

Universidad Rey Juan Carlos

Escuela Superior de Ciencias Experimentales y Tecnología



INGENIERO QUÍMICO

Curso académico 2010/2011

Trabajo Fin de Carrera

**PRODUCCIÓN DE HIDRÓGENO A PARTIR DE ETANOL CON
CATALIZADORES DE CO SOPORTADOS SOBRE MATERIALES
SILÍCEOS: INCORPORACIÓN DE AGENTES DOPANTES**

Autor: Esther García Haro

Directores: Jose Antonio Calles Martín

Arturo J. Vizcaíno Madrideojos

Agradecimientos.

A mi familia y sus valores de constancia y esfuerzo.

A mis tutores.

A todas aquellas personas que me han apoyado y a las que no.

A Iván porque su esfuerzo ha sido mayor que el mío.

ÍNDICE

1. Resumen.....	1
2. Introducción.....	3
2.1. Interés del Hidrógeno.....	3
2.2. Aplicaciones Industriales del Hidrógeno.....	6
2.3. Producción del Hidrógeno.....	9
2.3.1. Reformado con vapor.....	12
2.3.2. Oxidación parcial.	13
2.3.3. Gasificación.	14
2.3.4. Electrolisis del agua.	15
2.3.5. Descomposición térmica.	15
2.3.6. Procesos fotoquímicos.	16
2.3.7. Procesos fotobiológicos.....	16
2.3.8. Comparativa de los procesos.....	16
2.4. Reformado de etanol con vapor.....	20
2.4.1. Condiciones de operación.....	23
2.4.2. Catalizadores.....	23
2.4.3. Soportes.....	29
2.5. Materiales meso-estructurados.....	31
3. Objetivos.....	34
4. Procedimiento experimental.....	35
4.1. Reactivos utilizados.....	35
4.2. Instalación experimental.....	36
4.3. Metodología experimental.....	39
4.3.1. Síntesis de los catalizadores.....	40
4.3.2. Caracterización de los catalizadores.....	42
4.3.3. Reacción de reformado de etanol con vapor de agua.....	44
5. Resultados y discusión.....	46
5.1. Caracterización de soportes.....	46
5.1.1. Soportes silíceos.....	46
5.1.2. Soportes modificados.....	49
5.2. Caracterización de catalizadores.....	52
5.3. Resultados catalíticos.....	59
5.3.1. Parámetros principales.....	60
5.3.2. Selectividades a productos C1 y C2.....	61
5.3.3. Evolución de la conversión.....	63
6. Conclusiones.....	66
7. Recomendaciones.....	68
8. Bibliografía.....	69

1. RESUMEN.

El presente proyecto forma parte de la línea de investigación desarrollada por el Grupo de Ingeniería Química y Ambiental de la Universidad Rey Juan Carlos sobre Producción de Hidrógeno. Concretamente este estudio de investigación se enfoca en la producción de hidrógeno por reformado de etanol con vapor centrándose en el desarrollo de catalizadores de cobalto soportados que mejoren los rendimientos en su producción.

La demanda energética mundial no deja de aumentar. El estado del bienestar, ha generado el "estado del gasto y de la dependencia energética". No es de extrañar por tanto, que uno de los parámetros más importantes para clasificar el grado de desarrollo de un país, sea su gasto energético per cápita. La energía ha pasado a lo largo de la historia, de ser un instrumento al servicio del ser humano para satisfacer sus necesidades básicas, a ser la gran amenaza -motor y eje de la problemática ambiental- que se cierne sobre el planeta, hipotecando la existencia de las generaciones venideras. Por ello, se debe lograr que satisfaciendo las necesidades actuales de energía, ésta sea producida sin alterar los almacenes energéticos que cumplen una función de equilibrio ecológico, y que su uso no sea origen de fuentes de contaminación ni aumento del deterioro actual y futuro del entorno.

La utilización de hidrógeno como vector energético supone una alternativa interesante para conseguir estos objetivos y está tomando fuerza como sucesor de una economía basada en los combustibles fósiles, por ello, se están llevando a cabo numerosos estudios para conseguir mayores eficiencias en las alternativas para conseguir hidrógeno. Esto supondría la combinación de las fuentes renovables (energía limpia) para producir hidrógeno por lo que no existirían emisiones de sustancias contaminantes ni en su producción ni en su uso.

En cuanto a su producción, el gas natural es actualmente una alternativa económicamente viable para la producción de H_2 , pero ésta no evita las emisiones a la atmósfera de CO_2 . Los alcoholes, en particular el etanol, se convierten en una adecuada materia prima para la obtención de hidrógeno, ya que está clasificado como un recurso renovable, pues se puede obtener de la biomasa de modo que las emisiones globales de dióxido de carbono pueden considerarse nulas. Es una opción a tener en cuenta por su elevada conversión y sus bajos costes de inversión, además el reformado con vapor de etanol se postula como un método limpio, rápido, económico y eficaz.

El reformado de etanol con vapor es un proceso complejo en el que interviene un gran número de reacciones. La dificultad que presenta es que se desarrolla a lo largo de un mecanismo que origina una elevada presencia de productos secundarios (CO , CO_2 y CH_4 principalmente) que compiten directamente con el producto principal, el hidrógeno. Además es frecuente la aparición de productos indeseables como el coque el cual pueden llevar a la desactivación del catalizador.

Unas reacciones se favorecen sobre otras dependiendo del catalizador utilizado, por lo que su elección tiene un papel vital en el proceso de reformado. Es por ello que es interesante realizar un estudio sobre los posibles catalizadores con el fin de maximizar la conversión de etanol y la selectividad hacia hidrógeno, minimizando así la presencia de otros compuestos, algunos tóxicos como el monóxido de carbono. De esta forma, se planteó como principal objetivo del presente proyecto de investigación la preparación de catalizadores de Co como metal activo en la reacción de reformado de etanol con vapor, en base a estudios bibliográficos y ensayos previos realizados en este Grupo de Ingeniería Química y Ambiental de esta Universidad.

Este estudio se ha centrado en la modificación del catalizador, de forma que a los catalizadores de cobalto se agregaron una serie de agentes dopantes como el Ce, La, Zr, Mg y Ca con el fin de mejorar las propiedades catalíticas y su comportamiento en el proceso de reformado de etanol con vapor.

Todos los catalizadores fueron sintetizados por impregnación, primero con los metales dopantes que modificaron el soporte y, posteriormente, con el precursor que contenían la fase activa metálica, el cobalto. Por tratamiento térmico posterior se obtenían los óxidos de estos metales, para finalmente en la etapa de reducción previa a la reacción conseguir los elementos metálicos en su menor estado de oxidación (Co⁰). Una vez preparados los catalizadores se han estudiado sus propiedades por medio de distintas técnicas de caracterización. Las técnicas utilizadas para caracterizar los materiales, han sido: adsorción-desorción de N₂ a 77K, DRX, TGA, ICP-AES y TPR; con el objetivo de conocer sus propiedades texturales, el contenido metálico en el catalizador, su estructura y distribución de la fase activa.

Para poder estudiar de manera más clara y concisa las diferencias en las conversiones de etanol entre los catalizadores en estudio se han utilizado condiciones de operación adversas como una velocidad espacial muy alta (GHSV = 14.000 h⁻¹) y temperaturas de 500°C más baja de lo normal para este tipo de reacción.

Con respecto a los catalizadores de cobalto silíceos sin dopar, se observa una clara diferencia en las propiedades al comparar los soportes de SiO₂ con los basados en SBA-15. Según los ensayos de caracterización, el catalizador Co/SBA-15 presenta partículas de Co₃O₄ de menor tamaño como consecuencia de su mayor área superficial y, por tanto, capacidad de acomodar la carga de cobalto.

Posteriormente, la caracterización y los resultados catalíticos pusieron de manifiesto el efecto positivo de la incorporación de agentes dopantes al soporte SBA-15. Se observó que aquellos catalizadores que se encontraban interaccionando más fuertemente con el soporte, mostraban también una gran dispersión de la fase activa. Al mismo tiempo, en estos casos, se observó una considerable reducción en el tamaño medio de los cristales de la fase de cobalto con respecto al catalizador sin dopar.

A partir de los resultados obtenidos sobre los materiales estudiados, se ha comprobado que el mejor catalizador es el Co/CeSBA-15 dado que alcanza una elevada conversión de etanol, una elevada selectividad a H₂ y por lo tanto un buen rendimiento. Además, debido a la disminución en la cantidad de coque (50%) y a la fácil reducibilidad de la fase de Co, se ha mantenido la actividad de éste a lo largo del tiempo.

2. INTRODUCCIÓN.

El hidrógeno es el átomo más ligero y simple de todos los elementos del sistema periódico ($1s^1$), consta de un núcleo de unidad de carga positiva y un solo electrón. Tiene número atómico 1 y peso atómico de 1,00797. En condiciones normales de presión y temperatura es un gas biatómico de fórmula H_2 , no tóxico y muy inflamable, incoloro, inodoro e insípido. Tiene una gravedad específica de 0,0899 g/L (el aire es 14,4 veces más pesado). Su punto de ebullición es de tan sólo 20,27 K (-252,88°C) y su punto de fusión de 14,02 K (-259,13°C).

Es uno de los constituyentes principales del agua y de toda la materia orgánica, y está distribuido de manera amplia no sólo en la Tierra sino en todo el universo. El hidrógeno a pesar de ser el elemento más abundante en el universo no es una fuente de energía, sino un vector energético (es decir, un portador de energía) que puede producirse mediante energía solar, eólica o hidráulica como fuentes de electricidad, aunque hoy en día aproximadamente el 95 % se obtiene a partir de combustibles fósiles [1].

2.1. Interés del Hidrógeno.

La obtención de luz y calor está vinculada a la producción y al consumo de energía. El ser humano desde sus primeros pasos en la tierra, y a lo largo de la historia, ha sido un buscador de formas de generación de esa energía necesaria y facilitadora de una vida más agradable. Gracias al uso y conocimiento de las formas de energía ha sido capaz de cubrir necesidades básicas: luz, calor, movimiento, fuerza, y alcanzar mayores cotas de confort para tener una vida más cómoda y saludable.

La necesidad de aumento productivo de las sociedades industrializadas lleva consigo un incremento de los bienes de consumo y la creación de un mecanismo en el que se establece una equivalencia entre el confort y el consumo. Así, la demanda de energía no sólo ha tenido que crecer en la industria, sino también en los consumidores de los productos manufacturados, dado que estos precisan mayoritariamente energía para cumplir con su finalidad. Para satisfacer esta demanda se hace precisa una mayor generación y oferta de energía.

El hombre ha descubierto que la energía se encuentra almacenada en diversas formas en la naturaleza, (masas de agua, direcciones de viento, bosques,) que son susceptibles de ser transformadas en la forma de energía precisa en cada momento (luz y calor inicialmente, fuerza y electricidad con posterioridad), e incluso adoptar nuevos sistemas de producción y almacenamiento de energía para ser utilizada en el lugar y momento deseado: energía química, hidráulica, nuclear,...

Sin embargo, junto con a este descubrimiento de almacenes naturales, se ha producido una modificación del entorno y un agotamiento de los recursos del medio ambiente. Así, el uso de la energía ha acarreado un efecto secundario de desertización, erosión y contaminación principalmente, que ha propiciado la actual problemática medioambiental y el riesgo potencial de acrecentar la misma con los desechos y residuos de algunas de las formas de obtención de energía.

En resumen, tres son los problemas a los que nos ha abocado el consumo desmedido de la energía: En primer lugar, un deterioro del entorno; en segundo lugar, un paulatino agotamiento de los recursos naturales; y en tercer lugar, un desequilibrio irracional en el reparto del consumo y uso de la energía [2].

Las motivaciones principales que conducen las políticas actuales energéticas y medioambientales se centran en la reducción de las emisiones de CO₂ y en asegurar el abastecimiento energético. Ante esta situación, el hidrógeno se está planteando como una alternativa al actual sistema de energía mundial que serviría para proporcionar la mayor parte de las necesidades energéticas de la sociedad. En un futuro se podría llegar a eliminar la dependencia actual a los combustibles fósiles, generando H₂ de forma limpia y económica, ya que este podría ser generado a partir de otras fuentes primarias, como las renovables o la nuclear. Para la implantación de esta economía aun es necesario superar retos tecnológicos, económicos y sociales.

En el apartado energético, hay que tener en cuenta que el hidrógeno no es un recurso natural, ya que no se encuentra en la naturaleza, ni se puede extraer como se hace con el gas natural. El hidrógeno es un vector energético o un portador de energía, lo que quiere decir que no es una fuente de energía, sino que primero hay que producirlo a partir de otras materias primas como los hidrocarburos o el agua, consumiendo energía de fuentes primarias (renovables o fósiles) [3].

El uso del H₂ como vector de energía es considerado como una de las mejores opciones, ya que presenta numerosas ventajas frente a sus competidores:

- Es el elemento más abundante en la Tierra. Se obtiene de otras materias primas y de fuentes renovables y tras su combustión, solamente se produce calor y vapor de agua.
- Es un gas incoloro, inodoro y no tóxico. Es el más ligero de todos los compuestos, por lo que en caso de fuga, difundiría rápidamente a la atmósfera (ya que posee, una elevada capacidad de dispersión).
- Es un combustible en un amplio intervalo de concentraciones, pero no es inherentemente explosivo.
- Requiere solamente un 5% de O₂ para mantener la combustión frente al 12% requerido por los hidrocarburos combustibles.
- Tras su uso para obtener energía, no existen emisiones de sustancias contaminantes, solamente vapor de agua, por lo que es un sistema limpio.
- Debido a su baja viscosidad, podría ser más barato transportar H₂ en tuberías que electricidad por cables.

- A diferencia de la energía eléctrica, se puede almacenar en grandes cantidades. Se puede transportar a largas distancias tanto en fase gas a presión, como en fase líquida a baja temperatura pero todavía están en estudio dichas mejoras.
- Almacena gran cantidad de energía por unidad de peso (33,3 kWh/kg), y su baja densidad (0,0089 g/L) explica su bajo contenido en volumen. En la Figura 2.1. se muestra el contenido energético por unidad de peso y volumen de diferentes fuentes de energía en comparación con el hidrógeno.

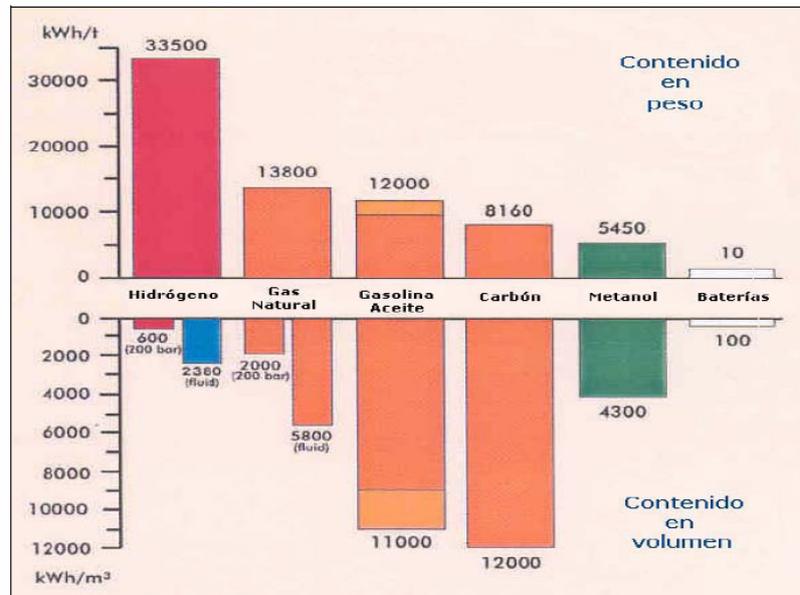


Figura 2.1. Contenido energético de diversas fuentes de energía.

Pero a su vez es necesario tener en cuenta algunas consideraciones para que la implantación del hidrógeno sea viable como fuente de energía:

- Hay que producirlo, ya que no se encuentra en estado libre en la naturaleza por su alta reactividad. Por tanto, no es una fuente de energía primaria, sino un portador (vector) energético.
- Los métodos actuales resultan costosos y se basan principalmente en la gasificación de combustibles fósiles a altas presiones y temperaturas. Los procesos basados en energías renovables o energía nuclear no se encuentran suficientemente desarrollados y a nivel industrial su coste es aún mayor.
- Para dar respuesta a una demanda global de este tipo de energía, se necesitaría el desarrollo de un sistema de distribución de hidrógeno similar al que existe hoy en día para la gasolina.
- Una vía de utilización, y que cada vez está siendo más considerada, está en las pilas de combustible. No obstante, a día de hoy, su precio y fiabilidad supone otra barrera a la aplicación masiva de esta tecnología. Usar electrodos con catalizadores de metales nobles como el paladio y el platino, tienen un elevado precio de mercado y problemas de envenenamiento, sobre todo en procesos que utilizan hidrógeno de menor pureza.
- El hidrógeno es un compuesto altamente inflamable y potencialmente explosivo en contacto con el oxígeno de la atmósfera. Por ello, se deben adoptar normativas de seguridad específicas.

Como se ha podido comprobar y a pesar de los inconvenientes que tiene el hidrógeno, y que hay que mejorar, presenta importantes ventajas sobre los combustibles de uso cotidiano actuales, lo que le hace atractivo de cara a convertirse en una importante fuente de energía que no deja residuos y que protege el medioambiente, constituyendo una clara alternativa al petróleo. En la Tabla 2.1. se recogen las mejoras obtenidas en una economía del hidrógeno frente a la economía del petróleo actual:

Tabla 2.1. Mejoras obtenidas en una economía de hidrógeno [4].

Origen de los problemas.	Efectos Medioambientales.	Efectos de la economía del Hidrógeno.
Emisiones de CO ₂ y CH ₄	Efecto invernadero.	Reducción del calentamiento global en 50 años.
Emisiones de SO ₂ de combustiones.	Lluvia ácida, corrosión de metales, contaminación de fauna, etc.	Producción de electricidad libre de emisiones.
Compuestos refrigerantes Fluorohidrocarbonos.	Cáncer de piel y deterioro de la capa de ozono.	Refrigeración termoeléctrica a partir de pilas de combustible.
Inhalación de gasolina y derivados.	Cáncer.	H ₂ como combustible.
Materiales orgánicos añadidos a la comida.	Disminución de la inteligencia debido a Hg en el pescado.	Producción de comida a partir de H ₂ .
Vertidos de aceite en el mar.	Inhibición de la formación de plancton.	Sustitución de aceite por células solares de H ₂ .
Aguas Residuales.	Fango distribuido por la tierra. Lluvia con metales tóxicos.	Tratamiento electroquímico con CO ₂ , H ₂ y N ₂ .
Basura y residuos.	Contaminación.	Pirolisis de la basura a partir de H ₂ .
Residuos nucleares.	Efectos tóxicos debido a la bioacumulación.	Eliminación de centrales nucleares.

Estas mejoras hacen que el hidrógeno sea un combustible atractivo de cara al futuro como fuente de energía versátil, que no deja residuos y protege el medioambiente, constituyendo así una clara alternativa al petróleo [4, 5].

2.2. Aplicaciones industriales del Hidrógeno.

Aunque anteriormente se han explicado las nuevas aplicaciones del hidrógeno como un vector energético que puede conducir a importantes cambios, tradicionalmente ha existido una producción y unas aplicaciones a este elemento muy diversas.

El hidrógeno no es un producto barato, por lo que, a pesar de sus propiedades como combustible, sus aplicaciones han sido otras y su producción no demasiado elevada. Sus principales aplicaciones se presentan a continuación:

- **Industria Química.** El hidrógeno es materia prima o interviene en los procesos de producción de muchos productos químicos de uso cotidiano como puede ser el amoníaco, detergentes, materiales de plástico, productos intermedios del sector textil, etc. El hidrógeno es un compuesto de gran interés para la industria química, participando en reacciones de adición en procesos de hidrogenación o como agente reductor en procesos de reducción. A continuación se citan algunos de los procesos más importantes en los que participa [6]:
 - Síntesis de amoníaco: el amoníaco se obtiene por la reacción catalítica entre N_2 y H_2
 - Tratamiento de carbón: Mediante el tratamiento de carbón en presencia de hidrógeno, en diferentes condiciones de presión, temperatura, pueden obtenerse productos líquidos y/o gaseosos mediante diferentes procesos (hidrogenación, hidropirólisis, y gasificación hidrogenante).
 - Aprovechamiento del Gas de Síntesis: La producción de hidrógeno a partir de hidrocarburos conduce a una mezcla de gases formada principalmente por hidrógeno y monóxido de carbono. Esta mezcla de gases se denomina Gas de Síntesis debido a su empleo en procesos de síntesis de productos químicos especiales, como por ejemplo la síntesis de metanol, síntesis Fisher-Tropsch, hidroformilación de olefinas (síntesis oxo) y síntesis de metano y etileno, entre otras.
 - Síntesis orgánica: En química orgánica el hidrógeno participa en un gran número de procesos de hidrogenación o reducción para la obtención de productos químicos e intermedios.
 - Síntesis inorgánica: El hidrógeno es imprescindible en procesos de importancia comercial como por ejemplo la producción de ácido clorhídrico, peróxido de hidrógeno, hidroxilaminas, etc [7].
- **Industria del refino.** Los procesos de hidrogenación en refinería tienen como objetivo principal la obtención de fracciones ligeras de crudo a partir de fracciones pesadas, aumentando su contenido en hidrógeno y disminuyendo su peso molecular. De forma simultánea pueden eliminarse elementos indeseados como azufre, nitrógeno y metales. El hidrógeno interviene en muchas de las actividades que se llevan a cabo dentro de una refinería, entre las que destaca el hidrocracking, mediante el cual se rompen las moléculas de hidrocarburos, y el hidrotratamiento, para la eliminación de azufre y nitrógeno con objeto de cumplir la normativa de formulación de los distintos productos de la refinería.
- **Industria metalúrgica.** Es utilizado en este sector industrial para conseguir atmósferas anti-oxidantes, necesarias en ciertos procesos, o para tratamientos térmicos. Puede ser utilizado para soldaduras de elevada temperatura.
- **Industria del vidrio.** Se utiliza para el pulido térmico del vidrio; en este caso se utiliza como combustible, dando lugar a unos vidrios de acabado superficial excepcional.
- **Industria agroalimentaria.** En este sector industrial el hidrógeno es utilizado para la modificación de propiedades físico-químicas, tales como, punto de fusión, estabilidad química y disminución del color y olor, en las grasas, aceites y ácidos grasos. En algunos aceites como los de soja, palma, maní y maíz se utiliza para una mayor hidrogenación.

- Otros sectores industriales. En muchos otros sectores se utiliza aunque en menores volúmenes: industria farmacéutica, química fina, electrónica, obtención de peróxido de hidrógeno (utilizado en la industria papelera), etc.

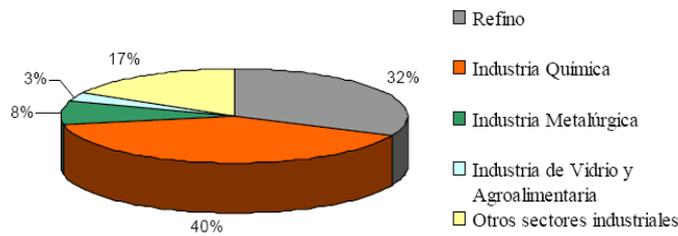


Figura 2.2. Consumo de hidrógeno por aplicaciones.

Otras aplicaciones que cada vez están siendo más conocidas y utilizadas son:

- Utilización directa como combustible. Esta aplicación se da sobre todo en los cohetes espaciales y trasbordadores espaciales, donde el hidrógeno y el oxígeno, almacenados en estado líquido en tanques situados en el propio cohete, combustionan en el interior de una cámara dispuesta a tal fin. Como consecuencia de la combustión, se generan unos gases calientes que son expulsados por la parte posterior de los motores a una muy elevada presión incrementada con el uso de toberas en la salida de los mismos. Este flujo de gases impulsa la aeronave en sentido contrario al de la salida de los gases, originando que el cohete se desplace a elevada velocidad.

Las investigaciones actuales se están centrando tanto en motores de combustión externa (motores Stirling) o interna para vehículos de transporte terrestre, aéreo y marítimo. El uso de hidrógeno en motores de combustión interna es un campo que está recibiendo cada vez más interés. El hidrógeno es un excelente combustible, haciendo que los motores basados en este gas sean un 20 % más eficaces que los que emplean gasolina.

- Pilas de combustible. Es una de las aplicaciones más interesante desde el punto de vista medioambiental y económico, pero también es de las menos desarrolladas. Mediante este sistema se puede transformar la energía química en energía eléctrica directamente. Las pilas de combustible operan de forma similar a las pilas secas, excepto que para la producción continua de electricidad requieren un suministro continuo de combustible. Cuando se utiliza hidrógeno como combustible básico se produce la hidrólisis inversa, dando agua y calor como subproductos y sin producir contaminantes. A diferencia de la pila eléctrica o batería, una pila de combustible no se acaba ni necesita ser recargada; funciona mientras el combustible y el oxidante le sean suministrados desde fuera de la pila.

Una pila de combustible consiste en un ánodo en el que se inyecta el combustible (comúnmente hidrógeno, amoníaco o hidracina), y un cátodo en el que se introduce un oxidante (normalmente aire u oxígeno), separados por un electrólito iónico conductor. En la Figura 2.3. se observa el esquema propio de una pila de combustible, así como las diferentes partes que la forman.

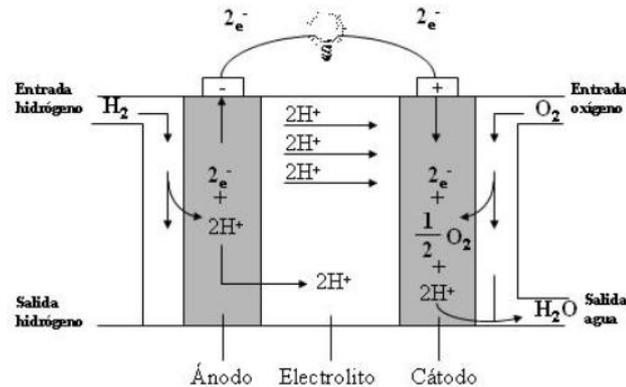


Figura 2.3. Funcionamiento de una pila de combustible.

En estas pilas la energía química es directamente transformada en energía eléctrica, sin necesidad de un paso intermedio por energía calorífica y posteriormente mecánica, como ocurre en las pilas clásicas, obteniendo así un mayor rendimiento.

Dependiendo del tipo de pilas de combustible, se obtienen eficacias entre un 35% hasta un 60%, y la única emisión producida es vapor de agua. De forma global, los automóviles que utilizan H_2 como combustible son 22% más eficientes que los movidos por gasolina. El problema actual reside en la duración de las pilas y en los costes.

