reformat d'un altre residu alcohòlic procedent del destil·lat de vinasses que posseeix un alt contingut en sofre (440 ppm). En aquest cas el catalitzador Co-Sep es va desactivar des de l'inici de la reacció. Aquesta desactivació es deu a l'enverinament de les partícules metàl·liques de Co amb el sofre. Finalment, es va estudiar aquest mateix catalitzador després de sotmetre-ho a un procés de conformat, observant que la seua activitat disminueix ràpidament durant el reformat dels residus procedents del destil·lat de vinasses. Aquest mal resultat s'ha vist que està relacionat a més de amb el sofre present en el residu, amb la temperatura de calcinació utilitzada en el procés de conformat (1573 K), que porta a la sinterització del Co a partícules metàl·liques de grans dimensions. En una etapa posterior s'ha dut a terme una optimització del procés de conformat aconseguint mostres conformades amb una activitat similar per a la mostra Co-Sep, i fins i tot superior per al material CoLaHT, comparat amb els catalitzadors sense conformar.

Els resultats que es presenten en aquesta Tesi mostren que és possible dur a terme el reformat de residus bioetanòlics per produir hidrogen de manera sostenible utilitzant catalitzadors basats en sepiolita natural o HDL de Zn promoguts amb Co. Aquests catalitzadors presenten un excel·lent comportament catalític (alta activitat, selectivitat i

estabilitat) una vegada que han estat conformats. Per tant, es tractaria de materials catalítics amb un gran potencial per ser aplicats industrialment.