Además la eficacia de estos dispositivos no depende del tamaño como sucede en otros sistemas energéticos. Este hecho permite su aplicación en sistemas de energía miniaturizados y portátiles. Su eficacia es potencialmente superior a cualquier otro sistema, haciéndolas particularmente atractivas para aplicaciones estáticas de alta o baja energía. Además, las pilas de combustible suponen actualmente una esperanza real dentro del mercado del transporte. Por todas estas ventajas se está impulsando el interés por la energía del H_2 [6].

2.3. Producción del Hidrógeno.

El hidrógeno puede ser producido usando una variedad de recursos. Esta diversidad de fuentes hace del hidrógeno un vector energético prometedor y permite la producción de hidrógeno casi en cualquier parte del mundo.

Se pueden aplicar muy diversos métodos para preparar hidrógeno gaseoso. La elección del método depende de factores como la cantidad de hidrógeno deseada, la pureza requerida y la disponibilidad y costo de la materia prima.

El hidrógeno puede producirse por vías muy distintas, utilizando una amplia gama de tecnologías. En algunas de ellas intervienen procesos industriales consolidados, mientras que otras están aun en fase de investigación. Algunas se podrían introducir inmediatamente para contribuir al desarrollo de un sistema de abastecimiento de energía a partir del hidrógeno, mientras que otras precisan todavía de una investigación y desarrollo considerable.

Si se pretende obtener hidrógeno, necesariamente habrá que producirlo a partir de unas materias primas como los hidrocarburos (petróleo, gas natural o carbón), renovables (biomasa) e incluso únicamente agua. Las materias primas fósiles no son recomendables por ser limitadas y porque se añadiría más cantidad de carbono al ciclo existente. En su lugar y de modo equivalente se pueden utilizar hidrocarburos derivados de la biomasa, de este modo, se podrían utilizar las mismas técnicas pero sin tener los problemas anteriores. Por último, producir hidrógeno por electrólisis del agua, tiene a favor que, utilizando agua para producirlo y producirse otra vez agua al consumirlo, se obtiene un ciclo cerrado sin subproductos.

Además, en el proceso de transformación de estas materias para producir hidrógeno, habrá que consumir alguna energía primaria como los combustibles fósiles, energía nuclear y renovable (solar, eólica, etc). En cuanto a la producción de hidrógeno a partir de recursos renovables, se puede conseguir siguiendo distintos procesos, tales como la electrólisis, gasificación y fotólisis. Sin embargo, es necesario indicar que, exceptuando aquellas zonas en las que existen excedentes en recursos de electricidad renovable (hidroeléctrica, eólica, geotérmica), y las zonas remotas donde el coste de usar energías convencionales sería muy alto, la producción de hidrógeno a gran escala por energías renovables es una opción a largo plazo, aunque constituyen un conjunto de técnicas que pueden ser utilizadas en los países en vías de desarrollo para atender a la creciente demanda energética en transporte y generación estacionaria.

Las líneas de investigación para hacer del hidrógeno un vector energético global se centran en optimizar las materias primas y las técnicas para conseguirlo. Con una técnica optimizada y utilizando energía de fuentes renovables, se podría llegar a la meta de disponer de un combustible limpio por medio de un proceso sostenible.

En la Figura 2.4. se muestra el resumen de los principales procesos industriales que se utilizan en la actualidad para la obtención de hidrógeno a gran escala, así como las fuentes que proporcionan la energía necesaria para llevar a cabo el proceso. Puede observarse como las materias primas utilizadas en la mayoría de ellos son del tipo hidrocarburo, salvo en el proceso de electrólisis, cuya materia prima es el agua [8].

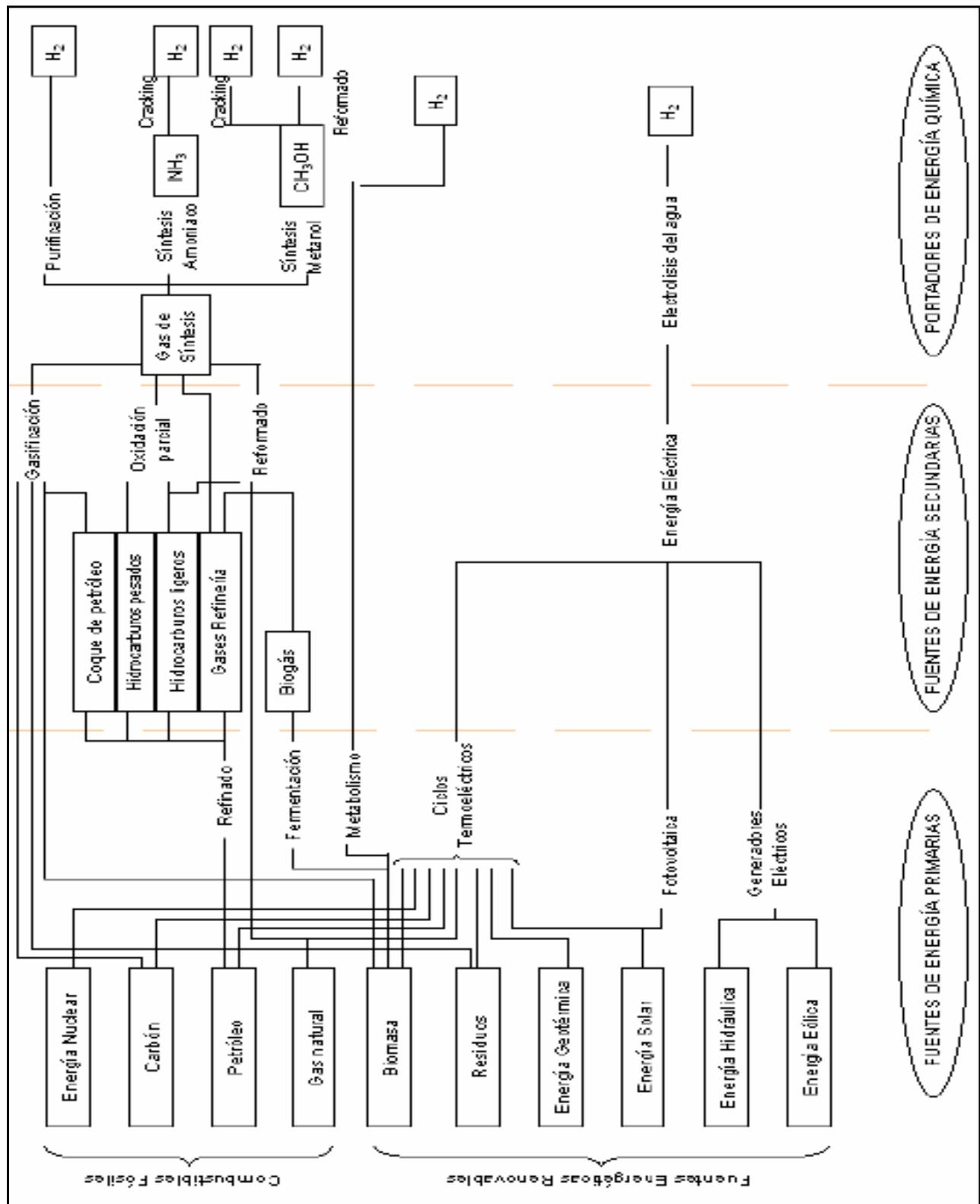


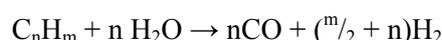
Figura 2.4. Procesos y fuentes de energía para la obtención de hidrógeno.

A continuación se exponen los principales procesos de obtención de hidrógeno.

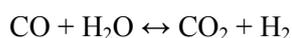
2.3.1. Reformado con vapor.

El reformado con vapor es un método para la obtención de hidrógeno a partir de hidrocarburos. Este proceso requiere de una gran cantidad de energía para realizar el reformado y en el caso de algunos combustibles, se necesita una eliminación de contenidos de azufre y otras impurezas.

Este proceso consiste en exponer el combustible con vapor de agua a alta temperatura. Se obtienen como resultado de la reacción química hidrógeno y dióxido de carbono, y dependiendo la mezcla reformada, también monóxido de carbono. En el caso de que el combustible contenga azufre, este debe ser eliminado mediante la desulfuración. El proceso se lleva a cabo mediante dos etapas, la primera es la reacción endotérmica de reformado entre el agua y el combustible:



La segunda etapa consiste en producir hidrógeno adicional y dióxido de carbono a partir del monóxido de carbono producido durante la primera etapa al tratarlo con una corriente de vapor a alta temperatura en la reacción Water-Gas-Shift. El hidrógeno producido, se almacena en tanques.



Este proceso es el más desarrollado y el que resulta más barato para la generación de hidrógeno por eso la mayoría del hidrógeno empleado por la industria petroquímica se genera de esta manera. El rendimiento de este proceso puede llegar a ser del 90%. La eficiencia de la conversión se puede ver reducida por la naturaleza endotérmica de la reacción, por ello se debe consumir entre un 15 y un 20% del fuel utilizado para alcanzar la temperatura necesaria para que tenga lugar la reacción.

Una limitación del reformado con vapor es que únicamente se pueden utilizar materia prima relativamente liviana, es decir, hidrocarburos ligeros, como: gas natural, nafta, LPG, gasolina,... A nivel industrial lo más utilizado para el reformado con vapor de agua es el gas natural [9, 10].

Debido a las nuevas aplicaciones del hidrógeno, se han intensificado los estudios en todo el mundo destinados a mejorar las tecnologías existentes y a desarrollar nuevos procesos. Las nuevas tecnologías de producción de H_2 se pueden dividir en dos grandes grupos: las que siguen empleando los recursos fósiles como materia prima, intentando disminuir la producción de CO_2 y/o el consumo energético y las que apuestan a materias primas renovables.

Los alcoholes, en particular metanol y etanol, surgen entonces como una alternativa razonable al gas natural. La producción actual de metanol utiliza exclusivamente al gas natural como materia prima. Es decir que el metanol, antiguamente obtenido de la destilación de la madera, hoy día debe visualizarse como un vector de H_2 . El etanol, en cambio, se produce fundamentalmente a partir de recursos biomásicos (caña de azúcar, cebada, maíz, etc.) [11].

De manera genérica, las distintas materias primas que se pueden emplear para el reformado son:

- Metano: Es el segundo hidrocarburo más abundante. Tiene el principal inconveniente de que, al ser un gas, su almacenamiento es costoso. En nuestro país, la materia prima empleada es gas natural, mezcla de hidrocarburos livianos con preponderancia del metano y que tiene la ventaja de no poseer compuestos de azufre. La tecnología dominante es el reformado con vapor, proceso altamente endotérmico que emplea temperaturas entre 400°C y 800°C y catalizadores de níquel. Para evitar que la reacción se produzca en sentido de eliminación de hidrógeno y deposición de carbón, se trabaja con exceso de vapor de agua.

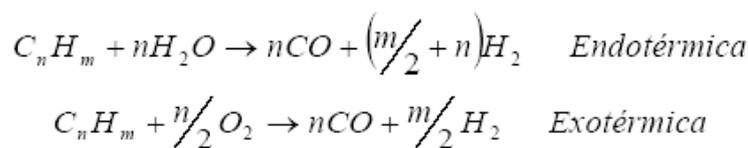
- Metanol: Es un compuesto químico comercialmente producido en grandes cantidades a partir del gas de síntesis mediante el proceso de reformado con vapor de gas natural. Algunas ventajas del metanol son su bajo costo, posee una relación H/C favorable y su facilidad de transporte y almacenamiento. Su principal inconveniente reside en su toxicidad y en las emisiones a la atmósfera de CO₂ generadas a partir de átomos de carbono provenientes de recursos fósiles durante su producción. El rango de temperaturas de operación es de 250-350°C, bastante más baja que el reformado de gas natural. Al igual que en los casos anteriores, se trabaja en condiciones de exceso de vapor.

- Etanol: Se obtiene a través de la hidratación de etileno mediante crackeo térmico de naftas y, en elevadas cantidades, a partir de la fermentación de biomasa. Este último medio de obtención es interesante pues, tras la reacción para obtener hidrógeno, todo el CO₂ generado cierra el ciclo de carbono [9, 10, 11]. El reformado se produce a temperatura de 500-750°C y presión de 3 atm, con relaciones de vapor/etanol a la entrada de 4:1. Las temperaturas que se requieren son más altas que las del reformado de metanol pero algo más bajas que las usadas en el reformado de gas natural. Se ha comprobado que disminuyendo la temperatura de reacción a 550°C descienden los valores de monóxido de carbono a la salida. Las ventajas de utilizar etanol son las siguientes: facilidad de transporte y almacenamiento, baja reactividad fotoquímica, presenta elevados índices de octano, facilidad de apagado en caso de incendio, no es un producto tóxico y se obtiene a partir de recursos renovables [11].

2.3.2. Oxidación parcial.

Se trata de una reacción exotérmica para obtener hidrógeno en la que un combustible reacciona con una cantidad de oxígeno inferior a la necesaria para que se produzca la combustión completa del mismo, es decir, consiste en oxidar parcialmente los hidrocarburos con una cantidad de oxígeno inferior a la estequiométrica.

Esta reacción es exotérmica, por lo que no necesita aporte energético, pero hay controlar la temperatura para que no se dispare. Como el proceso se realiza a elevadas temperaturas, para evitar que la temperatura aumente demasiado, se suele añadir vapor a la alimentación para que reaccione con el combustible endotérmicamente. A este proceso se le llama reformado autotérmico, donde la demanda energética se satisface mediante la exotermicidad de la oxidación parcial del mismo combustible. Se emplea aire para alimentaciones más o menos simples y oxígeno en el caso de hidrocarburos pesados. De hecho, la oxidación parcial, normalmente, no se utiliza para satisfacer necesidades comerciales por sí misma, sino que se emplea en el reformado autotérmico. La reacción global se puede representar como:



Este proceso produce una mayor concentración de hidrógeno que la oxidación parcial, pero una menor concentración que el reformado con vapor. Las conversiones que se alcanzan con la oxidación parcial se encuentran entre el 70 y el 80 %.

Presenta la ventaja de que la tecnología utilizada para este proceso se encuentra muy desarrollada, pero produce CO₂ al igual que en el proceso del reformado con vapor, lo cual es un problema, puesto que las materias primas de las que se parte suelen ser combustibles fósiles. Así mismo se debe proceder a la aplicación de la tecnología necesaria para evitar su emisión a la atmósfera, lo que encarece el coste del proceso siendo otro de los inconvenientes [9, 10].

2.3.3. Gasificación.

Consiste en un proceso de combustión incompleta a partir de combustibles sólidos o líquidos para obtener gas de síntesis (40-65 % de CO y 25-37 % de H₂). Es otro tipo de oxidación parcial pero en este caso se utiliza una menor proporción de oxígeno a mayores temperaturas.

Para obtener un buen rendimiento de la mezcla gaseosa resultante, es necesaria una temperatura mínima de 700 °C, por lo que este proceso se suele realizar entre 800 y 1500 °C. Por tanto, se trata un proceso con un elevado consumo energético, aunque no tan elevado como en el caso de la electrolisis.

Existen diferentes tecnologías de gasificación y su aplicación depende de la materia prima. Si se emplea carbón en su alimentación genera grandes cantidades de dióxido de carbono, hecho que crea dificultades en cuanto a su impacto medioambiental. No obstante, se tiene como alternativa la de emplear biomasa como materia prima, generándose la misma cantidad de CO₂ que capta el ambiente para la creación de esa misma biomasa, cerrando el ciclo del carbono y no contribuyendo al efecto invernadero. Sin embargo, los rendimientos que se obtienen en este proceso son bajos.

En la práctica, una gasificación puede realizarse en diversos tipos de reactores, entre ellos, el de lecho fluidizado en el cual las partículas sólidas del material carbonoso se mantienen en suspensión con ayuda de un gas fluidizante.

Entre las ventajas que la gasificación tiene, se destacan las siguientes: el gas producido es más versátil, puede quemarse para producir calor y vapor y puede alimentar motores de combustión interna y turbinas de gas para generar electricidad; produce un combustible relativamente libre de impurezas y causa menores problemas de contaminación al quemarse [9, 10].

2.3.4. Electrolisis del agua.

En el proceso de la electrolisis, el paso de la corriente eléctrica a través del agua produce una disociación entre el hidrógeno y el oxígeno, componentes elementales de la molécula de agua. Este proceso se conoce como descomposición electrolítica del agua. . El proceso es mucho más caro que el reformado con vapor, pero produce hidrógeno de elevadísima pureza. La eficiencia energética del proceso de la electrolisis está entre el 70 y el 80%.



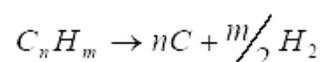
Este es el proceso más recomendable desde el punto de vista medioambiental, ya que no se producen emisiones de ningún contaminante como subproducto de la reacción. Sin embargo, la energía necesaria para llevar a cabo la descomposición eléctrica del agua puede haber sido obtenida a partir de algún combustible fósil u otra forma de obtención de energía contaminante, por lo que, este proceso conduciría a una elevada contaminación y contribuir al calentamiento global por emisión de CO₂ [12]. Para evitar este hecho, la energía eléctrica debe ser generada a partir de fuentes de energía no fósiles que cumplan las elevadas necesidades energéticas, como la energía solar, eólica, hidráulica o nuclear.

El problema es que estos esquemas no han sido aún introducidos, principalmente debido al pesimismo sobre la energía nuclear y la baja eficacia del proceso de electrolisis. De hecho, la conversión obtenida mediante este proceso está entre el 70 y 80%. Además, si el hidrógeno va a ser usado para aplicaciones energéticas, la conversión eléctrica y la eficiencia del transporte, sumadas a la eficiencia de la conversión de la electrolisis del agua, hacen que se aproveche menos del 30% del contenido energético de la fuente de energía primaria.

Otro de los problemas que presenta es la baja fiabilidad de los diferentes equipos de los que consta una instalación de este tipo y, sobre todo, unos elevados costes energéticos que hacen que sólo sea buen candidato en regiones aisladas donde el suministro eléctrico se encuentre disponible a bajos precios. Por tanto, la reducción de costes será un reto importante en I+D [13].

2.3.5. Descomposición térmica.

La descomposición térmica es un proceso ligeramente endotérmico por el que se produce hidrógeno y carbón elemental mediante la siguiente reacción:



La energía requerida por mol de hidrógeno producido es menor que la requerida para el proceso de reformado con vapor. Este proceso en principio sería más simple ya que no incluiría la unidad de “shift conversion”. Además en el proceso se obtendría como coproducto carbón en forma de polvo, el cual puede ser aprovechado en el mercado o almacenado como residuo inerte [9, 14].

En este caso, la reacción se lleva a cabo a temperaturas que oscilan entre los 850 y los 1200 °C con conversiones de metano que oscilan entre 9,1 y 53,8% dependiendo del tipo de reactor y de la temperatura de trabajo. Por tanto, los gases de salida del reactor están compuestos fundamentalmente por hidrógeno y metano no reaccionado y cantidades mínimas (siempre < 0,2%(vol) de hidrocarburos C₂₊). El principal problema asociado a este proceso es la separación del hidrógeno y el metano no reaccionado, para lo cual existen diversas posibilidades.

La viabilidad económica de la producción de H₂ por descomposición de metano depende en gran medida de la posible aplicación comercial del carbono co-producto [15].

2.3.6. Procesos fotoquímicos.

En este proceso se utiliza la luz solar por sus propiedades energéticas produciendo la disociación de la molécula de agua mediante iluminación de un semiconductor luminoso sumergido en el agua para producir hidrógeno y oxígeno.

Esta tecnología está todavía en desarrollo, ya que presenta algunos inconvenientes como la inestabilidad de los materiales semiconductores en fase acuosa, la diferencia entre la banda del semiconductor y la reacción electroquímica y la cinética pobre de la reacción.

Se están llevando a cabo estudios para optimizar la fotoelectrólisis del agua especialmente con el uso de sistemas de semiconductores y electrolitos. Los semiconductores absorben una cantidad de energía que luego se invierte en disociar las moléculas de agua. Los semiconductores que se están utilizando son, entre otros, GaAs, InP, CuInSe₂ y CdSe [16].

2.3.7. Procesos fotobiológicos.

Los sistemas fotobiológicos usan la actividad fotosintética de las bacterias y de las algas verdes para producir hidrógeno. Éstas son sometidas a condiciones anaerobias y oscuridad y después se les induce la síntesis y actividad de la hidrogenasa. Cuando estas algas son sometidas nuevamente a la luz producen hidrógeno y oxígeno. Capturan esta energía y la utilizan en reacciones fotoquímicas. Entran en juego moléculas del grupo de las quinonas, gracias a éstas, se consigue un camino energéticamente más favorable que con otros materiales más comunes.

Esta tecnología cubre un amplio rango de procesos como la biofotólisis tanto directa como indirecta, la fotofermentación y la fermentación oscura. La principal limitación de esta tecnología es el bajo porcentaje de producción y en conseguir controlar el proceso a gran escala [16].

2.3.8. Comparativa de los procesos.

Los diferentes procesos vistos anteriormente para obtener hidrógeno presentan diferencias mediante las cuales se pueden elaborar estudios económicos, energéticos y medioambientales. En el Tabla 2.2. se comparan las principales vías de producción de hidrógeno.

Tabla 2.2. Comparativa de las tecnologías de producción de hidrógeno.

Tecnología de producción de hidrógeno	Ventajas	Obstáculos
Reformado con vapor	Aplicado a gran escala; generalizado; hidrógeno de bajo coste a partir de gas natural; oportunidades para combinar con la fijación de CO ₂ a gran escala.	Las unidades a pequeña escala no son comerciales; el hidrógeno contiene algunas impurezas; emisiones de CO ₂ ; la fijación del CO ₂ genera costes adicionales.
Oxidación parcial	Aplicado a gran escala; pueden utilizarse distintas materias primas; el carbón producido se emplea en elaboración de carbón negro.	Debido a la exotermicidad, hay que realizar aporte eléctrico controlado; la generación de hidrogeno contiene emisiones de CO ₂ .
Gasificación	Aplicado para hidrocarburos pesados a gran escala; puede utilizarse para combustibles sólidos y líquidos; posibles sinergias con combustibles sintéticos derivados de la biomasa.	Las unidades pequeñas son muy escasas; el hidrógeno suele exigir una limpieza sustancial antes de su uso; la gasificación de biomasa aún es objeto de investigación; la biomasa tiene implicaciones para la utilización del territorio; competencia con los combustibles sintéticos derivados de la biomasa.
Electrolisis	Disponible comercialmente con una tecnología comprobada; proceso industrial perfectamente entendido; modular; hidrógeno de gran pureza, conveniente para producir H ₂ a partir de electricidad renovable, que compensa la naturaleza intermitente de algunas energías renovables.	Competencia con el uso directo de la electricidad renovable.
Descomposición térmica	Proceso simple, no requiere unidad de “shift conversión”; obtención de carbón para aprovechar en el mercado o almacenar como residuo inerte.	Hace falta investigación y desarrollo no comercial del proceso a largo plazo.
Procesos fotoquímicos	Uso de la luz solar.	Inestabilidad de los materiales semiconductores. Tecnología todavía en desarrollo.
Procesos fotobiológicos	Uso de actividad fotosintética de bacterias y algas verdes.	Bajo porcentaje de producción. Poco control del proceso a gran escala.

También en la Figura 2.5. se pueden observar los valores aproximados de costes de producción recientemente recogidos en un estudio de la Agencia Internacional de la Energía [17]. En términos generales, se puede afirmar que no es caro producir hidrógeno a partir de los procesos anteriormente expuestos. Sin embargo, la baja densidad energética por unidad de volumen hace que los costes de almacenamiento y transporte, sí resulten elevados.

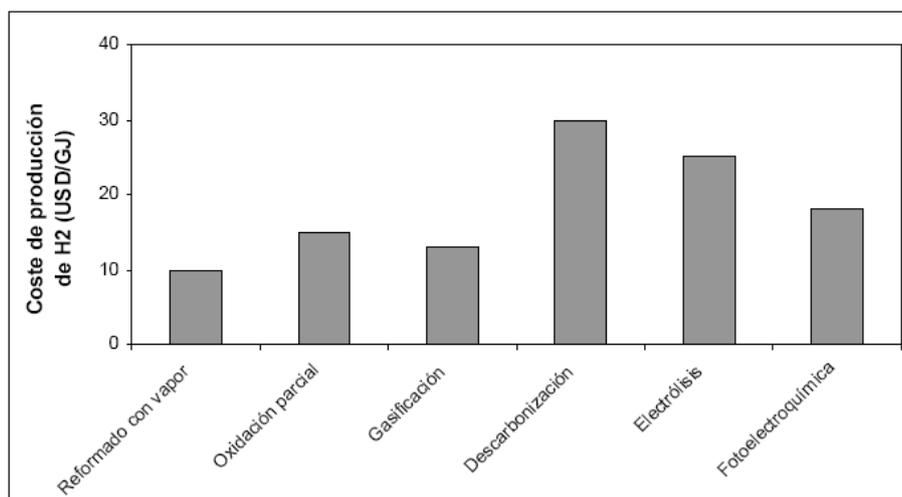


Figura 2.5. Coste de producción de Hidrógeno.

No obstante, la bondad de producir y utilizar el hidrógeno debe estudiarse en función de los resultados que se obtengan del estudio de toda la cadena del combustible para cada aplicación concreta, expresada en términos de consumo de energía o de disminución en las emisiones de CO₂ [18, 19].

En la Tabla 2.3. se puede ver la actual situación de los procesos de síntesis de hidrógeno antes descritos con el fin de ver sus diferencias y cuales son más convenientes. Las variables que se comparan son las materias primas, la energía utilizada, las emisiones y la eficiencia. En ella se puede ver que las mayores eficiencias se producen cuando se usan combustibles fósiles frente a otro tipo de materia prima. Además, de entre todos los procesos, el que mayor eficiencia obtuvo fue el reformado. En el caso concreto de la electrólisis, su elevada eficiencia y su baja contaminación se ve contrarrestada por su elevado coste de producción.

Por tanto, la opción del reformado con vapor es la que destaca, con razones tales como:

- Es el proceso que mayores conversiones alcanza químicamente.
- El reformado con vapor posee una tecnología madura y desarrollada.
- Los costes de inversión son menores que en el resto de los procesos de obtención de hidrógeno.
- Los costes energéticos son menores, que además conlleva menores costes en materiales, seguridad, etc. Tiene la posibilidad de emplear energías renovables con mejores beneficios.

Tabla 2.3. Comparativa de los diferentes procesos de mayor relevancia actual en la producción de hidrógeno.

Método	Proceso	Materia prima	Energía	Emisiones	Eficiencia (%)
Térmico	Reformado	Gas Natural	Vapor a alta temperatura	CO ₂	83-90
		Bioalcoholes		Algunas emisiones	56
	Termólisis	Agua	Calor a partir de E.Nuclear	Sin emisiones	nd.
	Gasificación	Gas Natural	Vapor, oxígeno, calor y presión	CO ₂	70-80
		Carbón		CO ₂	63
	Biomasa	Algunas emisiones		40-50	
Pirólisis	Biomasa	Vapor a temperatura media	Algunas emisiones	nd.	
Eléctrico	Electrólisis	Agua	Electricidad	Según energía primaria utilizada	80
	Fotoelectroquímica	Agua	Luz solar	No emisiones	nd.
Biológico	Fotobiológica	Agua y algas	Luz solar	No emisiones	nd.
	Digestión anaerobia	Biomasa	Calor	Algunas emisiones	10-14
	Fermentación	Biomasa	Calor	Algunas emisiones	Hasta 50

Pero, en el reformado con vapor no se está resolviendo el problema de las emisiones de dióxido de carbono a la atmósfera que contribuyen al efecto invernadero al emplear combustibles fósiles. Sin embargo, se minimizan utilizando alcoholes en la alimentación como se muestra en la Tabla 2.3. En la Tabla 2.4. se exponen las diferentes alimentaciones estudiadas para el reformado. Utilizando alcoholes se consiguen emisiones más limpias y se necesitan menores temperaturas. Pero si además se emplean bioalcoholes no se contribuye al efecto invernadero con sus emisiones gaseosas. Dichos compuestos muestran buenas cualidades como generadores de H₂, ya que se descomponen fácilmente en presencia de agua y producen una corriente rica en H₂.

Tabla 2.4. Comparativa del tipo de materia prima utilizada en el reformado con vapor para la obtención de H₂.

Reformado con vapor	CO en los productos de la reacción principal (%mol)	Temperatura de reacción (°C)	Energía necesaria teóricamente (kJ/kg H ₂)
Metano	11.2	727-827	0.141
Metanol	0.8	227-287	0.145
Etanol	10-14	527-727	0.144
Gasolina, gasoil y keroseno	20	727-877	0.148

Dentro de los alcoholes, el metanol presenta relaciones favorables de H_2/C , pero su alta toxicidad y su producción basada esencialmente en el reformado de combustibles fósiles no renovables, hacen que no sea una opción adecuada.

El etanol es una atractiva alternativa al metanol, ya que es mucho menos tóxico, siendo fácilmente transportable y almacenable. Además, su obtención es sencilla y accesible por fermentación de biomasa, evitándose así las emisiones de CO_2 a la atmósfera, ya que se libera la misma cantidad de CO_2 que fue absorbida por la biomasa, cerrándose así el ciclo de carbón.

La endotermicidad de la reacción de reformado con vapor es el único inconveniente que se podría mejorar realizando un aporte energético a partir de fuentes renovables [9, 10, 14].

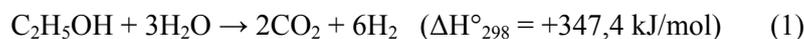
Por todo lo anteriormente expuesto, se puede considerar que el reformado con vapor de etanol es una buena alternativa como método de producción de hidrógeno de un modo económicamente viable y sostenible utilizando energía proveniente de energías renovables y las materias primas procedentes de la biomasa. No obstante, dada la diversidad de materias primas y tecnologías, esta es sólo una de las múltiples alternativas. Para la implantación de un sistema económico sostenible basado en hidrógeno, sería necesario elegir la más adecuada para cada escenario, teniendo en cuenta el impacto ambiental, la generación de mano de obra y la disponibilidad de materias primas locales [8, 20].

2.4. Reformado de etanol con vapor.

Los alcoholes son buenos candidatos para convertirse en la materia prima principal para la producción de hidrógeno. Esto se debe fundamentalmente a que en presencia de agua son fácilmente descompuestos generando hidrógeno.

Dentro de la amplia variedad de alcoholes, cabe destacar características que posee el etanol que le hacen ser una adecuada materia prima para la obtención de hidrógeno, ya que, el etanol está clasificado como un recurso renovable porque se puede obtener de almidón o de cualquier fuente de azúcar así como de lignocelulosa. Fuentes de obtención del etanol podrían ser el maíz, otros cereales, el suero del queso, la patata, la caña de azúcar, el arroz,... en definitiva cualquier fuente de biomasa. Por ello, la producción de etanol a partir de estos productos podría ser utilizado del excedente agrario, incluso nacerían nuevos cultivos destinados a esta producción. Por otro lado también se están buscando alternativas que no demanden la utilización de áreas con potencial agrícola, en detrimento de la superficie implantada con cultivos alimenticios. Una de las mejores opciones para la producción de bioetanol es a partir de basura orgánica. Siendo ésta un insumo siempre disponible y de bajo costo que no compite con la producción de alimentos ni causa daños al medio ambiente. La utilización de basura orgánica para la producción de energía renovable en forma de etanol sin duda contribuye a disminuir los daños al medioambiente y es excelente para la generación de energía. En cualquier caso la materia prima a partir de la cual se obtendría, sería un producto natural que estaría incluido dentro del ciclo del carbono, por lo que no supondría una contaminación la emisión de CO_2 a la atmósfera, ya que, se libera la misma cantidad de CO_2 que fue absorbida por la biomasa.

Cuando una mezcla de etanol y agua es alimentada a un reactor aportando energía a la temperatura adecuada, estos reactivos son transformados de acuerdo con el mecanismo de reacción provisto por la naturaleza química del catalizador. En la Figura 2.6. se muestran las diferentes sucesiones de reacciones que puede seguir una molécula de etanol en función de la acción catalítica. La reacción global que tiene lugar en el proceso es la siguiente [21, 22]:



El proceso de reformado con vapor de etanol se desarrolla en tres principales etapas:

- Reacción de reformado: En este paso, el etanol es introducido en un reactor donde se rompe térmicamente para dar lugar a especies carbonosas de menor número de carbono, las cuales pueden reaccionar con el vapor sobre los catalizadores para producir una mezcla de hidrógeno y otros componentes como CH_4 , CO , CO_2 , CH_3CHO , C_2H_4 o CH_3COCH_3 .
- Reacción del gas de agua: Es un paso importante, ya que además de producir más hidrógeno, elimina el CO que es el principal causante del envenenamiento del catalizador de Pt de pilas de combustible. Es una reacción reversible exotérmica, por lo que se puede dar a baja temperatura (200°C), favoreciéndose la formación de H_2 y CO_2 , o a alta temperatura (400°C), limitando la conversión de CO . Industrialmente, a alta temperatura, se emplea como catalizador cromo y como promotor óxido de hierro y, a baja temperatura, óxido de cobre y de zinc.
- Purificación: Se puede hacer por diferentes métodos, como metanación, con la cual se puede reducir la cantidad de CO hasta valores menores a 10 ppm, o bien adsorción por cambio de presión (PSA), destilación criogénica ó reactores de membrana, con lo que se obtiene un hidrógeno de 99,9 % de pureza.

Las etapas de reformado con vapor, reacción del gas de agua y metanación pueden tener lugar simultáneamente en un solo reactor de reformado con vapor (reformador), dependiendo del tipo de catalizador utilizado. Diferentes catalizadores pueden dar lugar a distinta composición de la corriente efluente, ya que este proceso puede transcurrir por diferentes vías [23].

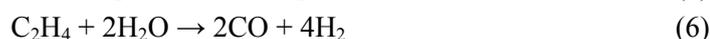
En la primera etapa el etanol se convierte en acetaldehído y etileno mediante deshidrogenación o deshidratación respectivamente.



El acetaldehído puede descomponerse a su vez en metano y monóxido de carbono.



De aquí, el metano y el etileno pueden sufrir un proceso de reformado con vapor propiamente dicho.



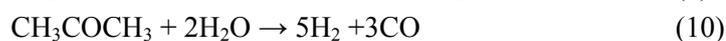
Sin embargo, el etileno puede transformarse fácilmente en coque que se deposita en la fase activa produciendo un posible envenenamiento del catalizador.



El monóxido de carbono generado en las reacciones anteriores, puede dar lugar a CO_2 “limpio” a través de la reacción del gas de agua, produciendo mayor cantidad de moléculas de hidrógeno.



Otra reacción que puede llevarse a cabo es la de descomposición del etanol a acetona y su posterior reformado:



Se debe de tener en cuenta que el metano, acetaldehído, etano, etc. son productos indeseables del reformado pues compiten por los átomos de hidrógeno. Es por ello que se debe de obtener la formulación adecuada del catalizador para obtener la máxima conversión de etanol y con la máxima selectividad a H_2 con la mínima producción de CO .

Durante la reacción pueden darse procesos de descomposición de metano y CO , que pueden dar lugar a la formación de coque, según las siguientes reacciones.



A partir de las anteriores reacciones, se puede plantear una simplificación del mecanismo de reacción considerando únicamente las etapas más citadas en la bibliografía. En la Figura 2.6. se presentan de modo esquemático los dos caminos que puede seguir la reacción de reformado de etanol [13, 24, 25].

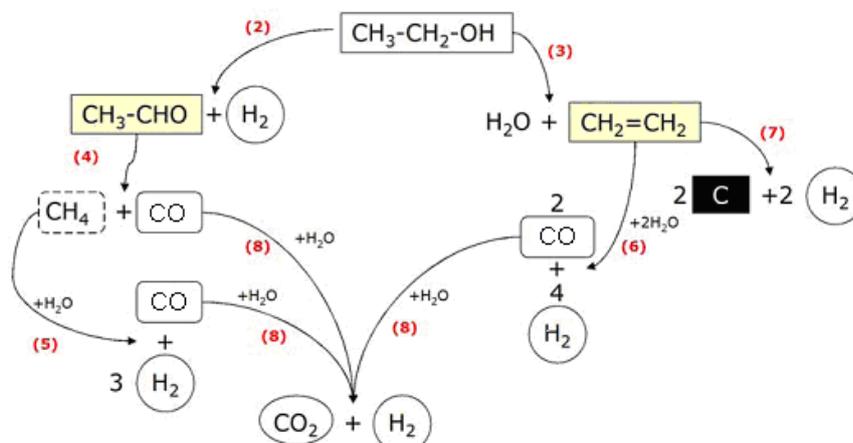


Figura 2.6. Esquema del mecanismo de la reacción de reformado de etanol con vapor (entre paréntesis aparece la numeración seguida para las reacciones).

2.4.1. Condiciones de operación.

La optimización de temperatura y la relación molar de agua/etanol apunta principalmente a maximizar el rendimiento de hidrógeno, limitando la formación de CO, la cual representa un envenenamiento severo del catalizador.

Se ha publicado [26] que el etanol es convertido totalmente entre 300°C y 600°C, mientras la conversión del agua aumenta con la temperatura, siendo a 300°C negativa. Mientras que a esta temperatura el acetaldehído es un producto de oxidación, el metano es solamente subproducto de la reacción entre 400 y 600°C. La selectividad del dióxido de carbono es insignificante a 300°C, incrementa a 500°C y disminuye a 600°C y la selectividad del hidrógeno y del monóxido de carbono se incrementa con la temperatura, mientras que la del metano disminuye, siendo a 600°C donde se obtiene la mejor selectividad de hidrógeno. A esta temperatura, la conversión del agua no excede el 50%, lo que permite reducir la concentración de agua en la alimentación sin cambiar demasiado el rendimiento.

Respecto al efecto de la relación molar agua/etanol en la reacción de reformado de etanol, se ha publicado que al disminuir la relación agua/etanol por debajo de la estequiométrica, la selectividad del metano y los depósitos de carbón en el catalizador disminuyen insignificadamente, mientras que la selectividad del hidrógeno aumenta de la misma manera. El efecto más significativo sobre la minimización del contenido de agua es la reducción de la relación CO₂/CO, ya que el agua en estado gas desplaza el equilibrio.

Un análisis termodinámico reciente ha concluido que la relación H₂O/EtOH más grande que la estequiométrica, reduce la eficiencia en la producción de hidrógeno porque incrementa la entalpía necesaria en la evaporación de agua, por lo que, de acuerdo con la estequiometría de la reacción de reformado es apropiado trabajar con relación de agua/etanol ligeramente superior a la estequiométrica.

Por último decir que a altas presiones la reacción se desfavorece, ya que por cada reactivo, se producen dos moléculas de productos [26, 27].

2.4.2. Catalizadores.

La elección del catalizador es un papel vital en el proceso de reformado. Los buenos catalizadores para la reacción de reformado de etanol deben ser eficientes, activos en un amplio rango de temperatura, con alta selectividad a hidrógeno, baja selectividad a productos indeseables de la reacción de reformado y resistentes. El catalizador utilizado en el reformado de etanol con vapor puede favorecer unas rutas de reacción sobre otras, ofreciendo así la posibilidad de evitar la formación de productos indeseables. Además, la conversión completa del C₂H₅OH es esencial para que el proceso sea económico, y el catalizador tiene un papel importante para conseguir esto, ya que aumenta la velocidad de la reacción de modo que el sistema tiende al equilibrio termodinámico. El objetivo de utilizar estos catalizadores es el de favorecer la reacción y desplazarla hacia los productos consumiéndose todos los intermedios de reacción, para alcanzar la máxima producción de H₂.

En general, los metales de transición han demostrado un buen nivel de actividad y selectividad para el reformado con vapor de etanol. Su actividad catalítica se fundamenta en las propiedades electrónicas del enlace metálico. El principal problema encontrado al utilizar estos catalizadores es la desactivación por sinterización de las partículas metálicas y la deposición de carbono sobre las mismas debido a las bajas relaciones H/C y O/C en la corriente de alimentación y las altas temperaturas utilizadas [13, 26].

En los últimos años se han publicado multitud de artículos comparando las propiedades de diferentes fases activas soportadas para la producción de hidrógeno por reformado de etanol con vapor. Los trabajos se han centrado en el estudio de la actividad catalítica, la selectividad hacia el hidrógeno y la resistencia a la formación de coque. Frusteri y col. [28] investigaron el comportamiento de algunos catalizadores metálicos soportados sobre MgO y afirmaron que la actividad catalítica disminuía en el orden: Rh > Co > Ni > Pd. Por otro lado, Haga y col. [29] estudiaron las propiedades catalíticas de diversos metales soportados sobre alúmina y llegaron a la conclusión de que la selectividad a hidrógeno en la reacción iba en el orden Co > Ni > Rh > Pt, Ru, Cu. Por tanto, la mayoría de las investigaciones posteriores se han centrado en el estudio de sistemas catalíticos que utilizasen como fase activa principal Co, Rh o Ni. A continuación se muestran los principales catalizadores usados en reformado con vapor: catalizadores de rodio, catalizadores de níquel y catalizadores de cobalto soportados sobre óxidos.

➤ Catalizadores de rodio soportado sobre óxidos.

Entre los catalizadores basados en metales nobles, una buena alternativa para el reformado con vapor son los catalizadores de rodio soportados sobre óxidos de metales nobles por su elevada actividad.

El catalizador Rh/MgO es capaz de convertir el 100% del etanol para contenidos de tan sólo 3 %p/p de rodio, pero sus principales inconvenientes son la producción de CH₄ (10%) y la formación de coque. Es activo en la descomposición de C₂H₄O, en la reacción del gas de agua y en la reacción de metanación, pero no es activo en el reformado de etanol [28].

Otra opción con buenas propiedades puede ser Rh/CeO₂, que aunque presenta menor actividad que Rh/Al₂O₃ para contenidos del 1 %p/p, la producción de hidrógeno es mayor, es más estable y muestra más actividad por la reacción del gas de agua que el metal por sí solo. Convierte más del 95% del etanol sin que se produzca desactivación significativa. El único inconveniente es la formación de CO.

Dentro de este grupo de catalizadores, el más prometedor es Rh/Al₂O₃ ya que presenta una elevada actividad. De hecho, es el que presenta mayor actividad de metales soportados sobre alúmina, (M/Al₂O₃, donde M = Pt, Pd, Ru, Cu, Zn y Fe) y de los catalizadores de rodio sobre otros óxidos, (Rh/óxidos, donde óxidos = CeO₂, TiO₂, ZrO₂, MgO y SiO₂) [30].

El rendimiento del catalizador está muy influenciado por la carga de rodio. Así, con cargas pequeñas de rodio, (0,5% en peso), se produce CH₄ y la desactivación del catalizador, debida al coque producido en la polimerización de procesos de especies CH_x que se forman durante la reacción. Incrementando la carga de rodio se mejora el rendimiento de la reacción de reformado de etanol sobre Rh/Al₂O₃, de manera que, con un 5% en peso de rodio, se convierte el 100% del etanol sin formación de coque.

No obstante, los inconvenientes que presentan los catalizadores de rodio son la desactivación por sinterización y, sobre todo, su elevado coste, que lo coloca en desventaja y hace que sea preferible el uso de otros metales [31].

➤ Catalizadores de níquel soportado sobre óxidos.

El níquel ha sido ampliamente utilizado como catalizador en reacciones de hidrogenación y deshidrogenación por su elevada actividad y bajo coste. En el reformado con vapor, se han empleado soportes basados en Al_2O_3 , La_2O_3 , MgO , SiO_2 y SBA-15 para este tipo de catalizadores y se observó que proporcionaban elevadas actividades y buenas selectividades hacia el H_2 .

Los catalizadores de $\text{Ni}/\text{Al}_2\text{O}_3$ convierten todo el etanol a 400°C produciendo un 70% en volumen de H_2 . A alta temperatura ($>500^\circ\text{C}$), obtienen una selectividad del 91% para el hidrógeno con un contenido en Ni del 35 %p/p, pero se desactivan rápidamente tras unos minutos del tiempo de reacción debido a la formación de coque, ya que la alúmina promueve la deshidratación del etanol con la formación de C_2H_4 , que es un precursor de la formación de coque, un agente de coquización [32].

En comparación, los catalizadores de $\text{Ni}/\text{La}_2\text{O}_3$ muestran similar actividad catalítica, pero mayor estabilidad, ya que el La_2O_3 promueve la deshidrogenación y el craqueo de etanol, aunque la selectividad a metano es mayor. También se atribuye la elevada actividad y estabilidad a que el lantano previene la desactivación del catalizador, induciendo un incremento de la dispersión del metal debido a la formación de especies oxicarbonadas de lantano, ($\text{La}_2\text{O}_2\text{CO}_3$) que reaccionan con las deposiciones superficiales de carbono.

Otra opción es la mezcla de ambos soportes formando $\text{Ni}/(\text{La}_2\text{O}_3\text{-Al}_2\text{O}_3)$ que muestra gran selectividad y actividad catalítica aunque dependen de la temperatura. Para más de 600°C , se produce la conversión del 100% del etanol, con una selectividad de hidrógeno del 95%, con formación únicamente de metano, pero se produce una pequeña desactivación del catalizador haciendo que la selectividad disminuya hasta un 90%. Por un lado el Al_2O_3 promueve la deshidratación y la rotura del etanol, mientras que La_2O_3 previene la desactivación del catalizador formando especies oxicarbonadas [33 - 36].

Los catalizadores de níquel soportados son altamente efectivos, pero aun así, puesto que el proceso de reformado de etanol con vapor se lleva a cabo normalmente a elevada temperatura, se suele producir la formación de carbono grafitico, desactivando el catalizador e inhibiendo su actividad. Se han estudiado varias alternativas para reducir la formación de coque en los catalizadores de níquel, principalmente la adición de pequeñas cantidades de metales, como Au, Cr, Fe, Zn, Zr o Cu. A partir de los resultados obtenidos, se ha propuesto como una excelente alternativa el uso de catalizadores bimetalicos Ni-Cu. El Cu por sí solo no posee buena actividad catalítica en el reformado de etanol con vapor, pero cuando actúa conjuntamente con el Ni, se alcanzan buenas selectividades y elevada actividad catalítica. Por un lado el cobre produce una rápida deshidrogenación del etanol a acetaldehído y el níquel promueve la ruptura del enlace C-C del acetaldehído a favor de la formación de CH_4 y CO , dando lugar a pequeñas partículas que inhiben el mecanismo de formación de coque. Esto, junto con su bajo precio, hace que los catalizadores de Cu-Ni se perfilen como opción prometedora [21, 37 - 39].

Otra propuesta para disminuir la desactivación por coque es la adición de elementos alcalinos y alcalinotérreos como dopantes del Ni. Estos elementos disminuyen la acidez del soporte, evitando así la deshidratación a etileno y posterior formación de coque. Entre los más utilizados, destacan K, Mg y Ca.

Por último, se ha descrito la mejora de la actividad de los catalizadores de Ni por adición de lantánidos, como Ce, La e Yb. Estos agentes dopantes disminuyen la selectividad de productos indeseables ya que hacen más eficiente la ruptura C-C y C-H del etanol [40, 41].

También se ha estudiado el comportamiento de catalizadores Ni/MgO al ser dopados con especies alcalinas de Li, Na y K, concluyendo que estos sistemas son muy activos y selectivos hacia H₂, ya que el Li y el K disminuyen la sinterización del Ni [42].

Los estudios más recientes de los catalizadores de Ni están basados en soportes silíceos como el SiO₂ y SBA-15. Con ambos soportes, la selectividad hacia la producción de hidrógeno se ve favorecida por el aumento de la temperatura de reacción siendo la más óptima a 600°C. A bajas temperaturas, la reacción principal parece ser la deshidrogenación de etanol a acetaldehído y su descarbonilación.

En el caso del soporte SBA-15, la dispersión la fase metálica es mejor debido al menor tamaño de los cristales metálicos y a un tamaño de poro grande y uniforme, lo que permite una mejor incorporación de los precursores del metal en el soporte durante la etapa de impregnación. Esto favorece a la obtención de selectividades a hidrógeno más altas. Sin embargo, el catalizador soportado sobre sílice comercial presenta un mejor comportamiento catalítico, ya que logra un equilibrio entre la selectividad y la relación de hidrógeno de alta CO₂/CO_x.

El níquel es la fase principal responsable de la producción de hidrógeno, aunque la presencia de cobre reduce la formación de CO y deposición de coque [43].

En los catalizadores soportados sobre materiales silíceos, la conversión de etanol es casi del 100%. Sin embargo, la conversión del agua es marcadamente dependiente del soporte. Por ello, los catalizadores de Cu-Ni/SiO₂ presentan conversiones de etanol y agua del 99,2% y 39,5% respectivamente mientras que la selectividad a hidrógeno es de 71,5%.

Por otro lado, los catalizadores de Cu-Ni/SBA-15 muestran mejores resultados catalíticos en términos de conversión y selectividad. En particular, dicho catalizador con 2 y 7 wt.% de cobre y níquel, respectivamente, muestra un 95,4 % en la conversión de etanol y 79,0 % en la selectividad de hidrógeno con una proporción molar de 0,71 CO₂/CO_x [44].

➤ Catalizadores de cobalto soportado sobre óxidos.

Los catalizadores basados en Co han sido postulados como una buena alternativa por ofrecer una actividad catalítica elevada pero las propiedades de estos catalizadores de Co se ven afectadas en gran medida por los soportes. En el reformado con vapor, se han estudiado soportes basados en Al₂O₃, MgO, SiO₂, V₂O₅, La₂O₃, CeO₂, Sm₂O₃, carbón activo (C), ZrO₂, y SBA-15 para este tipo de catalizadores y se

observó que proporcionaban elevadas actividades y buenas selectividades hacia el H_2 y CO_2 , así como buenas conversiones de etanol, siempre favorecidas por el aumento de la temperatura para todos los catalizadores. Sin embargo, una temperatura de reacción mayor produce una mayor deposición de carbono con una estructura más ordenada [45]. Así pues, el inconveniente característico de los catalizadores de cobalto más destacado radica en su desactivación por oxidación superficial del Co y por la sinterización del metal [46].

Los catalizadores de Co/Al_2O_3 son muy selectivos en la reacción global por suprimir etapas de metanación de CO y descomposición de etanol. Estos catalizadores son capaces de convertir el 100% del etanol con una selectividad de hidrógeno del 70%, aproximadamente [47, 48]. Esta elevada selectividad y la composición de los productos dependen del método de preparación y del precursor soportado usado para la incorporación del metal al soporte. Mediante el método de humedad incipiente de la fase metálica, se obtiene una selectividad de 67,3 %, mientras que por el método de sol-gel, sólo se consigue un 50,7% bajo las mismas condiciones de reacción [49].

Sin embargo, el catalizador de cobalto soportado sobre alúmina no es una opción apropiada ya que la alúmina promueve la deshidratación del etanol con la formación de cantidades considerables de CH_4 , C_2H_4 , C_2H_4O y depósitos de coque [48].

El catalizador Co/MgO sólo dio alrededor del 30% de conversión de etanol a la temperatura más alta estudiada. Los valores de la selectividad indican que la reacción principal que tuvo lugar en Co/MgO fue la deshidrogenación de etanol a acetaldehído. Sin embargo, además de la reacción de reformado con vapor de etanol también se produjeron la descomposición del etanol a metano y la deshidratación de etanol [45]. Esta baja actividad catalítica, con una tendencia a la disminución de la selectividad del CO a favor de la formación de metano a temperaturas más altas, es debida a la presencia de fuertes sitios básicos, que son típicos de este material conocido por su fuerte basicidad, que provocan la descomposición del etanol y donde probablemente la baja actividad catalítica está relacionado con la fuerte interacción entre las especies de cobalto y el soporte, posiblemente debido a la formación de $MgCo_2O_4$ [50].

Otro catalizador estudiado para el reformado fue el Co/SiO_2 donde la reacción de deshidrogenación de etanol a acetaldehído también fue la reacción principal, que mostró un patrón de selectividad similar a Co/MgO [45]. En ambos catalizadores se vio que a medida que el tiempo de contacto disminuye, aumenta la formación de monóxido de carbono y disminuye las de dióxido de carbono y metano. Este hecho sugiere que una parte de dióxido de carbono y el metano se producen a través de monóxido de carbono por la reacción de metanización [47]. La caracterización de Co/SiO_2 permite identificar las partículas de CoO y la deposición de carbono abundante en la sílice [45].

El catalizador Co/V_2O_5 requiere temperaturas algo más bajas para alcanzar el 100% de conversión de etanol, a pesar de que la deshidratación de etanol a etileno fue la reacción que tuvo lugar en la mayor medida; sólo el 15,7% del etanol convertido fue a través de la reacción de reformado con vapor. Para este catalizador se observó que el carbono amorfo cubre todo el soporte V_2O_5 , llegando a tener partículas de alrededor de 3,2 nm con una estructura cúbica.

Otros catalizadores como el Co/CeO_2 , $\text{Co/Sm}_2\text{O}_3$ y $\text{Co/La}_2\text{O}_3$ mostraron selectividades a H_2 superiores al 60% y de CO_2 superiores al 20%. Sobre estos catalizadores las reacciones principales fueron el reformado con vapor de etanol y la descomposición de etanol a acetona [45].

Concretamente, el catalizador Co/CeO_2 se estudió debido a la alta movilidad del oxígeno en el soporte. Para este caso, la alta actividad catalítica y selectividad a Co podría ser atribuido dos casos, a la alta polarización de los enlaces metal-oxígeno en el complejo catalítico Co-O-Ce , proporcionando una liberación más fácil del oxígeno de los sólidos, y debida a los cambios en los sitios activos catalíticos, probablemente por la reducción parcial en la superficie de iones Ce^{4+} en el medio de reacción [50]. Un análisis TEM del catalizador Co/CeO_2 reveló la presencia de agregados en la superficie de CeO_2 con una estructura en capas, con un entramado de agregados que muestran un núcleo de cobalto metálico, con estructura cúbica cubierta por carbono amorfo.

En el catalizador $\text{Co/Sm}_2\text{O}_3$ la deposición de carbono producido es casi exclusivamente en el soporte Sm_2O_3 , a diferencia con el catalizador de Co/CeO_2 que se depositaba sobre las partículas de cobalto metálico.

El catalizador $\text{Co/La}_2\text{O}_3$ mostró la presencia de agregados en el soporte La_2O_3 , donde el cobalto y el soporte la originó una fase de mezcla de óxidos con estructura de espinela, La_2CoO_4 . Esta nueva fase consistió en cristales individuales de alrededor de 4,6 nm y se encuentra en la parte superior de soporte. Además de La_2CoO_4 , el catalizador $\text{Co/La}_2\text{O}_3$ también contenía cobalto metálico [45].

El peor de los catalizadores estudiados fue el de cobalto soportado sobre carbón activo (Co/C) que aunque la conversión alcanzada fue del 90% a 500K se produce metano y monóxido de carbono en casi 1 a 1 de relación. De las investigaciones se concluyó que la reacción principal que ocurre en Co/C es la descomposición del etanol. Este catalizador mostró la mayor selectividad a metano; sin embargo, la presión de salida parcial del metano apenas aumentó con la adición de monóxido de carbono. A medida que el tiempo de contacto disminuye, la formación de metano se mantuvo constante y la de monóxido de carbono y dióxido de carbono no ha cambiado mucho a causa de una gran área superficial. Estos hechos sugieren que la formación de metano en Co/C se produce por la descomposición de etanol, no por la metanización [47].

Entre todos los catalizadores que se han estudiado el Co/ZnO_2 se caracteriza por ser bifuncional teniendo propiedades básicas e ácidas, pudiéndose dar la participación simultánea de los dos sitios catalíticos básicos y ácidos [50]. El catalizador Co/ZnO_2 ha mostrado tener el mejor comportamiento en términos de actividad, selectividad y estabilidad, ya que, al contrario que la alúmina, el ZnO promueve la reducción del cobalto. Con este tipo de catalizadores se puede convertir completamente el etanol, con selectividades hacia hidrógeno entre el 80 y el 90 %, aunque las propiedades del catalizador dependen del precursor de cobalto y del pretratamiento del catalizador antes de ser usado en la reacción. Sin embargo, estos catalizadores presentan una cantidad considerable de coque depositado [51, 52]. Sobre este catalizador las reacciones principales fueron el reformado con vapor de etanol y la descomposición de etanol a la acetona [45].

Recientemente en el tema de catalizadores de Co soportados, la atención se ha centrado principalmente en los materiales tipo SBA-15 como soporte, porque muestran una mayor estabilidad térmica e hidrotérmica, así como permitir una difusión más rápida. Cada vez hay un mayor interés en la investigación de estos soportes debido a la alta dispersión del componente activo en una matriz que tiene una ordenada estructura de poros proporcionando unas propiedades interesantes de reacción, a menudo superiores a los de los catalizadores convencionales. Tienen mayor diámetro de poro que las zeolitas reduciendo el problema de la difusión que limita el rendimiento catalítico de estas últimas en muchas aplicaciones, pero al mismo tiempo las dimensiones nanométricas de las cavidades producen efectos interesantes efectos de confinamiento, es decir, la concentración de los reactivos dentro de los poros puede ser diferente de la de la mayor parte del líquido que influyen positivamente tanto en la selectividad y en las propiedades de la actividad de estos materiales [53].

Obviamente, las propiedades catalíticas de todos estos complejos activos catalíticos están fuertemente afectadas por la naturaleza de la distribución de las especies iónicas de cobalto metálico en el soporte. Las variaciones en la polarización de enlaces Co-O-Soporte podrían afectar a la movilidad de los átomos de oxígeno puente en ellos. Esta suposición se observa en los perfiles de TPR [50].

Hasta ahora, el catalizador de Co/SBA-15 se ha utilizado principalmente en otras reacciones como la de Fischer-Tropsch o el reformado de metanol, pero debido a las anteriores propiedades mencionadas puede ser una buena alternativa en el campo del reformado de etanol con vapor.

Se puede concluir que los catalizadores basados en Rh presentan una gran actividad catalítica pero son demasiado caros que representa una gran desventaja considerable en aplicaciones a gran escala. Por otro lado los catalizadores de Ni también presentan una elevada actividad catalítica y una buena relación calidad/precio pero tienen el inconveniente de que sufren una gran deposición de coque. Por todo esto, se considera apropiado el uso de catalizadores de Co soportados para el reformado con vapor de etanol, porque aunque presenta desactivación por la oxidación superficial del cobalto no se producen grandes deposiciones de coque, presentan una buena actividad catalítica y tienen un precio asequible.

2.4.3. Soportes.

Algunos estudios apuntan que los metales solos no asisten la producción de H_2 significativamente por lo que se recurre a los soportes. Estos estudios sugieren que la actividad de los catalizadores metálicos se puede mejorar utilizando materiales apropiados como soportes. Por ello la elección del soportes es también muy importante, no sólo la elección de las fases metálicas.

Es bien sabido que el soporte juega también un papel importante tanto en la etapa de incorporación de los metales para aumentar la superficie específica como en los tratamientos térmicos posteriores, pues tan importante es la capacidad catalítica del metal como su distribución y nivel de dispersión sobre el soporte para obtener buenas conversiones y selectividades.

Puesto que el proceso de reformado se lleva a cabo a altas temperaturas, los centros activos de los soportes deben poseer una alta resistencia a las interacciones térmicas y mantener una buena dispersión metálica ante los tratamientos térmicos. Esta resistencia es necesaria, tanto para su estructura, como para las interacciones entre los centros activos y el material de soporte, que debe ser suficiente para que al trabajar a altas temperaturas, el metal no se libere y se pueda perder o surja el efecto de sinterización, por el cual pequeñas partículas de catalizador se unen, formando partículas más grandes y proporcionando menor superficie activa. Por otro lado, la interacción soporte-catalizador tampoco debe ser demasiado fuerte, ya que podría llegar a disminuir la actividad [54, 55].

El soporte juega un papel crucial en la reacción de reformado de etanol con vapor por las siguientes razones:

- puede favorecer la ruptura de las moléculas de agua en los grupos OH y fomentar la migración de estas especies reactivas hacia las partículas metálicas, donde tienen lugar las etapas finales de formación de COx y H₂.
- puede catalizar la reacción de deshidrogenación y/o deshidratación de etanol y afectar a las selectividades de los productos finales.
- puede contribuir finalmente a la estabilización de las partículas metálicas a elevada temperatura en presencia de vapor de agua.

Las investigaciones [56] demuestran que interesan catalizadores con baja acidez, ya que un catalizador con carácter ácido potenciaría la reacción por el camino de la deshidratación que generaría etileno y favorecería la deposición de coque. Así pues los catalizadores que utilizan alúmina en lugar de sílice, presentan menores conversiones de etanol y agua, además de menor selectividad hacia el hidrógeno y una mayor deposición de coque. Por todo esto, en el caso del reformado de etanol con vapor, se deben evitar los soportes que favorezcan reacciones de deshidratación para reducir la deposición de carbono sobre el catalizador, así como dispersar la fase activa sobre su superficie.

La bibliografía recoge muchos tipos de óxidos catalíticos, en este grupo se engloba a Al₂O₃, SiO₂, MgO, La₂O₃, CeO₂ y ZnO. La alúmina presenta cierta actividad, siendo capaz de convertir el 100% del etanol a temperatura de 350°C. Sin embargo, produce cantidades pequeñas de hidrógeno, puesto que forman principalmente C₂H₄ en gran cantidad, debido a la acidez de este material. El ZnO es el más prometedor, ya que a 450°C convierte el etanol en hidrógeno y pequeñas cantidades de C₂H₄, C₂H₄O y CH₃COCH₃, sin CO, el problema es la vida útil del catalizador. No obstante, por su mayor disponibilidad y bajo coste, los soportes más comúnmente utilizados son la sílice y la alúmina [56].

Los soportes silíceos, debido a su baja acidez, su elevada superficie específica y sus buenas propiedades texturales, resultan adecuados en el reformado con vapor de etanol tanto por su resistencia a la formación de coque como por la mejor dispersión de los metales [57, 58]. La sílice es uno de los compuestos químicos más utilizados. En la naturaleza se presenta en tres formas polimórficas, de las cuales la más común es el cuarzo. Del cuarzo fundido resulta la sílice pura amorfa, que tiene aplicaciones catalíticas, a pesar de lo cual no es empleada como catalizador en reacciones significativas, teniendo más aplicaciones como soporte o como adsorbente. En este sentido, durante la última década se ha asistido a una expansión dentro del campo de los materiales mesoporosos [59].

2.5. Materiales meso-estructurados.

La capacidad de diseñar materiales porosos ordenados con un determinado tamaño de poro ha sido uno de los grandes logros en lo que se refiere al control de la microestructura de los materiales porosos. La posibilidad de manipular el tamaño y la forma de los poros debe permitir el control del flujo de un fluido si el material se utiliza como membrana de separación, o el control de la difusión tanto de reactivos como de productos en procesos catalíticos [60].

Los materiales mesoestructurados se caracterizan por una elevada superficie específica y estrecha distribución de tamaño de poro, que resulta de un sistema ordenado de mesoporos de simetría definida. La obtención de estas estructuras porosas es posible gracias al empleo de surfactantes que actúan como agentes directores de la estructura para formar los canales de poros que caracterizan a estos materiales. La diferencia principal entre los distintos materiales mesoestructurados se origina por la naturaleza del surfactante empleado, que condiciona el mecanismo de formación y las posibles estructuras (tamaños de poro, que pueden variar desde 2 a 30 nm). Asimismo, las propiedades de los materiales pueden ser muy diferentes dependiendo de la composición de partida.

La formación de la mesoestructura final depende fundamentalmente del tipo de interacción que se establezca entre el surfactante y las especies de silicato. Esta interacción depende tanto de las propiedades químicas y físicas del surfactante empleado como de las condiciones de síntesis (naturaleza del precursor silíceo, pH, contraiones presentes o fuerza iónica).

Las principales características para una posible aplicación en el reformado de etanol con vapor son la forma, la conectividad y la distribución de tamaños de poro que representan los materiales mesoestructurados. En concreto, los soportes silíceos, debido a su baja acidez, su elevada superficie específica y sus buenas propiedades texturales, resultan adecuadas para este tipo de reacciones tanto por su resistencia a la formación de coque como por la mejor dispersión de los metales [61-63].

Dentro de los soportes silíceos, los que tienen la estructura SBA-15 dan lugar a catalizadores que presentan mejores selectividades hacia la producción de hidrógeno por reformado de etanol con una menor desactivación por la deposición de coque. Con sílice mesoestructurada SBA-15, se obtienen catalizadores más favorables para esta reacción que con sílice amorfa, MCM-41, y n- ZSM-5 [43].

El soporte **SBA-15** es un material silíceo que se caracteriza por tener una estructura porosa de simetría hexagonal altamente ordenada y bidimensional con canales alargados y uniformes, como se observa en la Figura 2.7., donde el tamaño de poro es muy uniforme alrededor de los 70 Å aunque puede alcanzar 300 Å.

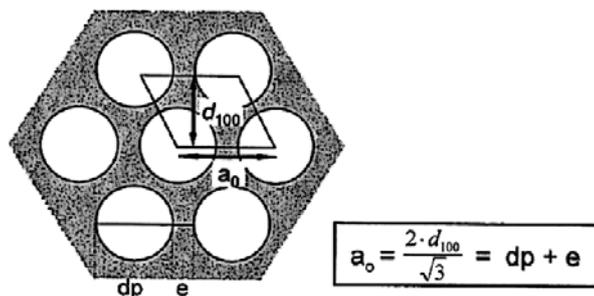


Figura 2.7. Estructura hexagonal de la red de SBA.

Este material presenta un área específica de unos 650 m²/g y volúmenes de poros de hasta 2,5 cm³/g. Debido a las interacciones que se establecen entre micelas contiguas, las paredes silíceas son más gruesas que las de otros materiales similares, entre 31 y 64 Å teniendo por tanto una mayor estabilidad térmica e hidrotérmica [64].

El material mesoestructurado denominado SBA-15 se puede sintetizar a partir de Tetraortosilicato (TEOS), tetrametoxisilicato (TMOS) y tetrapropoxisilicato (TPOS). Estos son agentes surfactantes directores de la estructura que favorecen la formación de una fase hexagonal. Este tipo de surfactantes, además de poseer un buen ordenamiento mesoestructurado, tienen fácil disponibilidad comercial y son biodegradables [65]. Una vez obtenido el soporte es posible la eliminación del surfactante debido a la ausencia de interacciones electrostáticas entre las especies de copolímeros bloque y la estructura silícea formada. Es relativamente sencillo extraer dicho surfactante mediante diferentes procesos como el lavado con etanol a reflujo, por calcinación controlada o mediante extracción con disolventes [64, 65]. En la Figura 2.8, se puede ver un esquema de cómo se crea la estructura para posteriormente eliminar el surfactante dando lugar a los canales.

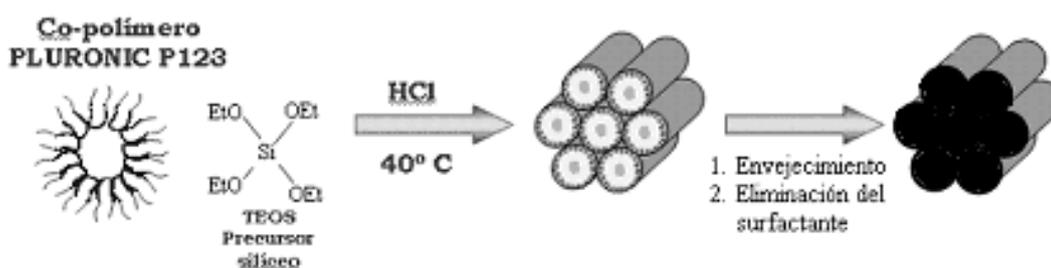


Figura 2.8. Esquema del mecanismo de síntesis de la estructura del material SBA-15.

Se ha observado que en el proceso de síntesis, además de los mesoporos que producen canales, se producen microporos en las paredes que conectan los canales mesoporosos entre sí de forma aleatoria. La presencia de dichos microporos es debida a la hidrofilia de las cadenas que contiene el surfactante quedando atrapadas en el interior de las paredes silíceas durante el proceso de formación de la estructura, y que tras la eliminación del surfactante dejan en su lugar microporos que generan una microporosidad adicional. La estructura porosa que caracteriza este material se ha representado esquemáticamente en la Figura 2.9.

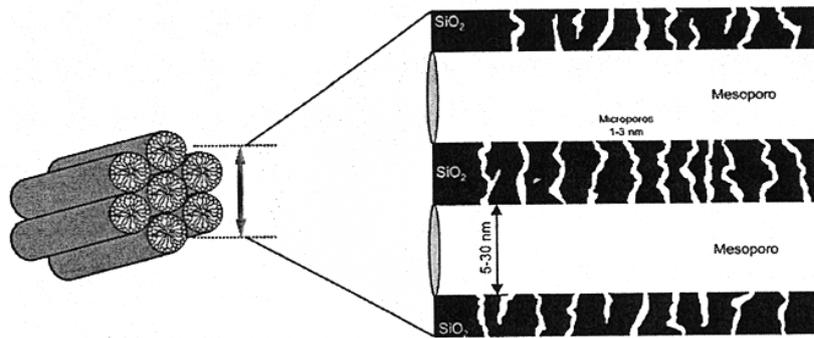


Figura 2.9. Representación del sistema poroso del material SBA-15.

La elección de soporte óptimo para el reformado con vapor dependerá del grado de dispersión de la fase activa, de la interacción metal-soporte y la actividad del metal [66, 67].

3. OBJETIVOS.

El objetivo principal de este proyecto de investigación es el estudio de la producción de hidrógeno a partir del reformado de etanol con vapor de agua, empleando sistemas catalíticos tipo Co/SBA-15. A partir de esta base se estudió también los siguientes propósitos:

- Preparación de catalizadores de cobalto soportados sobre materiales silíceos (SiO_2 y SBA-15) para la reacción de reformado de etanol con vapor de agua.
- Modificación del sistema catalítico Co/SBA-15 mediante la incorporación de metales dopantes al soporte del catalizador. Dicha modificación se produjo por impregnación a humedad incipiente de los metales: Ce, La, Zr, Ca y Mg.
- Caracterización de los catalizadores sintetizados para determinar las propiedades catalíticas por medio de distintas técnicas de caracterización.
- Evaluación de su actividad catalítica y correlación de sus propiedades tras la reacción en estudio.
- Selección del catalizador que mejores características presenta para el reformado de etanol a baja temperatura (500°C).

4. PROCEDIMIENTO EXPERIMENTAL.

4.1. Reactivos utilizados.

- Agua desionizada.
- Pluronic P123 (Poli(óxido de etileno)-poli(óxido de propileno)-poli(óxido de etileno)), (EO₂₀-PO₇₀-EO₂₀), *Aldrich*.
- Ácido clorhídrico, HCl(35%), *Scharlau*.
- Tetraetilortosilicato (TEOS), C₈H₂₀O₄Si (98%), *Aldrich*.
- Sílice sintética amorfa, SiO₂, *INEOS Silicas*.
- Nitrato de Cobalto (II) hexahidratado, Co(NO₃)₂·6H₂O, purísimo (99%), *Aldrich*.
- Nitrato de Zirconio (II) hexahidratado, Zr(NO₃)₂·6H₂O, purísimo (97%), *Aldrich*.
- Nitrato de Calcio (II) tetrahidratado Ca(NO₃)₂·4H₂O, purísimo (98%), *Scharlau*.
- Nitrato de Magnesio (II) hexahidratado Mg(NO₃)₂·6H₂O, purísimo (98%), *Scharlau*.
- Nitrato de cerio (III) hexahidratado Ce(NO₃)₃·6H₂O, purísimo (99%), *Aldrich*.
- Nitrato de lantano (III) tetrahidratado La(NO₃)₃·4H₂O, purísimo (99%), *Scharlau*.
- Etanol, C₂H₅OH, grado HPLC (99%), *Aldrich*.
- Botella de N₂ (99,999%); *Air Liquide*.
- Botella de H₂ (99,998%); *Praxair*.
- Botella de He (99,996%); *Praxair*.

4.2. Instalación experimental.

La instalación experimental en la que se llevan a cabo los ensayos de reacción de reformado con vapor de etanol para la producción de hidrógeno consta principalmente de dos unidades. Una de ellas es la unidad comercial denominada MICROACTIVITY-PRO, que es un reactor automatizado y computerizado para pruebas de microactividad catalítica que se controla con el software *Adkir* mediante el cual se pueden programar distintos métodos, para monitorizar las reacciones y las condiciones de operación, es decir, *Adkir* es el programa para controlar el reactor desde un PC. En la Figura 4.1. se muestra un ejemplo del interfaz de dicho software.

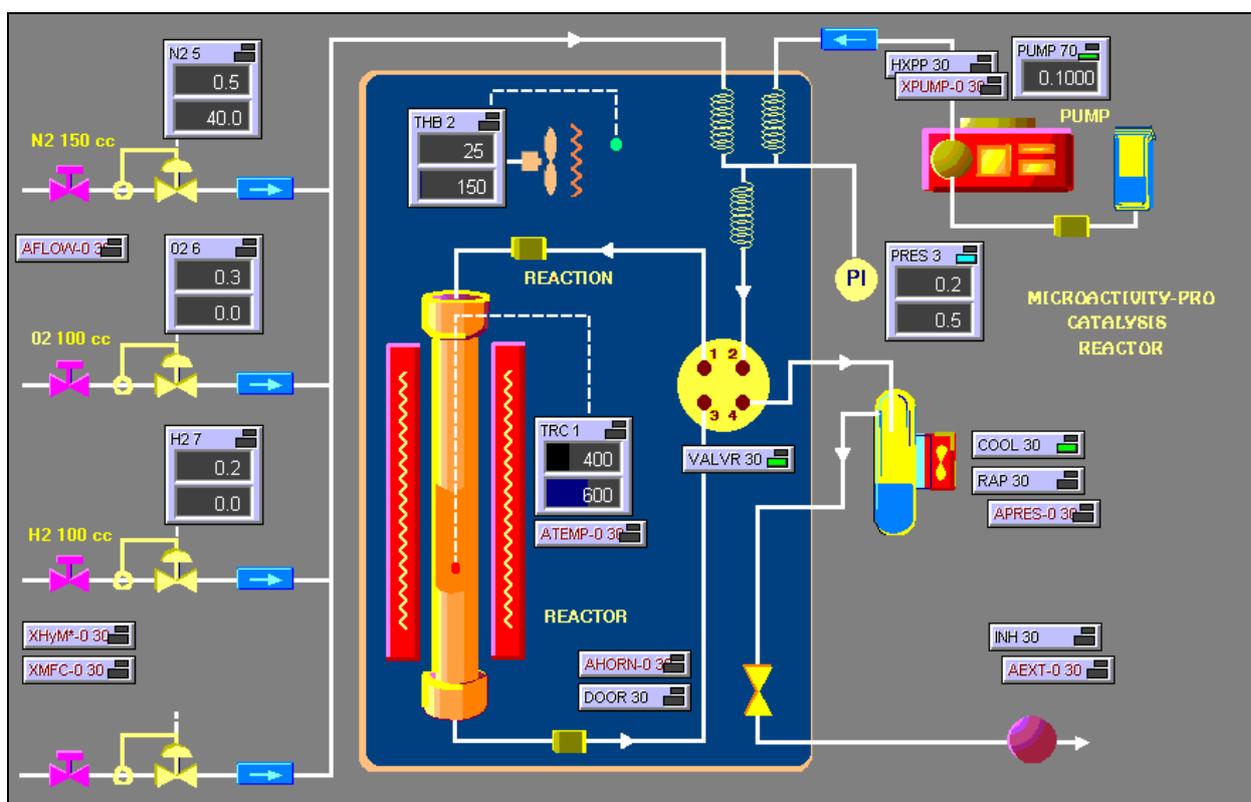


Figura 4.1. Interfaz de control de la unidad MICROACTIVITY-PRO mediante el software *Adkir*.

La segunda unidad importante de la instalación es el cromatógrafo de gases del tipo Varian CP-3380. Esta unidad está conectada en serie al reactor y se encarga de analizar de manera discontinua los productos gaseosos procedentes de la unidad de reacción. Por otro lado, los productos líquidos (condensados) se van recogiendo en viales para ser analizados en el mismo cromatógrafo posteriormente.

En la Figura 4.2., se presenta un esquema general de la instalación experimental en la que se han llevado a cabo todos los experimentos sobre actividades catalíticas. El equipo de la izquierda corresponde con el cromatógrafo, mientras que el de la derecha corresponde con la unidad de reacción.

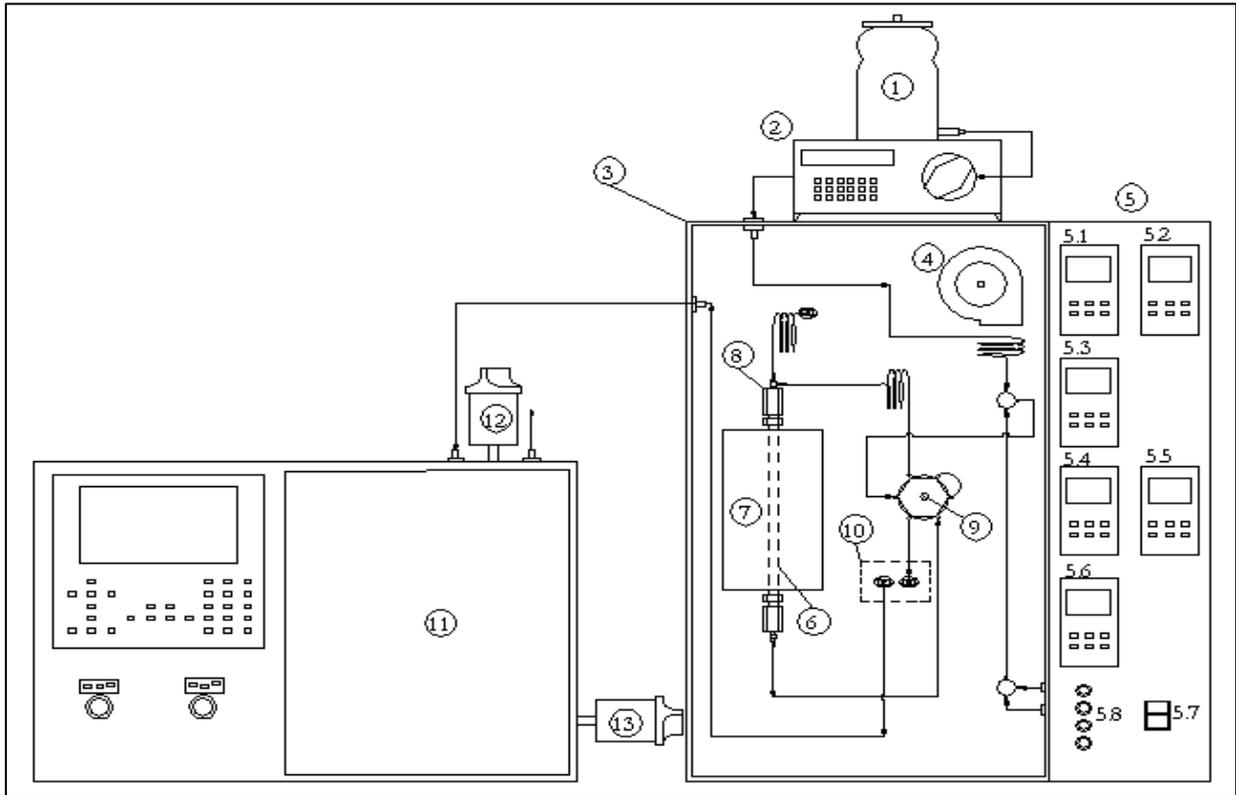


Figura 4.2. Esquema general de la instalación experimental.



Figura 4.3. Imagen real de la instalación experimental.

Para empezar a describir la instalación experimental se hablará primero de la alimentación (reactivos). Ésta se encuentra almacenada en un recipiente dispensador (1) en el que se introduce la mezcla líquida inicial de etanol y agua.

Desde este recipiente, la bomba peristáltica (2), modelo GILSON HPLC de alta presión (0,01-5 ml/min, 400 bar), impulsa la mezcla líquida del recipiente al reactor con el caudal fijado por el soporte informático *Adkir*.

Los reactivos líquidos entran a la cámara o caja (3), de acero inoxidable 316, que alberga el reactor y los distintos dispositivos necesarios para la sección de reacción que a continuación se describirán. Uno de ellos es el ventilador (4) que homogeniza la temperatura dentro de la cámara del equipo, en torno a $180\text{ }^{\circ}\text{C} \pm 1\text{ }^{\circ}\text{C}$ evitando gradientes de temperatura, pérdidas de calor a través de las paredes del reactor catalítico y la posible condensación de productos menos volátiles.

La mezcla alimento de la sección de impulsión es calentada antes de entrar en el reactor mediante un precalentador de disposición en espiral y se une en el mezclador de alimentación con los gases inertes (nitrógeno como gas portador) provenientes de los manorreductores de la instalación del laboratorio también previamente mezclados y calentados por otro precalentador dispuesto en espiral. Para el control del caudal de gases, se utilizan controladores de flujo másico, 'Hi-Tech Bronkhorst'.

La reacción de reformado de vapor se llevó a cabo en la unidad MICROACTIVITY-PRO compuesta por un reactor tubular Autoclave Engineers (6) de acero inoxidable 316 ($D_{int} = 9,2\text{ mm}$, $L = 300\text{ mm}$) con placa porosa de $20\text{ }\mu\text{m}$. El reactor se encuentra colocado en el interior de un horno eléctrico (7) con el que se puede alcanzar una temperatura máxima de $700\text{ }^{\circ}\text{C} \pm 2\text{ }^{\circ}\text{C}$.

La temperatura en el interior del reactor se mide mediante un termopar (8) de acero inoxidable 316 y $1,5\text{ mm}$ de diámetro, el cual se introduce directamente en el interior del lecho catalítico, ajustándose al cabezal del propio reactor. Existe otro termopar adicional, en la caja caliente, controlando la temperatura exterior del reactor.

El reactor tiene en su parte interior un estrechamiento de la sección; colocando lana de cuarzo en este estrechamiento, se crea un soporte para el material catalítico, quedando un lecho fijo catalítico. La alimentación del efluente junto con el gas portador N_2 entra al reactor por la parte superior, con un flujo descendente, atravesando este lecho y produciéndose la reacción.

La alimentación (agua, etanol y nitrógeno), una vez precalentada y mezclada, se conecta a la válvula (9) de seis vías VICI (280°C , 100 bar) en la posición 2. La posición 1 conecta con la entrada del reactor, la posición 3 la salida de éste y la posición 4 la salida del sistema. Las posiciones 5 y 6 están conectadas entre sí cerrando el lazo. Así, se permite la entrada al reactor o la disposición en by-pass, así como, pretratamiento a presión atmosférica.

Una vez que ha tenido lugar la reacción, los productos a la salida del reactor, y tras pasar de nuevo por la válvula de seis vías, atraviesan el dispositivo Peltier (10) que se encuentra a 4°C de forma que los

productos menos volátiles (agua y etanos en mayor proporción) sean condensados. Estos productos líquidos serán recogidos en viales estos líquidos para su posterior análisis. Por otro lado los productos no condensables serán analizados al final de la línea mediante el cromatógrafo de gases Varian CP-3380

En el frontal de la caja caliente que alberga al reactor se encuentra el panel de control (5) que marca los indicadores de los controladores de las variables del proceso que se pueden manipular, tanto manualmente como con ayuda del soporte informático *Adkir*.

Los productos de reacción gaseosos, una vez que han sido eliminados aquellos menos volátiles en el Peltier (10), siguen el recorrido hasta el cromatógrafo de gases Vairan CP-3380 (11) donde serán analizados. Este cromatógrafo está controlado mediante el soporte informático Varian Star chromatography Workstation V.5.31.

Cada determinado tiempo se da la orden, al cromatógrafo, de inyectar los gases que están saliendo del reactor. En ese momento, se activa una válvula neumática de muestreo (12), que carga un “loop” con un volumen de 250 microlitros utilizando helio como gas portador a 200°C, asegurándonos así que en la muestra de gases no haya ningún líquido.

Para una buena definición del cromatograma, se utilizan dos columnas. La primera de ellas es una columna empaquetada HayeSep Q (acero inoxidable, $6\text{ m} \times \frac{1}{8}'' \times 2\text{ mm}$, $T = 275^\circ\text{C}$) en donde los gases se separan a una temperatura entre 60-150°C con una velocidad de calefacción de 5°C/min hasta 80°C y de 20°C/min hasta alcanzar los 150°C. Una vez separado el hidrógeno de la mezcla, la salida de la primera columna se conecta en serie por la acción de una válvula a una segunda columna empaquetada ‘Sieve 13X’ (acero inoxidable, $1\text{ m} \times \frac{1}{8}'' \times 2\text{ mm}$, $T = 400^\circ\text{C}$), que facilita la separación del resto de compuestos. Entre ambas columnas se sitúa una válvula neumática de seis vías ‘Vici’ (13), que permite su disposición en serie o mantener la segunda columna en by-pass. Para la detección de los gases se utiliza un detector de conductividad térmica (TCD) a una temperatura de 150°C.

Por otro lado, los productos condensados obtenidos tras terminar la reacción, después de su recogida y pesada a intervalos de tiempo, se inyectan de modo manual en el cromatógrafo, con una microjeringa. De igual modo que para los productos más ligeros, el líquido inyectado se vaporiza en un “loop”, para trabajar sólo con gases y posteriormente se hace pasar por el sistema de columnas.

Como resultado final obtendremos cromatogramas, es decir, gráficos que representan la respuesta del detector (intensidad) en función del tiempo de elución. Estos cromatogramas nos aportarán información cuantitativa y cualitativa sobre los productos de reacción.

4.3. Metodología experimental.

La metodología experimental se desarrolló en tres partes: síntesis de los catalizadores (síntesis de los soportes, incorporación de agentes dopantes, incorporación de la fase activa y activación de los catalizadores), caracterización de los catalizadores y reacción de reformado de etanol con vapor de agua. Se desarrollará cada etapa por separado comentando brevemente los pasos que se siguieron en cada caso.

4.3.1. Síntesis de los catalizadores.

La síntesis de los catalizadores podemos clasificarla en cuatro etapas: síntesis de los soportes, incorporación de agentes dopantes (metales tales como Zr, Ce, La, Mg y Ca), incorporación de la fase activa (Co) y la activación de los catalizadores mediante reducción térmica.

➤ Síntesis de los soportes.

Para la realización de este proyecto se emplearon dos tipos de soportes, sílice amorfa comercial y SBA-15 que fue sintetizada.

Para la obtención del soporte SBA-15 se realizó un proceso hidrotérmico, diluyendo 200 gr de una disolución de HCl 1,9 M, (preparada a partir de HCl comercial al 35%), en 800 gr de agua destilada. En esta disolución se disolvieron 32,4 gr de Pluronic 123, se mantuvo a agitación lenta de aproximadamente 100 rpm durante 4 horas para evitar la formación de espumas por ruptura del polímero de Pluronic. Este compuesto es un agente director de la estructura, es un surfactante que al disolverse se distribuye en forma de micelas que serán las encargadas de ordenar la estructura mesoporosa.

Una vez disuelto el Pluronic, se introdujo el vaso de precipitados en un baño a 40°C con agitación durante media hora y se le añadieron 70 gr de TEOS (etraetilortosilicato precursor de Si) de forma rápida pero homogénea y sin formar emulsiones. Con este paso, se comenzó a formar la estructura con el silicio añadido.

Para favorecer la formación de la estructura, se aumentó la agitación a 900 rpm y se mantuvo 20 horas en el baño. Durante este tiempo, el sistema estuvo tapado con un parafilm para evitar la pérdida de volumen por la evaporación de etanol.

A continuación, para favorecer su estructura mediante envejecimiento hidrotérmico se llevó el contenido en un frasco de vidrio a una estufa a 110°C a presión autógena. Pasadas 24 horas de envejecimiento, se filtró el sólido formado a vacío sin lavar mediante un kitasato debido a que el sólido que se acaba de conseguir es difícil de filtrar por sus características ya que tiene una gran porosidad que dificulta la extracción del líquido. Aun con esta filtración, el material no quedó completamente seco. Debido a esto, se dejó expuesto al aire 12 horas.

La estructura que se tiene en este punto no es porosa, ya que el copolímero que formaba las micelas y que ha coordinado la estructura, todavía se encuentra en el interior de los tubos. Por ello es necesario eliminarlos para conseguir la estructura mesoporosa final.

Por último para terminar la formación de los soportes, el sólido filtrado obtenido se calcinó en una mufla a 550°C durante 5 horas con una velocidad de calefacción de 1,8°C/min para la eliminación de la materia orgánica del interior de los poros. La calcinación se hace de modo progresivo para que en la eliminación del surfactante, la estructura de sílice no se vea afectada y pierda porosidad.

➤ Incorporación de agentes dopantes:

El soporte SBA-15 se modificó por la incorporación de los metales dopantes mediante la técnica de impregnación por humedad incipiente. Esta técnica consiste en añadir al soporte una cantidad de la disolución (que contiene el precursor) igual a su volumen de poro. Los metales dopantes que se incorporaran al soporte de SBA-15 en forma de nitratos son: $\text{Co}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$, $\text{Zr}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$, $\text{Ce}(\text{NO}_3)_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$, $\text{La}(\text{NO}_3)_3 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$, $\text{Mg}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ y $\text{Ca}(\text{NO}_3)_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$

Primeramente se analizó el soporte SBA-15 mediante análisis textural BET, para conocer su volumen de poro. Conocido este valor ($1,15 \text{ cm}^3/\text{g}$ para la SBA-15) y queriendo fijar un 10% de los óxidos de los metales dopantes se preparará la disolución adecuada para que seguidamente ir añadiendo gota a gota dicha solución que contendrá la fase deseada a impregnar mediante una micropipeta sobre el soporte procurando conseguir una buena dispersión de la fase activa dentro del soporte. Para poder conseguir que la disolución penetre en todo el volumen de poro del soporte la mezcla se mantuvo en un rotavapor durante 3 h a 150 r.p.m.

Una vez realizada la impregnación se tuvo que realizar un análisis termogravimétrico TGA para conocer la temperatura de calcinación de los soportes. En el caso del soporte con Cerio la calcinación en la mufla tuvo lugar a 400°C y para el resto de los soportes fue a 600°C todos con una rampa de calentamiento de $1,8^\circ\text{C}/\text{min}$, manteniendo esta temperatura durante 5 h para eliminar los grupos orgánicos y obtener las fases activas en forma de óxidos del metal.

➤ Incorporación de la fase activa:

La incorporación de la fase activa se realizó a los soportes preparados en el apartado anterior de SBA-15 y además sobre Sílice amorfa comercial. Para este último caso se tuvo que realizar un análisis textural BET para conocer el volumen de poros ($1,576 \text{ cm}^3/\text{g}$).

Como fase activa tenemos el Cobalto en forma de nitrato ($\text{Co}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$), requiriendo un 7% del metal en el catalizador. La incorporación de esta fase activa se realizó de la misma manera por impregnación por humedad incipiente, con el procedimiento descrito en el apartado anterior.

Posteriormente, se procedió a su calcinación de todos los catalizadores en una mufla a 550°C determinado por TGA, con una rampa de calentamiento de $1,8^\circ\text{C}/\text{min}$ y posterior mantenimiento a esta temperatura durante 5 h.

Todos los catalizadores que se prepararon contenían un 7% Co, diferenciándose en el soporte y en el metal dopante:

- Sílice amorfa comercial: Co-SiO₂
- SBA-15 sintetizada en el laboratorio: Co-SBA, Zr-Co-SBA, Ce-Co-SBA, La-Co-SBA, Mg-Co-SBA, Ca-Co-SBA,

➤ Activación de los catalizadores mediante reducción térmica:

Una vez incorporada la fase activa se tuvo que realizar el análisis TPR (reducción térmica programada) para determinar la temperatura óptima de reducción de los catalizadores. En el caso del magnesio y del calcio la temperatura de reducción que se obtuvo fue de 800°C mientras que para el resto de catalizadores fue de 700°C.

Una vez conocidos estos datos se prepara el reactor con cantidades de unos 600 mgr de catalizador y se introducen sobre un lecho catalítico (lana de cuarzo) que se ha introducido previamente.

A continuación se procede a la activación de los catalizadores reduciendo los óxidos del metal de la fase activa a Co^0 . Para ello se hace pasar una corriente de 30 mL/min. de H_2 con una velocidad de calefacción inicial de 5 °C/min hasta alcanzar la temperatura de reducción correspondiente a cada catalizador manteniendo dicha temperatura durante 2 horas más.

4.3.2. Caracterización de los catalizadores.

A continuación se explican en qué consisten las diferentes técnicas estructurales o ensayos de caracterización realizados a los catalizadores sintetizados con el fin de determinar sus propiedades y explicar su comportamiento en la reacción estudiada.

➤ Adsorción/desorción de N_2 a 77 K.

Esta técnica permite determinar propiedades texturales de los materiales porosos como son: la superficie específica, el volumen de poro y la distribución de tamaño de poro, las cuales se calculan a partir de modelos matemáticos con los datos que se obtienen en el proceso de adsorción y de desorción.

El método consiste en realizar una fisisorción de N_2 gaseoso sobre la superficie del catalizador. Para ello, se adicionan cantidades variables del gas sobre el material poroso, variando la presión parcial y se mide la cantidad de gas adsorbido sobre el sólido por equilibrio entre las moléculas en fase gas y las que se encuentran adsorbidas en la superficie del catalizador a estudio. Todo este proceso se debe realizar a temperatura constante para obtener las isotermas de adsorción y desorción.

El análisis se llevó a cabo en el equipo Micromeritics, modelo Tristar 3000. El modelo utilizado para determinar la superficie específica (m^2/g) es el BET (Brunauer - Emmett - Teller), mientras que para el volumen de poros (cm^3/g) y la distribución de tamaños (Å), se utiliza el ensayo BJH (Barret - Joyner - Habenda).

➤ Análisis termogravimétrico (TGA).

Esta técnica de caracterización se ha utilizado para determinar la temperatura óptima de calcinación de los catalizadores y para el cálculo de la cantidad de coque depositada en el catalizador en cada reacción. El equipo utilizado es Mettler Toledo - TGA-DSC1.

La termogravimetría proporciona una medición cuantitativa de cualquier cambio de peso asociado a transiciones térmicamente inducidas, es decir, se estudian los cambios químicos con la temperatura. Este análisis consiste en monitorizar el peso del analito mientras se va aumentando la temperatura, de modo que se registrará cualquier cambio de peso que debido a transiciones inducidas térmicamente. Así se generan gráficos o curvas termogravimétricos donde el peso varía con la temperatura.

Las velocidades de estos procesos térmicamente inducidos son frecuentemente una función de la estructura molecular. La rampa de temperatura fue en este caso de 5°C/min desde 50 hasta 800°C, en corriente de aire de 100 mL/min.

Estas curvas nos dan información sobre la composición del catalizador, ya que cada compuesto presenta unas reacciones y transiciones en unos intervalos de temperatura característicos y definidos. Estas transiciones consisten en la ruptura o formación de enlaces físicos o químicos a elevadas temperaturas.

➤ Difracción de Rayos-X (DRX).

Esta técnica de caracterización se utiliza con el fin de determinar el ordenamiento en la estructura porosa de los catalizadores sintetizados, así como la identificación de fases metálicas y caracterización de tamaños de cristal. El resultado de esta técnica proporciona un espectro de difracción que indica o refleja las características de la estructura del catalizador en función de la intensidad, forma y anchura de las señales. Con los datos obtenidos de este análisis se pueden calcular los tamaños de los cristales.

El equipo con el que se realizaron las pruebas es un difractor de polvo Phillips – ‘X’pert Pro. En este equipo se emite una radiación hacia la muestra analizada, que difracta parte de la radiación en determinados ángulos, utilizando la radiación $K\alpha$ del Co ($\lambda=1,542 \text{ \AA}$).

La intensidad y el ángulo son característicos de cada tipo de ordenamiento molecular. Así, con la ley de Bragg, se pueden relacionar las distancias interatómicas con la longitud de onda de la radiación incidente y el ángulo de incidencia en el que se difracta la radiación, mediante la ecuación de Debye-Scherrer de ensanchamiento de los picos de difracción.

➤ Análisis ICP-AES. Espectroscopía de emisión atómica de plasma acoplado.

Esta técnica sirve para determinar la cantidad de metales que contiene una muestra. Está basada en la excitación de los átomos mediante un plasma de argón. El estado excitado es poco estable, así que cada átomo excitado vuelve a estabilizarse emitiendo una radiación característica. Cada elemento emite energía a unas longitudes de onda determinadas produciendo un espectro de longitud de onda. Además, la intensidad de la emisión es proporcional a la concentración de elemento.

El equipo empleado fue Varian modelo Vista-Pro AX CCD-Simultaneous ICP-AES. Este equipo, mediante un espectrómetro, detecta las emisiones que, por comparación con rectas de calibrado, determinan la composición de la muestra y la concentración a través de la intensidad de las emisiones.

➤ Reducción térmica programada (TPR):

Esta técnica de caracterización se ha utilizado para determinar la temperatura óptima de reducción de los catalizadores. Proporcionando una idea de qué interacción se da entre el soporte y la fase activa, la concentración de centros activos y el nivel de agregación y dispersión del cobalto que en este caso es la fase activa.

Este análisis se basa en el cambio químico que experimenta un sistema redox cuando se expone a una atmósfera reductora. La técnica consiste en exponer la muestra a una atmósfera reductora de hidrógeno mientras se aumenta la temperatura del tratamiento gradualmente.

El número de especies reducibles, es decir, que quedan en la muestra con capacidad de ser reducidas disminuye con el tiempo dando una curva característica de consumo de H₂ en función del tiempo. Las reacciones que se producen sobre los metales (M) son de este tipo:



El equipo utilizado es un Micrometrics – AutoChem 2910, donde la reducción a temperatura programada de los catalizadores se llevó a cabo en corriente de gas reductor (10 % H₂ en Ar) con un caudal de 35 mL/min. Las muestras se calentaron desde 80°C hasta 975 °C con una rampa programada de 5°C/min.

4.3.3. Reacción de reformado de etanol con vapor de agua.

Todas las reacciones de reformado se han llevado a cabo siempre con el mismo procedimiento y los mismos pasos para así poder comparar los resultados en igualdad de condiciones entre todas ellas. El equipo empleado es el Microactivity-Pro del que se ha hablado en apartados anteriores.

Los parámetros de trabajo de este equipo se han establecido con el software Adkir. Estos valores han sido fijados a partir de proyectos previos realizados en la Universidad Rey Juan Carlos y de estudios bibliográficos con el fin de obtener resultados comparables. El resumen de dichos parámetros se muestra a continuación.

- Tiempo de reacción = 5 horas
- Temperatura = 500°C
- Presión atmosférica
- Masa del catalizador = 100 mg.
- Relación molar agua/etanol = 3,7
- Caudal de alimento = 0,075 mL/min.
- Caudal del gas portador = 60 mL N₂/min.
- Velocidad espacial (GHSV) = 14.000 h⁻¹
- Velocidad másica de etanol (WHSV) = 16,4 h⁻¹

En primer lugar se comprobó que el reactor está limpio. Después se pesaron cantidades precisas de catalizador (100 mg) y se introdujeron en el lecho catalítico sobre aproximadamente 120 mg de lana de vidrio que actúa de soporte de este.

A continuación se comprobó que no existan fugas una vez acoplado el reactor en el equipo y se procedió a aumentar la temperatura en el sistema. Para ello se hizo circular una corriente de H_2 a 30 mL/min. con una rampa de calentamiento de $2^\circ C/min.$ hasta llegar a los $500^\circ C.$ De esta forma se volvieron a reducir los catalizadores y asegurándonos que no se produzca la oxidación del catalizador.

Una vez alcanzada la temperatura de trabajo ($500^\circ C.$), se cerró la corriente de H_2 dando paso a una corriente de N_2 con un caudal de 60 ml/min durante una media hora para inertizar el medio de reacción y eliminar los restos de H_2 que puedan falsear los resultados de la reacción. Durante este tiempo de inertización se cargó en el recipiente dispensador la mezcla de alimentación de etanol/agua con una relación molar constante de 3,7.

Transcurrida esta media hora se procedió a activar el proceso de reacción introduciendo un caudal constante de 0,075 ml/min de alimentación con 60 ml/min de N_2 como gas portador. Estas condiciones se mantuvieron durante las siguientes 5 horas que son las correspondientes a la reacción.

Cada hora desde el comienzo de la reacción se fueron analizando las corrientes de salida, tanto las gaseosas como las líquidas condensadas, y anotando el caudal y el tiempo exacto para ir viendo el avance de la reacción y hacer un estudio posterior.

El efluente gaseoso del reactor se inyectó al cromatógrafo mediante la válvula de muestreo de 250 μl para el análisis de la corriente gaseosa de salida. Además se midió su caudal a través de un caudalímetro de burbuja conectado en serie a la salida del cromatógrafo. A continuación los efluentes líquidos que han condensado en el Peltier se recogieron y se pesaron también cada hora para su posterior análisis de la composición. Estos también se analizaron en el cromatógrafo de gases inyectándolos, una vez finalizada la reacción, mediante una microjeringa de líquidos.

Una vez transcurrido el tiempo de reacción (5 horas) se pasó a enfriar los equipos en uso. En el caso del reactor se desconectó el aporte calorífico y se cortó el flujo de alimentación sustituyéndolo por un caudal únicamente de gas portador para ayudar a la refrigeración.

Una vez enfriados ambos equipos, tanto el reactor como el cromatógrafo, se procedió al apagado de estos y de las corrientes de gases de entrada que les abastecen. Además, en este momento, ya se pudo retirar y recuperar el catalizador utilizado en la reacción para su posterior caracterización y análisis tanto de sus propiedades como sobre la cantidad de coque formado y depositado. Finalmente, se limpió el interior del reactor dejándolo listo para una nueva reacción o ensayo.

5. RESULTADOS Y DISCUSIÓN.

En este apartado, se presentarán los resultados obtenidos durante la caracterización y utilización de los catalizadores en la reacción de reformado de etanol con vapor. Se correlacionarán las propiedades de cada material obtenidas mediante las distintas técnicas de caracterización empleadas con los resultados catalíticos obtenidos.

Según se comentó en el apartado “4.3.1. Síntesis de los catalizadores”, la preparación de los catalizadores se llevó a cabo mediante la modificación de un mismo soporte SBA-15 con diferentes precursores y posterior incorporación de la fase activa. Por ello, este apartado se ha dividido en los siguientes puntos:

- Caracterización de soportes
- Caracterización de catalizadores
- Resultados catalíticos

5.1. Caracterización de soportes.

El objetivo del presente estudio es la selección de un material que actúe como soporte de la fase activa Co con el objetivo de conseguir una buena dispersión de la misma y la minimización de la formación de coque. Para ello, se prepararon varios soportes modificados con diferentes metales (Ce, La, Zr, Mg y Ca), y se estudiará el efecto de la incorporación de estos metales en el soporte.

Los soportes utilizados en este apartado se denominaron como x/Soporte, donde “x” indica el metal incorporado con un contenido del 10% p/p y “Soporte” representa el nombre del soporte utilizado. Todos los materiales empleados como soporte se caracterizaron mediante diferentes técnicas y los resultados obtenidos se muestran en el siguiente apartado.

5.1.1. Soportes silíceos.

Con el fin de conocer la estructura y propiedades fisicoquímicas de los materiales que se utilizaron como soporte de la fase activa (SiO₂ y SBA-15) y, de ese modo, determinar su influencia sobre las propiedades del sólido final y su actividad catalítica, se procedió a su caracterización mediante las siguientes técnicas analíticas:

➤ Adsorción/desorción de N₂ a 77 K.

En la Figura 5.1. se muestran las isothermas de la técnica adsorción-desorción de nitrógeno a 77 K de los soportes, junto con la distribución de tamaño de poro correspondiente.

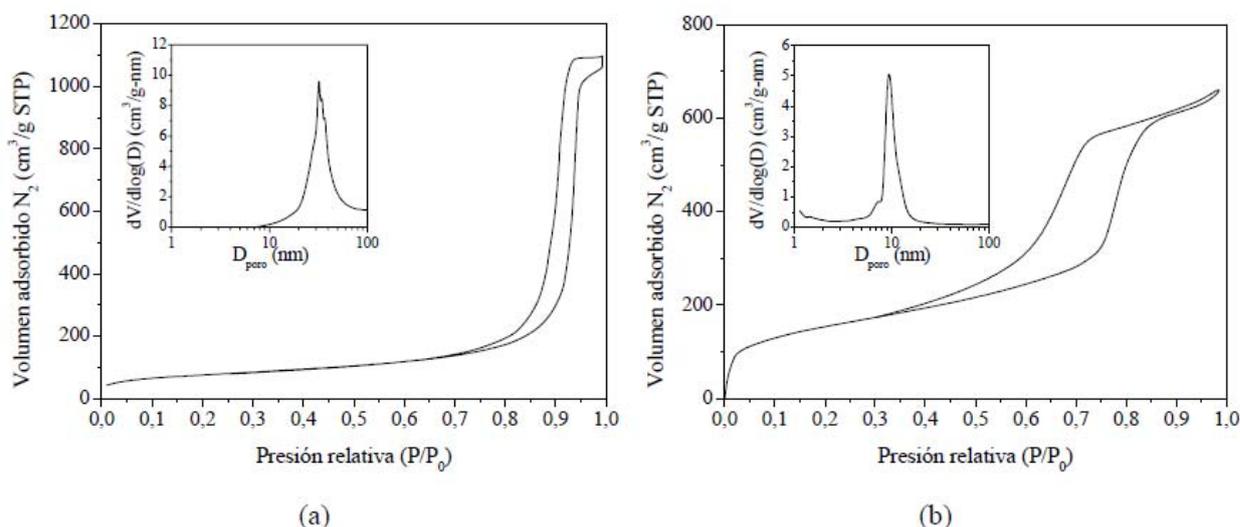


Figura 5.1. Isothermas de adsonción-desorción del N₂ a 77K y distribución de tamaño de poro de los soportes: (a) SiO₂, (b) SBA-15

Como se puede apreciar en la Figura 5.1. las isothermas son de tipo IV según la clasificación de la IUPAC correspondiente a los materiales mesoporosos en los que el llenado de los mesoporos tiene lugar por condensación capilar. Además la isoterma del material SBA-15 muestra el ciclo de histéresis tipo H1 de la clasificación de la IUPAC atribuible a materiales cuyos poros son regulares en forma y tamaño, dando lugar a distribuciones de tamaño de poro relativamente estrechas. En estas isothermas se distinguen tres regiones: (i) adsorción monocapa-multicapa, (ii) condensación capilar y (iii) adsorción en multicapa sobre la superficie externa de las partículas. El cambio de pendiente debido a la condensación capilar es indicativo de un llenado de poros a partir del cual se puede estimar el diámetro de los mismos.

En la Tabla 5.1. se muestran los valores de las propiedades texturales calculados a partir de las isothermas. Con estos datos, se puede conocer su volumen de poros para poder impregnar dichos soportes con los metales dopantes.

Tabla 5.1. Resultados del análisis textural de los soportes.

Soporte	S _{BET} (m ² /g)	V _p (cm ³ /g)	D _p (nm)
SiO ₂	272	1,57	32,5
SBA-15	678	1,15	9,1

Los datos expuestos se encuentran dentro del rango típico para cada tipo de soporte. Como se observa en la tabla el soporte SBA-15 presenta una elevada superficie específica (área BET) mientras que el soporte que posee un mayor volumen de poro es la sílice amorfa.

El cambio de pendiente debido a la condensación se produce a mayores valores de presión relativa para la sílice amorfa que para el material SBA-15, indicando un mayor tamaño medio de poro, como se puede comprobar en sus correspondientes gráficas de distribución. Además, esta distribución de tamaño de poro es más estrecha para el material sintetizado como es el caso de la SBA-15 que para el amorfo. Esto verifica la consecución de un alto ordenamiento en la estructura porosa en los sintetizados, mientras que para la sílice amorfa, dicha distribución es más amplia debido a un sistema de poros no homogéneo.

➤ Difracción de Rayos-X (DRX).

El análisis de DRX se utilizó para verificar la formación de la estructura correspondiente al soporte SBA-15 sintetizado. En la Figura 5.2. se muestra el espectro de difracción para el soporte SBA-15, realizado a bajo ángulo. Como se puede observar se obtuvieron tres picos de reflexión, el primero que se distingue es el pico de mayor intensidad que se produce a $2\theta = 0,90^\circ$, que habitualmente aparece en este tipo de materiales, correspondiente a la familia de planos (1 0 0), a continuación los dos restantes picos con reflexiones de menor intensidad a $2\theta = 1,54$ y $1,78^\circ$, correspondientes a las familias de planos (1 1 0) y (2 0 0) característicos de la estructura porosa de simetría hexagonal y bidimensional, siendo estos dos últimos planos los que indican un elevado ordenamiento interno.

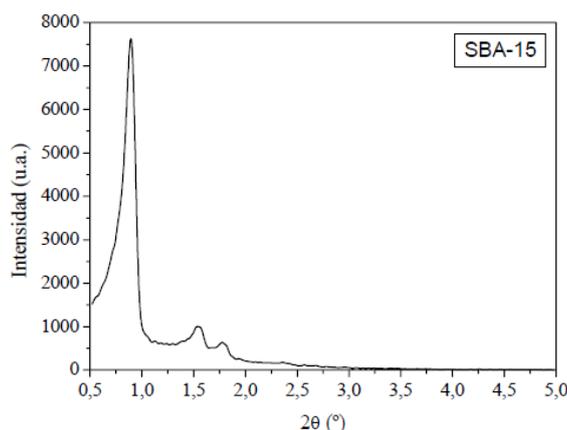


Figura 5.2. Difractogramas de bajo ángulo de SBA-15.

Cabe destacar que la difracción característica de los materiales silíceos mesoestructurados, cuyas paredes son amorfas, tiene lugar a bajo ángulo, como consecuencia de la difracción de las familias de planos de poros, no de los átomos de la estructura. La regularidad que ofrecen los poros permite obtener difractogramas característicos que presentan picos sólo por debajo de 10° , reflejando los grandes parámetros de red debido al tamaño mesoporoso.

Por la mayor superficie y propiedades texturales más adecuadas para la dispersión del Co, según se observó al caracterizar el catalizador (apartado 5.1.2.), se va a utilizar la SBA-15 como soporte para el resto del proyecto porque es el soporte que mejores características aporta para sintetizar el catalizador porque presenta una elevada superficie específica y posee un alto ordenamiento en la estructura porosa debido a un sistema de poros homogéneo.

5.1.2. Soportes modificados.

Con la finalidad de mejorar las propiedades de los catalizadores de Co soportados sobre materiales silíceos para la reacción de reformado de etanol con vapor, se estudió el efecto de la modificación del soporte por introducción de ciertos elementos metálicos que mejoren su comportamiento catalítico en cuanto a la consecución de una mayor actividad y reducción de la cantidad de carbono depositado. Las principales estrategias para ello son:

- Disminución del tamaño de las partículas de la fase metálica, lo que significa mayor área superficial de la fase activa y, por tanto, mayor actividad. Además, se consigue una menor deposición de coque por desfavorecer el mecanismo de crecimiento de las nanofibras.
- Mejora de la reducibilidad de fase activa, lo cual inhibe su oxidación, consiguiendo una mayor actividad y estabilidad del catalizador.
- Neutralización de los centros de acidez del soporte para impedir la deshidratación de etanol a etileno, compuesto precursor de la formación de coque.
- Aumento de la movilidad de los átomos de oxígeno para favorecer la oxidación de coque y minimizar la cantidad depositada.

En este sentido, los elementos lantánidos han sido ampliamente usados para aumentar la dispersión y reducibilidad de la fase activa. Otra forma de mejorar el comportamiento de los catalizadores de reformado es mediante la adición de elementos alcalinotérreos que proporcionasen basicidad al soporte, tales como Mg o Ca.

Por ello, y en base a los resultados obtenidos en el anterior apartado donde el soporte SBA-15 era el que mejor caracterización y propiedades obtenidas a partir de la caracterización aportaba, se decidió estudiar la influencia de la incorporación tanto de elementos lantánidos como alcalinotérreos sobre el soporte SBA-15.

En primer lugar, los soportes impregnados se caracterizaron mediante análisis termogravimétrico en corriente de aire, de esta forma, se observó la evolución de las especies metálicas durante el proceso de calcinación y, así, se seleccionó una temperatura de calcinación adecuada para la obtención del óxido correspondiente sobre los soportes. Posteriormente, los soportes calcinados fueron caracterizados mediante espectroscopía de emisión atómica de plasma acoplado y difracción de rayos X. Los resultados de todos estos análisis se muestran a continuación:

➤ Análisis termogravimétrico (TGA).

Los soportes impregnados se sometieron a análisis termogravimétrico con el objetivo de seleccionar la mínima temperatura de calcinación necesaria para la obtención de los óxidos con la menor sinterización posible correspondientes a partir de los precursores impregnados en los soportes modificados.

Esta técnica mide la pérdida de peso en función de la temperatura, mientras la muestra está sometida a una rampa controlada de calentamiento. Esta pérdida de peso o escalones de la curva, indica transformaciones químicas o procesos de descomposición, en este caso se atribuye a la descomposición del nitrato del metal dopante al óxido de dicho metal. En la Figura 5.3. se muestran los resultados para todos los soportes en estudio.

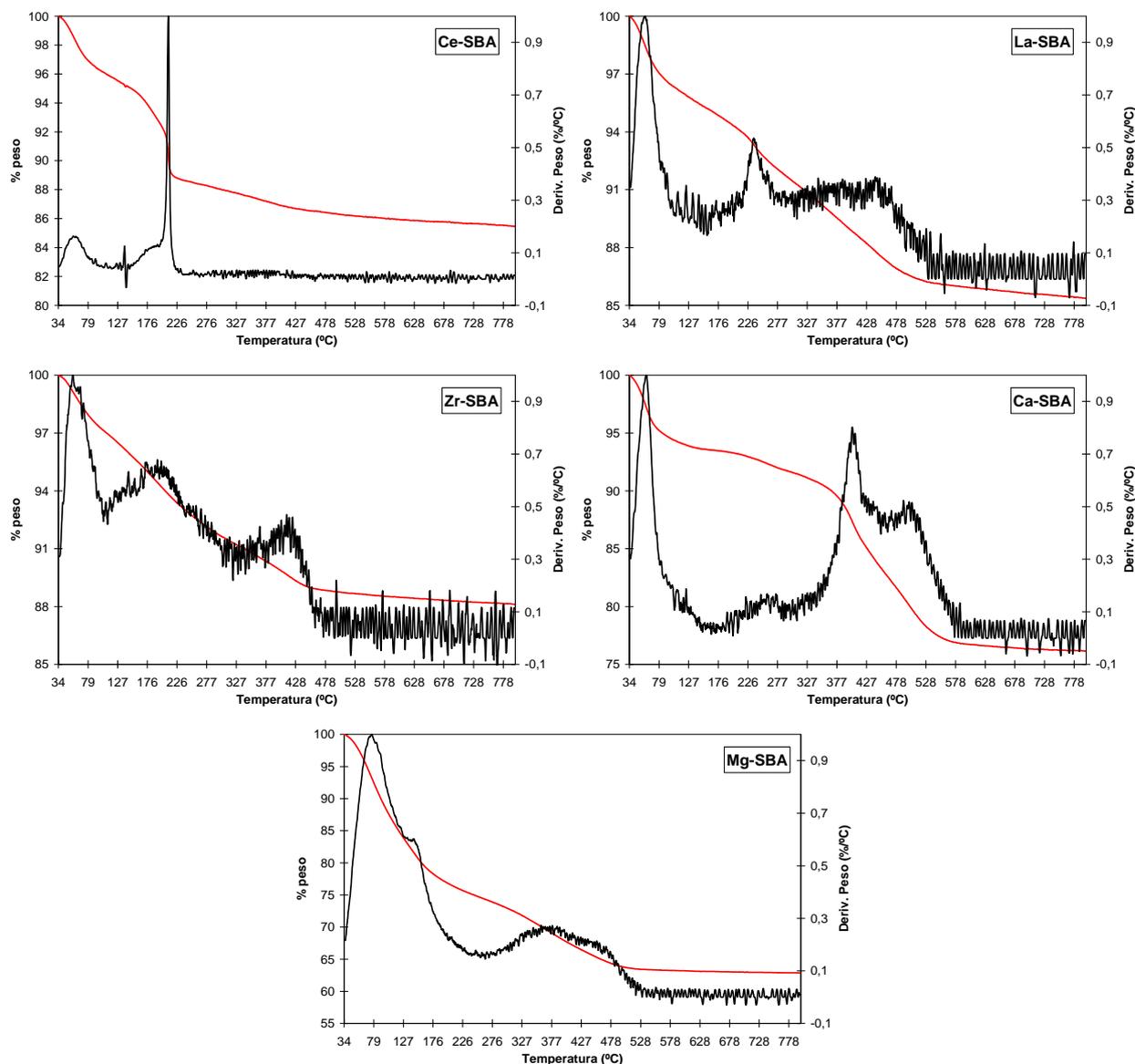


Figura 5.3. Análisis termogravimétrico en corriente de aire de los soportes impregnados (rojo: pérdida de peso; negro: Derivada de peso)

La Figura 5.3. muestra los termogramas correspondientes a los soportes sin calcinar, consistentes en SBA-15 impregnada con nitrato de cerio, lantano, zirconio, calcio y magnesio respectivamente.

De manera general, para todos los soportes se produce una primera pérdida de peso a temperaturas inferiores a 130 °C. Esta variación se considera debida únicamente a la pérdida de agua adsorbida en el soporte tras la impregnación y, por tanto, no se ha tenido en cuenta para estudiar la evolución de las especies.

En el caso del soporte Ce-SBA-15 (Figura 5.3.a) se puede observar, junto con la pérdida de agua, un pico de mayor tamaño entre 150 y 250°C. Esta pérdida de peso se atribuye a la transformación o descomposición del nitrato de cerio en óxido de cerio. En los demás soportes, los restantes picos corresponden a las etapas de descomposición del nitrato. Dicho proceso de transformación de las especies metálicas viene marcado por un pico bastante ancho o varios picos poco definidos asociados a una caída en el porcentaje en peso de la muestra que se encuentran en un intervalo de temperaturas entre 200 y 550°C para los soportes de Zr-SBA-15 y Mg-SBA-15 y de 200 a 600°C para La-SBA-15 y Ca-SBA-15. Esto es debido a que la descomposición del nitrato metálico para dar el óxido transcurre a través de diversas etapas que implican la formación de diferentes intermedios.

A partir de los resultados de estos análisis termogravimétricos se seleccionó la mínima temperatura de calcinación para obtener el óxido correspondiente en todos los soportes. Esta temperatura viene marcada por el valor mínimo necesario para obtener el óxido del metal correspondiente y, por tanto, se fijó en 600 °C para todos los soportes a excepción del Ce que fue de 400 °C.

➤ Análisis ICP-AES. Espectroscopia de emisión atómica de plasma acoplado.

Se denominó como catalizadores calcinados a aquellos que, partiendo de catalizadores impregnados con los precursores citados, fueron calcinados a la temperatura seleccionada a partir del ensayo TGA obteniéndose los catalizadores con las fases metálicas en su forma más o menos oxidada.

En la Tabla 5.2. se muestran los resultados del análisis ICP-AES. A través de esta técnica se determinó el contenido de los metales dopantes de los diferentes soportes utilizados.

Tabla 5.2. Resultados del análisis ICP espectroscopia de emisión atómica.

SopORTE	% peso metal en soporte	% peso óxido en soporte	% peso requerido de óxido en soporte
Ce-SBA	7,6	9,3	10
La-SBA	8,1	9,9	10
Zr-SBA	7,6	9,4	10
Ca-SBA	6,9	8,4	10
Mg-SBA	5,9	7,3	10

Para todas las muestras, los contenidos metálicos medidos mediante análisis ICP-AES fueron cercanos a la carga nominal (10 % en peso de óxido metálico) en el soporte modificado. Los únicos soportes que no se aproximan mucho al porcentaje son el óxido de calcio y el de magnesio.

A medida que aumenta la temperatura de calcinación, disminuye la cantidad del anión del precursor en el catalizador. Es posible que dicha temperatura seleccionada no haya sido la suficiente para que se hubiese descompuesto todo el precursor por lo que el porcentaje en peso de metal es inferior al que se obtiene cuando se elimina totalmente el precursor si la temperatura de calcinación hubiese sido más alta.

Por esta razón puede que parte del precursor haya podido quedar sin descomponer o formando algún compuesto intermedio por reacción con el soporte reduciendo así el porcentaje de óxido en el soporte de SBA-15. O puede ser que simplemente haya parte del metal que no se haya incorporado al soporte.

➤ Difracción de Rayos-X (DRX).

En la Figura 5.4. se muestran los difractogramas de rayos X a alto ángulo de todos los soportes ya impregnados y calcinados.

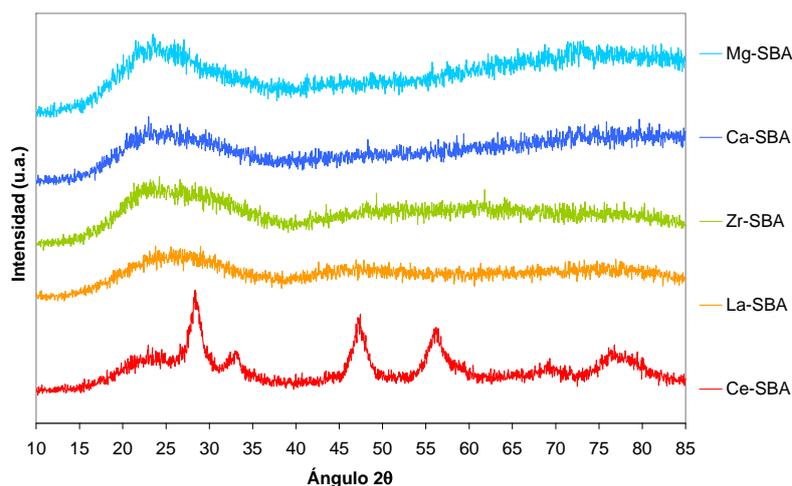


Figura 5.4. Difractogramas de DRX de los soportes impregnados y calcinados.

En dicha gráfica se verifica la formación de cristales de CeO_2 en el soporte de SBA-15 dopado con Ce, mientras que en los restantes soportes modificados no se distingue ningún pico característico siendo una difracción poco nítida. A pesar de la ausencia de picos característicos de óxidos en los difractogramas, se puede afirmar que se produjeron los óxidos correspondientes a juzgar por los análisis de TG y el contenido en metales medido por ICP-AES.

Con respecto al soporte que contiene Ce, se observan picos anchos y poco intensos, esto indica un pequeño tamaño de las partículas de CeO_2 sobre el soporte como consecuencia de la gran área superficial específica que presenta la SBA-15 y, por tanto, capacidad de acomodar la carga de cerio por lo que hay mucha dispersión del óxido [68].

La no difracción de la mayoría de los soportes modificados puede deberse a que el tamaño medio de los cristales formados es muy pequeño y que se encuentren distribuidos homogéneamente como una capa superficial sobre el soporte de SBA-15 lo cual puede ser indicativo de que los óxidos se encuentran bien dispersos.

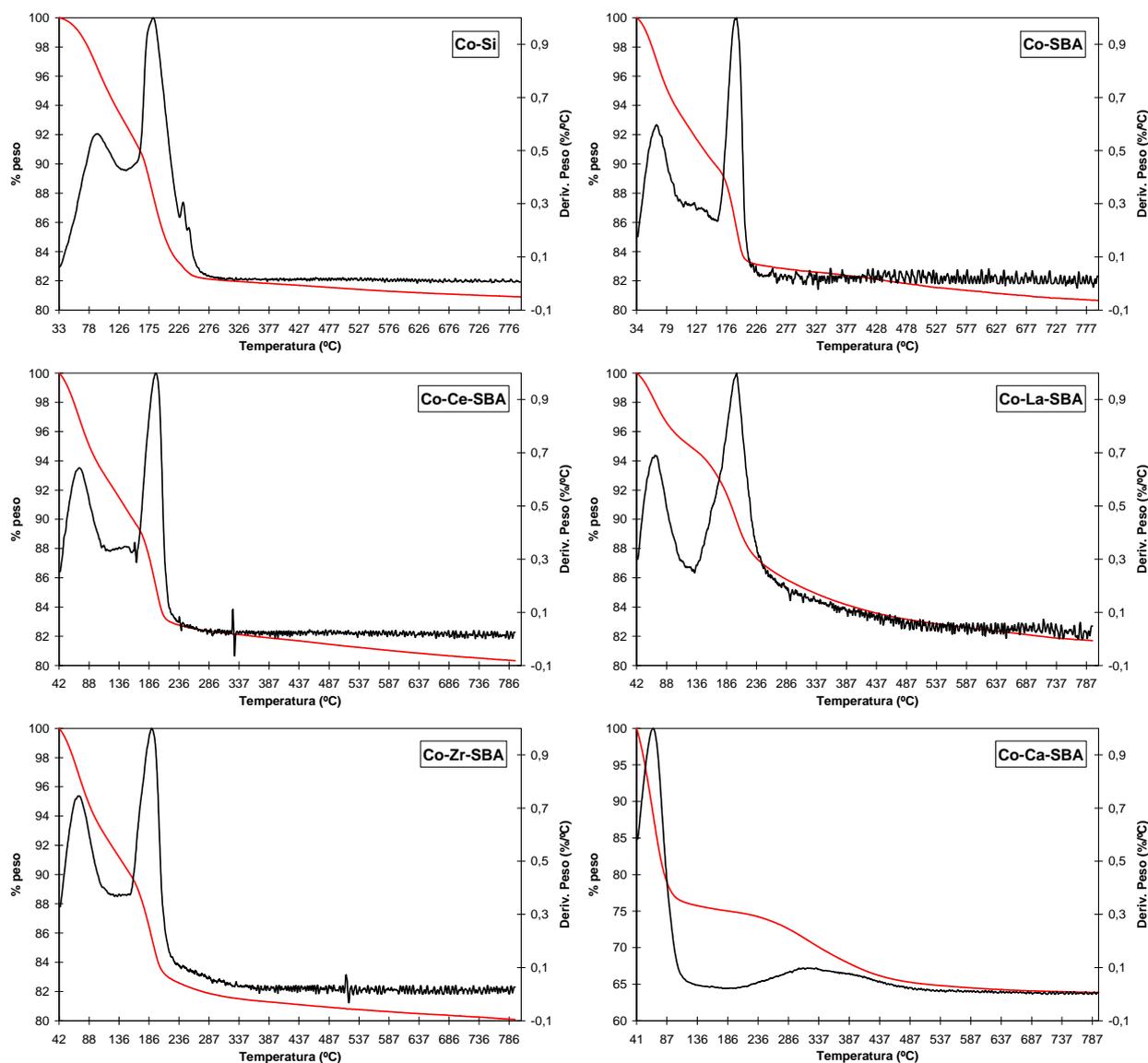
5.2. Caracterización de catalizadores.

En este apartado se muestran los análisis realizados sobre los catalizadores obtenidos tras la adición del precursor de Co y posterior calcinación. La incorporación de la fase metálica de Co al soporte SBA-15 anteriormente modificado se realizó mediante el método de impregnación por humedad incipiente.

Estos catalizadores impregnados con el precursor de Co se caracterizaron mediante análisis termogravimétrico, de esta forma, se observó la evolución de las especies metálicas durante el proceso de calcinación y, así, se pudo seleccionar una temperatura de calcinación adecuada para la obtención del óxido de cobalto sobre los soportes. Una vez realizado este ensayo y su posterior calcinación, los catalizadores fueron caracterizados y sometidos a estudio mediante difracción de rayos X, espectroscopía de emisión atómica de plasma acoplado y reducción térmica programada. Los resultados de todos estos análisis se muestran a continuación:

➤ Análisis termogravimétrico (TGA).

Con el objetivo de seleccionar la mínima temperatura de calcinación necesaria para la obtención del óxido de cobalto en los soportes modificados con la menor sinterización, los soportes impregnados con $\text{Co}(\text{NO}_3)_2$ se sometieron a análisis termogravimétrico. En la Figura 5.5. se muestran los resultados para todos los catalizadores en estudio.



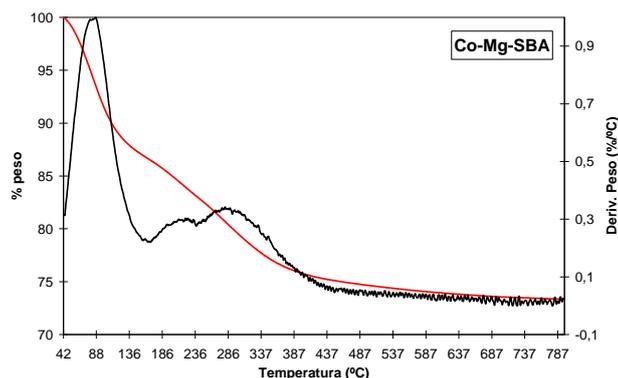


Figura 5.5. Análisis termogravimétrico en corriente de aire de los catalizadores.
 (rojo: pérdida de peso; negro: Derivada de peso)

De manera general todos los termogramas son muy parecidos entre sí. Al igual que en los termogramas de los soportes modificados, en éstos también se produce un primer pico y/o pérdida de peso a temperaturas inferiores a 120 °C. Esta variación se considera debida únicamente a la pérdida de agua adsorbida en el soporte tras la impregnación.

A excepción de los catalizadores modificados con calcio y magnesio, los restantes catalizadores poseen un segundo pico bien definido y de mayor tamaño entre 130 y 350 °C aproximadamente ya que existen pequeñas diferencias por la interacción del cobalto con el soporte modificado. Esta pérdida de peso se atribuye a la transformación o descomposición del nitrato de cobalto en óxido de cobalto.

En el caso de los catalizadores modificados con calcio y magnesio, este segundo pico o pérdida de peso está más atenuado y poco definido, esto es debido a la interacción del Co con los metales y/o soportes por lo que la descomposición del nitrato de cobalto para dar el óxido transcurre a través de diversas etapas que implican la formación de diferentes intermedios.

A partir de los resultados de estos análisis termogravimétricos se seleccionó la temperatura de calcinación para obtener el óxido de cobalto correspondiente en todos los catalizadores. Por tanto, esta temperatura se fijó en 550 °C para todos los catalizadores.

➤ Análisis ICP-AES. Espectroscopía de emisión atómica de plasma acoplado.

Se denominó como catalizadores calcinados a aquellos que, partiendo de catalizadores impregnados con el precursor de cobalto, fueron calcinados a la temperatura seleccionada a partir del ensayo TGA (550 °C) obteniéndose los catalizadores con la fase metálica en su forma más o menos oxidada.

En la Tabla 5.3. se resumen los resultados del análisis ICP-AES para determinar el contenido de los metales en los catalizadores.

Tabla 5.3. Resultados del análisis ICP-AES de los catalizadores.

Catalizador	% nominal de Co en catalizador reducido	% Co requerido en el catalizador calcinado	% peso Co en el catalizador calcinado
Co-Ce-SBA	7	6,83	6,4
Co-La-SBA	7	6,83	6,1
Co-Zr-SBA	7	6,83	6,4
Co-Ca-SBA	7	6,83	6,3
Co-Mg-SBA	7	6,83	6,3

En la Tabla 5.3., los resultados de la composición química del metal Co obtenidos son muy semejantes a la carga nominal del 7% p/p Co para todas las muestras estudiadas solo apreciándose ligeros desvíos.

Como ya se ha comentado con anterioridad, el porcentaje en peso es inferior al requerido debido a que parte del metal ha podido quedar sin descomponer o formando algún compuesto intermedio por reacción con el soporte reduciendo así el porcentaje de óxido en el catalizador. También puede que no se haya incorporado o simplemente errores en la determinación.

➤ Difracción de Rayos-X (DRX).

En la Figura 5.6. se muestran los difractogramas de rayos X a alto ángulo de todos los catalizadores en estudio calcinados.

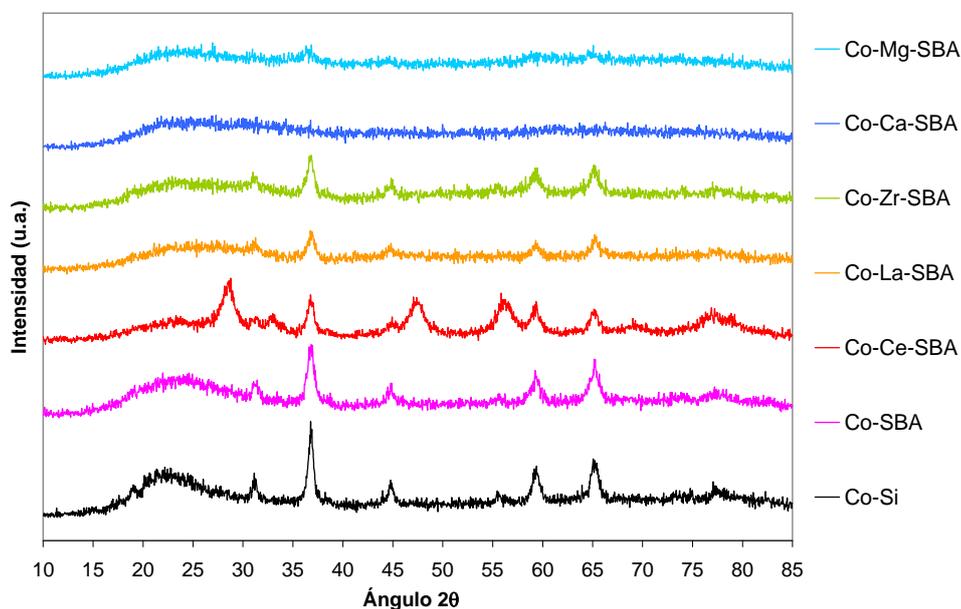


Figura 5.6. Difractogramas de DRX de los soportes impregnados y calcinados.

Los picos de difracción más característicos del óxido de cobalto aparecen para los ángulos $2\theta = 31.3^\circ$, 36.9° , 44.8° , 55.6° , 59.4° y 65.3° correspondientes al Co_3O_4 (JCPDS-42-1467). Todos estos picos aparecieron en el difractograma de todos los catalizadores excepto para los dopados con calcio y magnesio que no mostraron ningún pico característico siendo una difracción poco nítida.

Además, al igual que se observó al caracterizar el soporte, ninguno de los difractogramas de los catalizadores dopados presentan picos de difracción característicos de fases cristalinas metálicas de La_2O_3 , ZrO_2 , CaO y MgO , lo que sugiere que las especies metálicas se encuentran bien dispersas sobre el catalizador, al igual que ocurría con los soportes.

Como ya se ha explicado con anterioridad, puede ocurrir que se forme el óxido con morfología física amorfa, que tampoco difracta o que los cristales del óxido formado sean tan pequeños que no se observan por DRX por estar bien dispersos.

La excepción la presenta el catalizador dopado con cerio, ya que además de presentar los ángulos característicos del óxido de cobalto en el difractograma, también se aprecian los picos de difracción característicos del CeO_2 cristalino en sistema cúbico (JCPDS 81-0792) al igual que ocurría en la caracterización del soporte.

A través de la DRX se han calculado los diferentes tamaños medios de los cristales de la fase cúbica del Co_3O_4 presente en los distintos catalizadores. El tamaño de los cristales de Co_3O_4 ($D_{\text{Co}_3\text{O}_4}$), recogidos en la Tabla 5.4., se calcularon a partir de la difracción (3 1 1) usando la ecuación de Scherrer.

Tabla 5.4. Resultados de los tamaños medio de los cristales de Co_3O_4 en los catalizadores.

Catalizador	Co/CeSBA	Co/LaSBA	Co/ZrSBA	Co/CaSBA	Co/MgSBA	Co/SBA	Co/SiO ₂
$D_{(\text{Co}_3\text{O}_4)}$ (nm)	14,6	11,6	14,1	-	8,3	12,8	20,50

Como se puede observar, tanto las muestras que contienen Ce y Zr exhiben cristales de Co_3O_4 de mayor tamaño que las que no se encuentran modificadas; además cuanto mayor es el tamaño de los mismos, menos pronunciada es la disminución de las propiedades texturales con respecto a la muestra no modificada. Por otra parte, la adición de La, Mg y Ca contribuyó a formar cristales de Co_3O_4 de menor tamaño respecto a la soportes sin modificar. Tal como se observó en otros estudios [13], se observó que la presencia de elementos alcalinotérreos conduce, a la fase metálica, a la formación de cristales más pequeños.

Con respecto a los catalizadores silíceos sin dopar que contienen cobalto, se observa una clara diferencia en cuanto a las intensidades de difracción al comparar los soportes basados en sílice comercial con los basados en SBA-15, de modo que los picos en estos últimos son más anchos y menos intensos. Esto indica un menor tamaño de las partículas de Co_3O_4 sobre SBA-15 que sobre sílice comercial, probablemente como consecuencia de su mayor área superficial y, por tanto, capacidad de acomodar la carga de cobalto.

Es bien sabido que cuanto menor es el tamaño de los cristales correspondientes a la fase cúbica de Co_3O_4 , mayor es la dispersión de la fase metálica sobre la superficie del catalizador. Este hecho se puede corroborar en el ensayo de reducción térmica programada (TPR) donde se mostrará que a menor tamaño de los cristales en las muestras, mayor será su interacción con el soporte y, por consiguiente, mayor temperatura de reducción.

Desde el punto de vista de la reactividad interesan cristales de Co_3O_4 de menor tamaño, puesto que ello implicará la presencia de partículas de Co más finamente divididas, lo cual implica que la fase activa disponga de una mayor superficie de contacto.

➤ Reducción térmica programada (TPR):

Esta caracterización tiene el objetivo de estudiar la interacción producida de los óxidos metálicos formados con el soporte y, además, comprobar la cantidad de los centros activos, el nivel de agregación y la dispersión de la fase activa en el catalizador mediante la reducción de estos óxidos a su estado elemental.

En la Figura 5.7. se muestran los perfiles del ensayo de TPR obtenidos para todos los catalizadores en estudio. Donde las temperaturas a las que se produce el consumo de hidrógeno serán indicativas del tamaño de las partículas metálicas y su dispersión, interpretación que se sustentará en caracterizaciones anteriores.

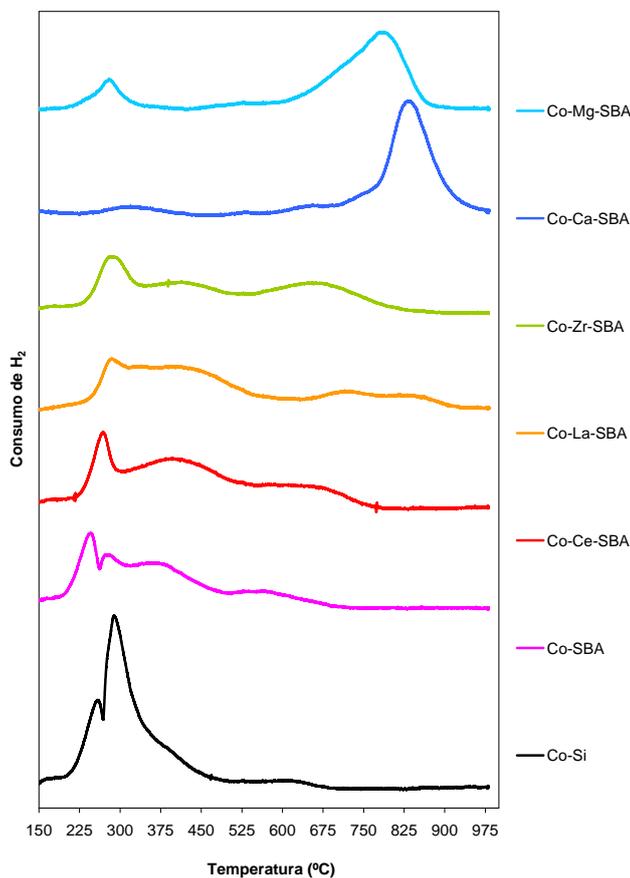


Figura 5.7. Análisis de reducción térmica programada con H_2 de los catalizadores.

La temperatura de reducción de los catalizadores sin dopar (Co-Si y Co-SBA) tiene lugar entre 200 y 700 $^{\circ}\text{C}$ cuando se produce la reducción del óxido de cobalto a su estado elemental [69]. El pico máximo para la reducción del cobalto se encuentra entre unos 250-300 $^{\circ}\text{C}$ pero en los perfiles se aprecia que el rango es mucho más amplio debido a que existe una distribución heterogénea de diferentes tamaños de partículas que interaccionan con el soporte.

Este perfil de reducción indica que existen diferentes tipos de partículas metálicas. Las partículas que se reducen a menor temperatura, son de gran tamaño ubicadas sobre la superficie del soporte; y las que se reducen a temperaturas mayores, corresponden a partículas metálicas de más pequeño tamaño, ubicadas probablemente en el interior de los canales del soporte y, en consecuencia, con una reducibilidad menor (mayor temperatura). O bien que al ser más pequeñas, ofrecen una mayor superficie de interacción con el soporte que las hace más difíciles de reducir.

Además, si comparamos los dos catalizadores sin dopar, observamos que la reducibilidad es menor cuando el soporte es SBA-15 ya que la reducción tiene lugar a mayor temperatura. Podemos concluir de los perfiles que en el soporte sintetizado de SBA-15 se produce una mayor fortaleza de la interacción entre el óxido y el material SBA-15, en comparación con la sílice amorfa, por la mayor dispersión del óxido y, por tanto, mayor superficie de contacto con el soporte lo que concuerda con el menor tamaño de los cristales.

La temperatura de reducción del óxido de cobalto se encuentra aproximadamente entre los 200 y 700°C, sin embargo, ésta puede reducirse a temperaturas inferiores por adición de metales, o bien a temperaturas muy superiores (hasta 950°C) debido a la fuerte interacción metal-soporte como es el caso de la adición de calcio y magnesio [70]. Por ello, los catalizadores dopados, presentan perfiles diferentes, dependiendo del elemento incorporado.

Los catalizadores dopados con Ce y Zr muestran perfiles muy similares a los catalizadores sin dopar presentando diversos picos que indican la presencia de partículas metálicas de diversos tamaños. Esto indica que estos catalizadores poseen gran parte de los óxidos metálicos con mayor interacción que en los catalizadores sin dopar porque sus perfiles están ligeramente desplazados hacia mayores temperaturas, y con una buena dispersión, como también se observó en el análisis por DRX.

Sin embargo, los catalizadores dopados con Ca y Mg presentan un perfil muy distinto, observándose varias zonas de reducción. El pico que aparece a temperaturas bajas (250-300 °C) se asocia a la reducción de la masa de la fase metálica de Co en forma de partículas, con baja interacción con el soporte, puesto que tiene lugar dentro del intervalo anteriormente señalado para los catalizadores sin dopar. Los procesos de reducción que ocurren a temperaturas superiores (650-950 °C) que presentan un pico de mayor tamaño, se relacionan con la fase metálica que se encuentra interaccionando más fuertemente con el soporte modificado, ya sea por interacción directa con el MgO o CaO en forma de disolución sólida, o bien porque dichos óxidos fortalecen la interacción entre la fase metálica y el soporte. Estos resultados coinciden totalmente con el ensayo de caracterización de DRX, en el que no se presentaban picos de difracción característicos de las fases cristalinas metálicas indicando que dichas especies metálicas se encuentran bien dispersas sobre el catalizador.

En el caso del catalizador Co/LaSBA sus resultados se encuentran en un término medio entre los catalizadores que contienen Ce y Zr y los modificados con Ca y Mg.

De acuerdo con esto, teniendo en cuenta la temperatura de los máximos de los picos y el área correspondiente a cada pico, la fuerza de interacción entre el Co_3O_4 y el soporte varía en función del siguiente orden:



A partir de los resultados de estos análisis de reducción térmica se seleccionó la mínima temperatura de reducción para obtener el metal cobalto en su estado elemental en todos los catalizadores. Esta temperatura viene marcada por el valor mínimo necesario para obtener el Co^0 y, por tanto, se fijó en 700 °C para todos los catalizadores excepto para los catalizadores dopados con calcio y magnesio que su temperatura se fijó en 800 °C.

5.3. Resultados catalíticos.

En este apartado, se presentarán los resultados obtenidos una vez realizada la reacción de reformado de etanol con vapor a 500 °C con los diferentes catalizadores en estudio ya caracterizados en los anteriores apartados.

A modo de resumen, todos los catalizadores fueron sintetizados por impregnación, primero con los metales dopantes que modificaron el soporte, y posteriormente con el precursor que contenían la fase activa metálica, el cobalto. Por tratamiento térmico posterior se obtenían los óxidos de estos metales, para que finalmente, mediante una etapa de reducción previa a la reacción, conseguir los elementos metálicos en su menor estado de oxidación (Co^0).

Para hacer un estudio del proceso de reacción se fueron tomando datos cada cierto intervalo de tiempo, que en este caso fue de una hora, y al terminar la reacción transcurridas 5 horas. Para poder hacer una comparativa de los resultados se calcularon variables como la conversión de los reactivos, la selectividad de los productos y el porcentaje obtenido de coque para cada una de las reacciones llevadas a cabo. Para el cálculo de estos valores se utilizan las siguientes ecuaciones.



$$X_{\text{REACTIVO}} = \frac{F_{i\text{ENTRADA}} - F_{i\text{SALIDA}}}{F_{i\text{ENTRADA}}}$$

$$S_{\text{H}_2} = \frac{F_{\text{H}_2(\text{PRODUCIDO})}}{[3 \cdot (F_{\text{ETANOL}(\text{ENTRADA})} - F_{\text{ETANOL}(\text{SALIDA})}) + (F_{\text{AGUA}(\text{ENTRADA})} - F_{\text{AGUA}(\text{SALIDA})})]}$$

$$S_{\text{PROD.CARBONOSO}} = \frac{F_{i\text{.}n/2}}{F_{\text{ETANOL}(\text{ENTRADA})} - F_{\text{ETANOL}(\text{SALIDA})}}$$

siendo n el número de átomos de carbono en el producto.

En los siguientes apartados se irán viendo cada una de estas variables mencionadas y se correlacionarán las propiedades de cada material obtenidas mediante las distintas técnicas de caracterización empleadas con los resultados catalíticos obtenidos.

5.3.1. Parámetros principales.

La Figura 5.8. muestra los parámetros más significativos del análisis catalítico, las conversiones y selectividad hacia el hidrógeno una vez transcurrida las 5h de reacción.

De la Figura 5.8. se pueden obtener varios análisis. Por un lado se observa que todos los catalizadores presentan selectividades a H₂ por encima del 55% siendo particularmente más selectivos hacia el hidrógeno los catalizadores sin dopar, es decir, Co/SBA y Co/SiO₂. Aun así, los catalizadores modificados con los metales también ofrecen buenos resultados de selectividad obteniéndose valores muy similares para el Co/CeSBA, Co/LaSBA y el Co/CaSBA.

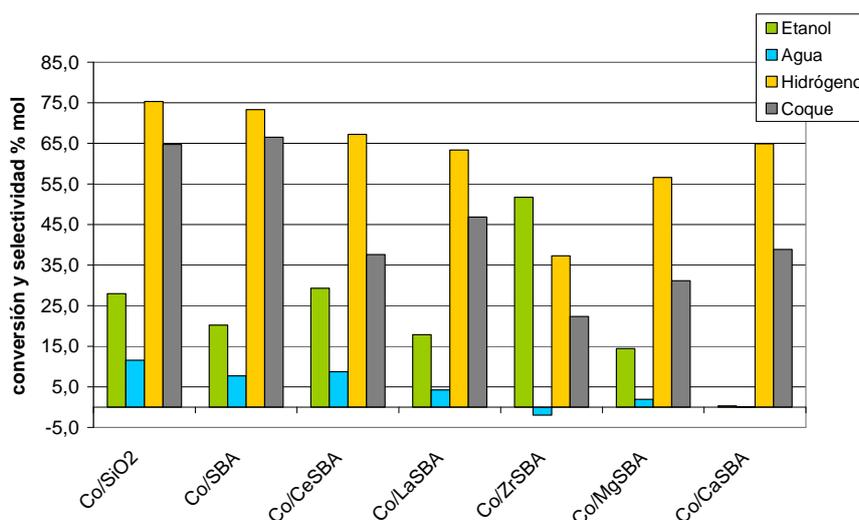


Figura 5.8. Resultados catalíticos obtenidos tras 5h de reformado de etanol con vapor a 500°C.

Por otro lado, la mayor conversión del etanol se obtuvo en el catalizador de Co/ZrSBA seguido por el de Co/CeSBA y los catalizadores sin dopar. A pesar de ello, el catalizador de Co/ZrSBA no sería una buena opción para esta reacción porque es el que menor selectividad presenta hacia el hidrógeno, nuestro principal producto de interés.

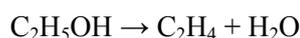
Relacionando estos datos catalíticos con los resultados de la caracterización de los catalizadores, podemos decir que los catalizadores con menor grado de fortaleza en la interacción metal-soporte llegan a una conversión mayor de etanol, correspondientes a los catalizadores sin dopar y al Co/CeSBA, que son los que menor temperatura de reducción tienen como se muestra en la Figura 5.7. del análisis del TPR.

En el caso concreto de los catalizadores de Co/MgSBA y Co/CaSBA se debe tener en cuenta otra adversidad para explicar los valores tan bajos de conversión que se obtienen. Según los resultados del análisis de reducción térmica (TPR), la interacción metal-soporte para dichos catalizadores es muy fuerte por lo que la temperatura de reducción es muy alta (800°C). Teniendo en cuenta que la reacción de reformado se produce en presencia de agua como reactivo, los catalizadores sufren la oxidación del cobalto durante la reacción generándose más especies oxidadas que reducidas.

Por otra parte, también el catalizador se encuentra en presencia de hidrógeno como producto por lo que el óxido de cobalto generado podría volver a reducirse, pero para ello sería necesario temperaturas de 800°C y la reacción se está llevando a cabo a 500°C, así pues el óxido de cobalto no se puede reducir de nuevo porque la temperatura de reacción no es lo suficientemente adecuada para permitir la reducción de las especies de Co. Por esta razón las conversiones de Co/MgSBA y Co/CaSBA son las más bajas, no solo por la propia desactivación del catalizador sino también porque el catalizador se ha desactivado debido a la oxidación del cobalto.

Como ya se ha visto, los catalizadores sin dopar, Co/SBA y Co/SiO₂, presentan elevadas conversiones pero también hay que tener en cuenta la cantidad de coque producida durante el reformado, ya que esta cantidad es muy superior (de hasta un 50%) en comparación con los restantes catalizadores. Por ello, se puede decir que los catalizadores dopados podrían tener una vida útil más larga, tanto por una menor desactivación por coque como por un menor taponamiento del reactor debido a su acumulación.

Otro apunte importante que se puede apreciar en la Grafica 5.8. es la conversión del agua para el catalizador de Co/ZrSBA. La conversión del agua es negativa porque en vez de gastarse en la reacción de reformado para producir hidrógeno, se está produciendo o generando. Esto es debido a las características propias del Zr ya que este tiene la propiedad de favorecer la deshidratación de etanol debido a su elevada acidez según la siguiente reacción:



A parte de la desactivación propia de dicho catalizador, también es una de las razones por las que la selectividad a hidrógeno es tan baja, porque se está formando etileno en vez de hidrógeno como se aprecia en la Grafica 5.9., donde se muestran los resultados catalíticos para los productos de reacción.

5.3.2. Selectividades a productos C1 y C2.

Para estudiar los productos que contienen C obtenidos en la reacción de reformado de etanol con vapor tras 5 horas se han representado en la siguiente gráfica sus resultados catalíticos:

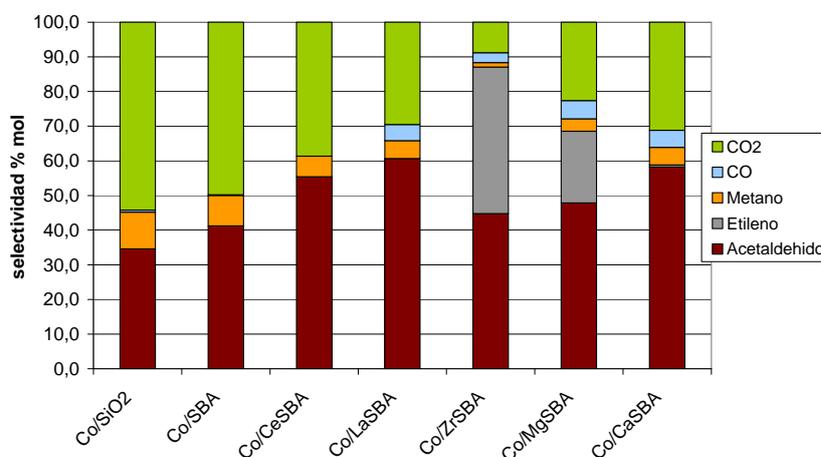


Figura 5.9. Selectividades a productos C1 y C2 obtenidos tras 5h de reformado de etanol con vapor a 500°C.

De manera general, para todos los catalizadores los productos que se obtienen en mayor proporción son el acetaldehído y el CO_2 , aun así también se producen otros productos como el CO , el metano y el etileno.

En la Figura 5.9. se observa que los catalizadores sin dopar, Co/SBA y Co/SiO_2 , son los que exhiben una mayor selectividad hacia el dióxido de carbono, probablemente causado por un mayor desplazamiento de la water gas shift hacia los productos, lo que explicaría la alta selectividad a H_2 observada en la Gráfica 5.8. por parte de estos catalizadores. Por otra parte se observa, de forma general, cómo los catalizadores exhibieron grandes selectividades hacia otros productos como el acetaldehído. Es bien sabido que el acetaldehído es un producto habitual en la deshidrogenación del etanol a bajas temperaturas [71].

Además, a partir de esta gráfica también se podrá saber cuál de estos catalizadores va a tener más selectividad hacia hidrógeno sólo teniendo en cuenta los productos que contienen H en su composición (C_2H_4 , CH_3CHO y CH_4). Es decir, los catalizadores sin dopar (Co/SBA y Co/SiO_2) tienen una mayor selectividad hacia el H_2 porque la suma de las selectividades del acetaldehído, etileno y metano, son inferiores con respecto a los catalizadores dopados. Esto es debido a que dichas especies consumen hidrógeno para formarse y, por tanto, hacen disminuir la selectividad hacia hidrógeno como también se ha mostrado en el Figura 5.8.

En lo que respecta al catalizador de Co/ZrSBA , se puede apreciar una gran selectividad hacia etileno, lo que explica lo comentado con anterioridad con respecto a la elevada conversión de etanol y la baja selectividad a H_2 . La mayor parte del etanol convertido en reacción, es utilizado para generar C_2H_4 . El mecanismo a través del cual transcurre la reacción favorece la formación de este tipo de productos como consecuencia de la incorporación de Zr al soporte del catalizador, responsable de la formación de centros ácidos [50]. Tal como se ha observado en otros casos [72], la acidez del soporte promueve la deshidratación del etanol, lo que disminuye la selectividad a H_2 (los átomos de H quedan atrapados en el etileno) y puede llevar a la generación de cantidades de coque.

Por otra parte, se puede observar cómo la incorporación de Mg a los catalizadores soportados promueve la formación de etileno a través de la deshidratación del etanol. Esta reacción se ve favorecida por compuestos fuertemente ácidos como el ZrO_2 que promueven la deshidratación pero en este caso el catalizador con magnesio tiene un fuerte carácter básico por lo que este razonamiento no justifica la formación de etileno. Así pues, la actividad se atribuyó a la formación de complejos catalíticos activos de Co-O-Soporte con enlaces menos polarizados y con una fuerte actividad ácida de Lewis [50]. La sustitución parcial de iones divalentes difícilmente reducibles (Ej: Mg^{2+}) con iones metálicos como el Co^{2+} puede inducir significativos cambios estructurales y superficiales, nuevas propiedades ácido-básicas o una actividad catalítica superior [73]. Es probable que el carácter ácido observado en el caso del catalizador de Co/MgSBA se deba a una adecuada interacción entre la fase metálica de cobalto y el soporte, lo que probablemente indujo a la formación de complejos catalíticos activos con enlaces no muy polarizados, los cuales desarrollaron un fuerte carácter ácido.

5.3.3. Evolución de la conversión vs tiempo.

En la Figura 5.10. se puede apreciar la evolución de la conversión del etanol en función del tiempo para poder estudiar principalmente la desactivación de los catalizadores.

Como se ha ido observando a lo largo de los análisis catalíticos la conversión del etanol no ha sido en ninguno de los casos del 100%. Esto es debido a que se han utilizado condiciones de operación adversas para poder estudiar de manera más clara y concisa las diferencias en las conversiones de etanol entre los catalizadores en estudio. En lo referente a condiciones más drásticas o adversas, se optó por una velocidad espacial muy alta (14.000 h^{-1}), esto hace que el tiempo de contacto entre la corriente de alimentación y el catalizador sea muy pequeño. Se utilizaron pequeñas cantidades de catalizador y un elevado caudal de alimentación. Además la temperatura fue de 500°C , bastante más baja de lo normal para este tipo de reacción ya que lo habitual es trabajar con temperaturas de 600 o 700°C . Por lo tanto, unas condiciones tan drásticas y unas temperaturas relativamente bajas para el reformado hacen que las conversiones no sean del 100%.

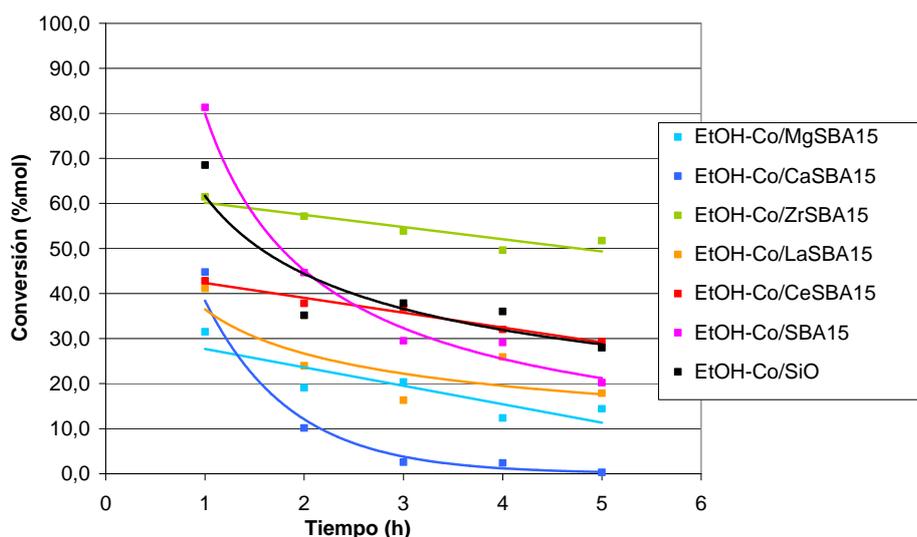


Figura 5.10. Resultados catalíticos de la evolución de la conversión del etanol.

En la Figura 5.10 se estudia la disminución de la conversión etanol a lo largo del tiempo como consecuencia de la desactivación de los catalizadores a 500°C . De manera general, para todos los catalizadores se aprecia una pérdida de la actividad de forma cada vez menos pronunciada a medida que transcurre el tiempo de reacción como se refleja en la gráfica. Por esto, la caída de las curvas está directamente relacionada con la desactivación del cobalto.

Los catalizadores sin dopar presentan la mayor caída de las curvas coincidiendo con la mayor formación de coque como se ha observado también en la Figura 5.8. Esto indica que la causa de la desactivación de estos catalizadores está directamente relacionada con la formación de coque. Además, también se verifica para estos catalizadores que cuanto mayor sea el tamaño de cristal, menor será la interacción entre el metal y el soporte y, por consiguiente, mayor será la deposición de coque.

En el caso de los catalizadores dopados, se observa una caída de la conversión menos brusca al generarse una menor cantidad de coque depositado. Cada promotor tiene un efecto diferente de manera que la velocidad de desactivación variará dependiendo del metal con que se ha dopado o modificado el soporte.

Dentro de este grupo, para el catalizador de Co/CaSBA se da un doble efecto en lo que respecta a la caída de la curva de conversión de etanol, ya que por un lado está la formación de coque por desactivación directa del catalizador y, por otro lado, existe el problema de la oxidación del cobalto durante la reacción debido a su elevada temperatura de reducción como ya se comentó con anterioridad.

La selección de un catalizador adecuado depende fundamentalmente de la conversión de etanol, la selectividad a H_2 , la formación de coque y la desactivación del catalizador.

Del conjunto de todas las gráficas se podría decir que los catalizadores sin dopar presentan buenos resultados catalíticos, ya que alcanzan unas de las mayores conversiones de etanol y selectividades hacia hidrógeno (Figura 5.8.), pero también presentan la mayor deposición de coque, desactivando muy rápidamente el catalizador por tener las mayores caídas en las curvas de la Figura 5.10. Por lo tanto la opción de modificar los soportes con promotores es viable ya que en todos los casos se reduce la cantidad de coque depositada.

Fijándose en la selectividad a hidrógeno, un buen candidato sería el catalizador de Co/CaSBA, además presenta una fuerte interacción del metal con el soporte como se vio en la caracterización de los catalizadores. Pero en este caso la conversión es extremadamente baja y por consiguiente, el rendimiento de la reacción es mínimo. Lógicamente, el catalizador con mayor rendimiento será aquel que tenga ambos parámetros, tanto la conversión del etanol como la selectividad a hidrógeno, muy elevada. Por tanto, no es conveniente un catalizador que sea eficaz (selectivo) en la producción de H_2 si a la vez no otorga una buena conversión de etanol. Tampoco lo será un catalizador con una buena actividad si al mismo tiempo no es también selectivo hacia H_2 . Tal es el caso del catalizador de Co/MgSBA, donde se vio que a pesar de la elevada selectividad a H_2 , la conversión de etanol se mantenía muy baja, por lo que se acabó descartando la posibilidad de utilizarlo al igual que pasaba con el catalizador de Co/CaSBA.

Los catalizadores que cumplen muy bien esta exigencia son el Co/CeSBA y el Co/LaSBA puesto que ambos tienen los rendimientos más elevados de todos los catalizadores dopados. Pero en el caso del Co/LaSBA se produce bastante más coque que desactiva el catalizador y, además, tiene algo peor el rendimiento final de la reacción.

Así, parece que el catalizador que mejor comportamiento catalítico presenta es el Co/CeSBA dado que alcanza una elevada conversión de etanol, una elevada selectividad a H_2 y se ha mantenido la actividad de este a lo largo del tiempo.

En este caso, la alta selectividad a H_2 observada parece estar relacionada con cambios en los centros catalíticos activos, debido a la gran facilidad de reducción de las especies de cobalto soportadas (TPR en la Figura 5.7.), evitando así la pérdida de centros de Co^0 activos ayudadas por la capacidad de movilidad

de oxígeno del CeO_2 bajo las condiciones de reacción. Esto se vincula a una alta polarización de los enlaces metal-oxígeno en el complejo catalítico Co-O-Ce. Así mismo, la cantidad de coque formada se redujo hasta casi la mitad en comparación con los catalizadores no modificados [50, 74].

De manera general, los catalizadores de cobalto se ven beneficiados con promotores que hagan descender la desactivación de éste o la cantidad de coque y que, por otro lado, no promueva una interacción fuerte entre el metal y el soporte o bien favorezcan la reducibilidad del Co.

6. CONCLUSIONES.

A partir de los resultados obtenidos a lo largo del presente proyecto de investigación se extraen las siguientes conclusiones:

La dispersión de la fase activa como consecuencia de una mayor superficie específica son mayores en los catalizadores soportados sobre Co/SBA-15, no obstante, los resultados catalíticos son algo mejores para el catalizador Co/SiO₂. El problema de estos catalizadores, es la formación de coque que acelera el proceso de desactivación del catalizador, por lo que se estudió la adición de Ce, La, Zr, Mg y Ca para intentar mejorar sus propiedades.

La modificación del sistema catalítico Co/SBA-15 mediante la incorporación de metales dopantes al soporte contribuyó a la modificación de las propiedades y actividad catalítica. En el ensayo de DRX no se vieron picos de difracción característicos de las fases cristalinas metálicas lo que sugiere que dichas especies se encuentran bien dispersas sobre el catalizador. Además, del estudio de los tamaños de los cristales se pudo corroborar que cuanto menor es el tamaño de los cristales correspondientes a la fase cúbica de Co₃O₄, mayor es la dispersión de la fase metálica sobre la superficie del catalizador, ya que para los catalizadores modificados con La, Mg y Ca se obtuvieron cristales de Co₃O₄ de menor tamaño respecto a los catalizadores sin modificar, mientras que la adición de Ce y Zr a los catalizadores contribuyó a formar cristales de Co₃O₄ de mayor tamaño. Este hecho se puede corroborar en el ensayo de reducción térmica programada (TPR) donde se muestra que a menor tamaño de los cristales en las muestras, mayor será su interacción con el soporte, desplazando los perfiles de reducción de los respectivos catalizadores hacia temperaturas más elevadas. Estos efectos fueron más pronunciados de acuerdo al siguiente orden: Co/SiO₂ < Co/SBA < Co/CeSBA < Co/ZrSBA < Co/LaSBA < Co/MgSBA < Co/CaSBA.

La modificación de los catalizadores con agentes dopantes no proporcionó grandes beneficios en lo que respecta a los análisis catalíticos ya que, de manera general, todos los catalizadores dopados dieron valores inferiores de conversión de etanol y la selectividad a hidrógeno con respecto a los catalizadores sin dopar. De este modo, los peores rendimientos se presentaban en los catalizadores de Co/MgSBA y Co/CaSBA debido a un mayor grado de dificultad para mantener suficientes especies de Co reducidas bajo las condiciones de operación.

La pérdida de la actividad a medida que transcurre el tiempo de reacción está directamente relacionada con la desactivación del cobalto y dependen del tipo de metal dopante. La causa de la desactivación de estos catalizadores está directamente relacionada con la formación de coque.

En los catalizadores sin dopar, Co/SBA-15 y Co/SiO₂ hay que tener en cuenta la cantidad de coque producida durante el reformado, ya que esta cantidad es muy superior (de hasta el doble) en comparación con los restantes catalizadores. Por ello, se puede decir que los catalizadores dopados podrían tener una vida útil más larga, tanto por una menor desactivación por coque como por un menor taponamiento del reactor debido a su acumulación. Ello conlleva a un considerable ahorro en los costes de regeneración del catalizador.

La selección del catalizador que mejores características presenta para el reformado de etanol con vapor de agua a baja temperatura (500°C) es el Co/CeSBA-15, ya que presenta alta conversión de etanol, alta selectividad a hidrógeno, baja formación de productos no deseables y una baja producción de coque, esto es, baja desactivación del catalizador.

7. RECOMENDACIONES.

De cara a futuros trabajos de investigación acerca del tema del reformado de etanol con vapor, se recomienda realizar estudios de la reacción sobre:

- Ensayos catalíticos a otras temperaturas de reacción para analizar su efecto sobre el estado de reducción de las especies de cobalto y discernir la contribución de la oxidación de dichas especies en la desactivación de los catalizadores.
- Caracterización de los catalizadores una vez usados en la reacción mediante las técnicas de adsorción/desorción de N_2 , difracción de rayos-X, microscopía electrónica de transmisión y espectroscopía de Raman para analizar las causas de desactivación de los catalizadores en cuanto a pérdida de superficie específica o porosidad, sinterización o tipo de coque depositado.
- Evaluación de las propiedades y actividad del catalizador de cobalto soportados sobre diferentes materiales silíceos (MCM-41, SiO_2 ,...) y alúminas, modificados con Ce como agente dopante.

8. BIBLIOGRAFÍA.

- [1] FECYT. “Pilas de combustible de Hidrógeno”. <http://www.tecnociencia.es/especiales/hidrogeno/hidrogeno.htm> Tecnociencia, Febrero 2005
- [2] J.Marcano. Educación ambiental: la energía. Centro de Recursos Ambientales Lapurriketa. <http://www.jmarcano.com/educa/curso/energia.html>
- [3] J. A. Botas, J. A. Calles, J. Dufour, “La economía del hidrógeno. Una visión global sobre la revolución energética del siglo XXI.” Asociación Española de Científicos. <http://www.aecientificos.es/empresas/aecientificos/documentos/LAECONOMIADELHIDROGENO.pdf>
- [4] J. O’ M. Bockris, “The origin of ideas on a Hydrogen Economy and its solution to the decay of the environment”, *International Journal of Hydrogen Energy* 27 (2002) 731–740. http://www.sciencedirect.com/science?_ob=ArticleURL&_udi=B6V3F-44CGYFT-4&_user=143961&_coverDate=08%2F31%2F2002&_rdoc=1&_fmt=high&_orig=search&_origin=search&_sort=d&_docanchor=&view=c&_searchStrId=1649732552&_rerunOrigin=google&acct=C000011938&_version=1&_urlVersion=0&_userid=143961&md5=97a1764f6d3088e113dcf34311f0e767&searchtype=a
- [5] A. González García –Conde, “El hidrógeno, un nuevo vector energético”, Cátedra BP de Medio Ambiente, enero 2005. <http://catedrabp.lambiental.upm.es/Portals/8/html/Conferencia01.pdf>
- [6] M. Laborde, “Producción de hidrógeno a partir de hidrocarburos y alcoholes”. Departamento de Ingeniería Química de la Universidad de Buenos Aires, marzo 2004. <http://www.gsm-clientes.com.ar/ancefn/hidrogeno/Laborde.pdf>
- [7] Aplicaciones del Hidrógeno. <http://www.scribd.com/doc/11562376/Aplicaciones-Del-Hidrogeno>
- [8] M.A. Laborde, M.C. Abello, P. Aguirre, N. Amadeo, J. Bussi, H. Corti, E. González Suárez, M.A. Gutiérrez Ortiz, V. Kajarov, A. Rodríguez. Producción y purificación de hidrógeno a partir de bioetanol y su aplicación en pilas de combustible. CYTED Ciencia y Tecnología para el Desarrollo, Argentina, 2006.

- [9] M. Laborde, “Producción de hidrógeno a partir de hidrocarburos y alcoholes”, Marzo 2004. <http://www.gsm-clientes.com.ar/ancefn/hidrogeno/Laborde.pdf>
- [10] L. F. Brown, “A comparative study of fuels for on board hydrogen production for fuelcell-powered automobiles”, *International Journal of Hydrogen Energy* 26 (2001) 381-397.
- [11] Nuevas tecnologías a partir de hidrocarburos y alcoholes. Facultad de Ingeniería , UBA 2005. *Revista petroquímica. Petróleo, Gas & Química*.
http://www.e-petroquimica.com.ar/index.php?id=notas_tecnicas/muestra_nota.php&titulo=35
- [12] A. C. Chialvo, “Producción de hidrógeno por electrolisis de agua”, Universidad Nacional del Litoral. <http://www.ancefn.org.ar/actividades/Hidrogeno/programa.html>
- [13] A.J.Vizcaíno, A.Carrero, J.A.Calles. “Hydrogen production by ethanol steam reforming over Cu-Ni supported catalysts”. *International Journal of Hydrogen Energy*. 32 (2.007). 1.450–1.461.
- [14] L.F. Brown, “A survey of processes for producing hydrogen fuel from different sources for automotive-propulsion fuel cells”. <http://lib-www.lanl.gov/la-pubs/00285937.pdf>
- [15] J. Herguido y J. A. Peña. *Producción de Hidrógeno: un combustible limpio para el siglo XXI*. Grupo de Ingeniería del Reactor y Catálisis (CREG) del Instituto de Investigación en Ingeniería de Aragón (I3A) 2003.
<http://www.aragoninvestiga.org/Produccion-de-Hidrogeno-un-combustible-limpio-para-el-siglo-XXI/>
- [16] H.Agus, F.Sandu, M.Naveen, A.Sushil. “Current Status of Hydrogen Production Techniques by Steam Reforming of Ethanol: A Review”. *Energy & Fuels*. 19 (2.005). 2.098-2.106.
- [17] Agencia Internacional de la Energía. Coste de producción de H₂. <http://iea.org/>
- [18] Comisión Europea – La energía del hidrógeno y las pilas de combustible – Una visión para nuestro futuro. Bruselas, 2003.
- [19] M.F. Fernández, A.M. Alcaraz, “Gasificación integrada a ciclos integrados”, *Boletín IIE* noviembre-diciembre 2001.
- [20] F. Auprêtre, C. Descorme, D. Duprez, “Bio-ethanol catalytic steam reforming over supported metal catalysts”, *Catalysis Communication* 3 (2002) 262-267.
- [21] V. Fierro, V. Klouz, O. Akdim, C. Mirodatos, “Oxidative reforming of biomass derived ethanol for hydrogen production in fuel cell applications”, *Catalysis Today* 75 (2002) 141-144.
- [22] M.J. Bradley and Associates, “Future Wheels”, Northeast Advanced Vehicle Consortium, noviembre 2000.
- [23] A. Haryanto, S. Fernando, N. Murali, S. Adhikari. ”Current Status of Hydrogen Production Techniques by Steam Reforming of Ethanol: A Review”. *Energy & Fuels* 19 (2005) 2098-2106.
- [24] N. Iwasa, N. Takezawa, “Reforming of ethanol – dehydrogenation to ethyl acetate and steam reforming to acetic acid over copper-based catalysts.” *Bulletin of the Chemical Society of Japan* (1991), 64 (9), 2619-23.

- [25] F. Mariño, M. Boveri, G. Baronetti, M. Laborde, "Hydrogen production via catalytic gasification of ethanol. A mechanism proposal over copper-nickel catalysts." Departamento de Ingeniería Química, Marzo 2003.
- [26] V. Klouz, V. Fierro, P. Denton, H. Katz, J.P. Lisse, S. Bouvot-Mauduit, C. Mirodatos, "Ethanol Reforming for hydrogen production in a hybrid electric vehicle: process optimisation". Journal of Power Sources 105 (2002) 26-34.
- [27] A. Carrero, J.A. Calles, A.J. Vizcaíno. "Hydrogen production by ethanol steam reforming over Cu-Ni/SBA-15 supported catalysts prepared by direct synthesis and impregnation". Applied Catalysis A: General. 327 (2007). 82-94.
- [28] F. Frusteri, S. Freni, L. Spadaro, V. Chiodo, G. Bonura, S. Donato, S. Cavallaro. H₂ production for MC fuel cell by steam reforming of ethanol over MgO supported Pd, Rh, Ni and Co catalysts. Catalysis Communications 5 (2004) 611-615.
- [29] F. Haga, T. Nakajima, K. Yamashita, S. Mishima. Effect of crystallite size on the catalysis of alumina-supported cobalt catalyst for steam reforming of ethanol. Reaction Kinetics and Catalysis Letters 63 (1998) 253-259.
- [30] A. Erdohelyi, J. Raskó, T. Kecskés, M. Tóth, M. Dömök, K. Baán. Hydrogen formation in ethanol reforming on supported noble metal catalysts. Catalysis Today 116 (2006) 367-376.
- [31] S. Cavallaro, V. Chiodo, A. Vita, S. Freni. Hydrogen production by auto-thermal reforming of ethanol on Rh/Al₂O₃ catalyst. Journal of Power Sources 123 (2003) 10-16.
- [32] J. Comas, F. Mariño, M. Laborde, N. Amadeo. Bio-ethanol steam reforming on Ni/Al₂O₃ catalyst. Chemical Engineering Journal 98 (2004) 61-68.
- [33] F. Auprêtre, C. Descorme, D. Duprez. Bio-ethanol catalytic steam reforming over supported metal catalysts. Catalysis Communications 3 (2002) 263-267.
- [34] F. Mariño, E. Cerella, S. Duhalde, M. Jobbagy, M.A. Laborde. Hydrogen from steam reforming of ethanol characterization and performance of copper-nickel supported catalysts. International Journal Hydrogen Energy 23 (1998) 1095-1101.
- [35] F. Mariño, M. Boveri, G. Baronetti, M. Laborde. Hydrogen production from steam reforming of bioethanol using Cu/Ni/K/γ-Al₂O₃ catalysts. Effect of Ni. International Journal of Hydrogen Energy 26 (2001) 665-668.
- [36] A.N. Fatsikostas, X.E. Verykios. Reaction Network of Steam Reforming of Ethanol over Ni-Based Catalysts. Journal of Catalysis 225 (2004) 439-452.
- [37] F. Mariño, M. Boveri, G. Baronetti, M. Laborde. Hydrogen production via catalytic gasification of ethanol. A mechanism proposal over copper-nickel catalysts. International Journal of Hydrogen Energy 29 (2004) 67-71.
- [38] V. Fierro, O. Akdim, H. Provendier, C. Mirodatos. Ethanol oxidative steam reforming over Ni-based catalysts. Journal of Power Sources 145 (2005) 659-666.
- [39] I. Alstrup, M.T. Tavares, C.A. Bernardo, O. Sørensen, J.R. Rostrup-Nielsen. Carbon formation on nickel and nickel-copper alloy catalysts. Materials and Corrosion 49 (1998) 367-372.

- [40] J.S. Lisboa, D.C.R.M. Santos, F.B. Passos, F.B. Noronha. Influence of the addition of promoters to steam reforming catalysts. *Catalysis Today* 101 (2005) 15-21.
- [41] Z. Cheng, Q. Wu, J. Li, Q. Zhu. Effects of promoters and preparation procedures on reforming of methane with carbon dioxide over Ni-Al₂O₃ catalyst. *Catalysis Today* 30 (1996) 147-155.
- [42] F. Frusteri, S. Freni. Steam reforming of bio-ethanol on alkali-doped Ni/MgO catalysts: hydrogen production for MC fuel cell. *Applied Catalysis A: General* 270 (2004) 1-7.
- [43] A.J. Vizcaíno, A. Carrero, J.A. Calles. Hydrogen production by ethanol steam reforming over Cu-Ni supported catalysts. *International Journal of Hydrogen Energy* 32 (2007) 1450 - 1461.
- [44] A. Carrero, J.A. Calles, A.J. Vizcaíno. Hydrogen production by ethanol steam reforming over Cu-Ni/SBA-15 supported catalysts prepared by direct synthesis and impregnation. *Applied Catalysis A: General* 327 (2007) 82-94.
- [45] Jordi Llorca, Narcís Homs, Joaquim Sales, and Pilar Ramírez de la Piscina. Efficient production of hydrogen over supported cobalt catalysts from ethanol steam reforming. *Journal of Catalysis* 209, 306-317 (2002).
- [46] S. Cavallaro, N. Mondello, S. Freni. Hydrogen produced from ethanol for internal reforming molten carbonate fuel cell. *Journal of Power Sources*. 102 (2001) 198-204.
- [47] F. Haga, T. Nakajima, H. Miya, S. Mishima. Catalytic properties of supported cobalt catalysts for steam reforming of ethanol. *Catalysis Letters* 48 (1997) 223-227.
- [48] M.S. Batista, R.K.S. Santos, E.M. Assafm, J.M. Assaf, E.A. Ticianelli. High efficiency steam reforming of ethanol by cobalt-based catalysts. *Journal of Power Sources* 134 (2004) 27-32.
- [49] A. Kaddouri, C. Mazzocchia. A study of the influence of the synthesis conditions upon the catalytic properties of Co/SiO₂ or Co/Al₂O₃ catalysts used for ethanol steam reforming. *Catalysis Communications* 5 (2004) 339-335.
- [50] T. Tsoncheva, L. Ivanova, C. Minchev, M. Fröba. Cobalt-modified mesoporous MgO, ZrO₂, and CeO₂ oxides as catalysts for methanol decomposition. *Journal of Colloid and Interface Science* 333 (2009) 277-284.
- [51] J. Llorca, J.A. Dalmon, P. Ramírez de la Piscina, N. Homs. In situ magnetic characterisation of supported cobalt catalysts under steam-reforming of ethanol. *Applied Catalysis A: General* 243 (2003) 261-269.
- [52] J. Llorca, P. Ramírez de la Piscina, J.A. Dalmon, J. Sales, N. Homs. CO-free hydrogen from steam-reforming of bioethanol over ZnO-supported cobalt catalysts. Effect of the metallic precursor. *Applied Catalysis B: Environmental* 43 (2003) 355-369.
- [53] P. Lanzafame, S. Perathoner, G. Centi, F. Frusteri. Synthesis and characterization of Co-containing SBA-15 catalysts. *J Porous Mater* (2007) 14:305-313.
- [54] D. Morton, D.J. Cole-Hamilton, I.D. Utuk, M. Paneque-Sosa, L. Manuel. Hydrogen production from ethanol catalyzed by group 8 metal complexes. *Journal of the Chemical Society, Dalton Transitions: Inorganic Chemistry* 3 (1989) 489-495.

- [55] C. Wheeler, A. Jhalani, E.J. Klein, S. Tummala, L.D. Schmidt. The water-gas shift reaction at a short contact time. *Journal of Catalysis* 223 (2004) 191-199.
- [56] F. Auprêtre, C. Descorme, D. Duprez, D. Casanave, D. Uzio. Ethanol steam reforming over $Mg_xNi_{1-x}Al_2O_3$ spinel oxide-supported Rh catalysts. *Journal of Catalysis* 233 (2005) 464-477.
- [57] J. Scheneider, J. R. Davis, G. M. Davidson, S. R. Lampman, M. S. Woods, T. B. Zorc, R. C. Uhl, "Engineered materials Handbook" Vol. 4, ASM International, 1991.
- [58] "Ullmann's Encyclopedia of Industrial Chemistry" 5ª Edición, 1985.
- [59] D. Zhao, J. Feng, Q. Huo, N. Melosh, G. H. Fredrickson, B. F. Chmelka, G. D. Stucky, "Triblock Copolymer Syntheses of Mesoporous Silica with Periodic 50 to 300 Angstrom Pores". *Science* 279 (1998) 548-552.
- [60] Barton, T.J., Bull, L.M., Klemperer, W.G., Loy, D.A., McEnaney, B., Misono, M., Monson, P.A., Pez, G., Scherer, G.W., Vartuli, J.C., Yaghi, O.M., "Tailored porous materials". *Chem. Mater.* 11, 2633- 2656 (1999).
- [61] G. Øye, J. Sjöblom, M. Stöcher. "Synthesis, characterization and potential applications of new materials in the mesoporous range". *Advances in Colloid and Interface Science* 80-90 (2001) 439-466.
- [62] [65] U. Ciesla, F. Schüth. "Ordered mesoporous materials". *Microporous and Mesoporous Materials* 27 (1999) 131-149.
- [63] X.S. Zhao, G.Q. (Max) Lu, G.J. Millar. "Advances in mesoporous molecular sieve MCM-41". *Industrial Engineering Chemical Resource* 35 (1996) 2075-2090.
- [64] Y. Meng Wang, Z. Ying Wu, J. Hua Zhu, "Surface functionalization of SBA-15 by the solvent-free method". *Journal of solid State Chemistry* 177 (2004) 3815-3823.
- [65] R. van Grieken, G. Calleja, G.D. Stucky, J.A. Melero, R.A. García, J. Iglesias. Supercritical fluid extraction of a non-ionic surfactant template from SBA-15 materials and consequences on the porous structure. *Langmuir*, 2003, 19 (9), 3966-3973.
- [66] A. Sayari, P. Liu. Non-silica periodic mesostructured materials: recent progress. *Microporous Materials* 12 (1997) 149-177.
- [67] D. Myers. "Surfactant science and technology". VCH, New York (1992).
- [68] M.N. Timofeeva, S.H. Jung, Y.K. Hwang, D.K. Kim, V.N. Panchenko, M.S. Melgunov, Y.A. Chesalov, J.S. Chang. Ce-silica mesoporous SBA-15-type materials for oxidative catalysis: Synthesis, characterization, and catalytic application. *Applied Catalysis A: General* 317 (2007) 1-10.
- [69] David R. Lide "Handbook of Chemistry and Physics". (82th edition) 2001-2002. CRC Press LLC.
- [70] M. A. Reiche, M. Maciejewski, A. Baiker, "Characterization by temperature programmed education". *Catalysis Today* (2.000), 56, 347-355.
- [71] P. Bichon, G. Haugom, H.J. Venvik, A. Holmen, E.A. Blekan. "Steam reforming of Ethanol Over Supported Co and Ni Catalysts", *Top Catal* 49 (2008) 38-45.

- [72] M. Lindo, A.J. Vizcaíno, J.A. Calles, A. Carrero. “Ethanol steam reforming on Ni/Al-SBA-15 catalysts: Effect of the aluminium content”, *International Journal of Hydrogen Energy* XXX (2010) 1–7.
- [73] W. Gac. “Acid–base properties of Ni–MgO–Al₂O₃ materials”, *Applied Surface Science* 257 (2011) 2875–2880.
- [74] E. Sarkadi-Pribóczki, T. Tsoncheva, L. Ivanova. “Desorption and catalytic study of iron modified MCM-41 silica by ¹¹C-radiolabeled methanol”, *Catalysis Communications* 9 (2008) 1932–1936.