

**UNIVERSIDAD REY JUAN CARLOS**  
**ESCUELA SUPERIOR DE CIENCIAS EXPERIMENTALES Y**  
**TECNOLOGÍA**

Departamento de Tecnología Química y Energética, Tecnología Química y  
Ambiental, Tecnología Mecánica y Química Analítica



**PRODUCCIÓN CATALÍTICA DE HIDRÓGENO**  
**MEDIANTE REFORMADO CON VAPOR DE**  
**COMPUESTOS OXIGENADOS**

**MEMORIA**

Que para optar  
al grado de Doctora  
presenta

**LOURDES GARCÍA MORENO**

2017



**José Antonio Calles Martín**, Profesor Titular de Universidad en el área de Ingeniería Química del Departamento de Tecnología Química y Energética, Tecnología Química y Ambiental, Tecnología Mecánica y Química Analítica de la Universidad Rey Juan Carlos,

y

**Alicia Carrero Fernández**, Profesora Titular de Universidad en el área de Ingeniería Química del Departamento de Tecnología Química y Energética, Tecnología Química y Ambiental, Tecnología Mecánica y Química Analítica de la Universidad Rey Juan Carlos,

Certifican:

Que el presente trabajo de investigación titulado "Producción catalítica de hidrógeno mediante reformado con vapor de compuestos oxigenados" constituye la memoria que presenta la Ingeniera Química Lourdes García Moreno para aspirar al grado de Doctora por la Universidad Rey Juan Carlos, y ha sido realizado en los laboratorios del Grupo de Ingeniería Química y Ambiental de la Universidad Rey Juan Carlos bajo nuestra dirección.

Y para que así conste, firmamos el presente certificado en Móstoles, a 24 de Abril de 2017.

Fdo: José Antonio Calles Martín

Fdo: Alicia Carrero Fernández



*Aunque sientas el cansancio,  
aunque el triunfo te abandone,  
aunque un error te lastime,  
aunque un negocio se quiebre,  
aunque una traición te hiera,  
aunque una ilusión se apague,  
aunque el dolor quemé tus ojos,  
aunque ignoren tus esfuerzos,  
aunque la ingratitud sea la paga,  
aunque la incomprensión corte tu risa,  
aunque todo parezca nada...  
Vuelve a empezar.*

*Cecilia Precioso*



# Trabajos científicos desarrollados como producto de la presente investigación

## Publicaciones científicas relacionadas

J. A. Calles, A. Carrero, A. J. Vizcaíno, L. García-Moreno. "Hydrogen production by glycerol steam reforming over SBA-15 supported nickel catalysts: Effect of alkaline earth promoters on activity and stability". *Catalysis Today* 227 (2014) 198-206.

A. Carrero, A. J. Vizcaíno, J. A. Calles, L. García-Moreno "Hydrogen production through glycerol steam reforming using Co catalysts supported on SBA-15 doped with Zr, Ce and La". *Journal of Energy Chemistry* 26 (2017) 42-48.

A. Carrero, J. A. Calles, L. García-Moreno, A. J. Vizcaíno. "Production of renewable hydrogen from glycerol steam reforming over bimetallic Ni-(Cu,Co,Cr) catalysts supported on SBA-15 silica". *Catalysts in press*.

## Contribuciones a congresos

**Restoene.** "Glycerol steam reforming over Co/SBA-15 catalysts". Mayo 2013. Móstoles (España). Poster.

**5th Czech-Italian-Spanish Conference on Molecular Sieves and Catalysis.** "Renewable hydrogen production by glycerol steam reforming over SBA-15 supported nickel catalysts: effect of alkaline earth promoters". Junio 2013. Segovia (España). Poster

**European Hydrogen Energy Conference 2014.** "Ethanol and glycerol steam reforming using Co/SBA-15 catalysts: Effect of the incorporation of Ce, La and Zr". Marzo 2014. Sevilla (España). Oral.

**Summer School. Catalysis of Biomass.** "Hydrogen production by steam reforming of hydroxyacetone as a model compound of bio-oil using Ni/SBA-15 catalysts modified by Co, Cr and Cu". Junio 2014. Liblice (República Checa). Poster.

**Hypothesis.** "Production of renewable hydrogen from glycerol steam reforming over bimetallic Ni-(Cu/Co/Cr) catalysts supported on SBA-15 silica". Septiembre 2015. Toledo (España). Poster.

**World hydrogen energy conference.** "Steam reforming of furfural and phenol for hydrogen production using bimetallic Ni-M/SBA-15 (M: Co, Cu, Cr) catalysts". Junio 2016. Zaragoza (España). Poster.

**Restoene2.** “Valorization of bio-oil aqueous fraction: Hydrogen production by steam reforming using Ni-M/SBA-15 (M: Co, Cu, Cr) catalysts”. Junio 2016. Móstoles (España). Poster

**3rd International Symposium on Catalysis for Clean Energy and Sustainable Chemistry.** “Steam reforming of acetic acid for hydrogen production using bimetallic Ni-M/SBA-15 (M: Co, Cu, Cr) catalysts”. Septiembre 2016. Madrid (España). Poster.



PRODUCCIÓN CATALÍTICA DE HIDRÓGENO MEDIANTE REFORMADO CON  
VAPOR DE COMPUESTOS OXIGENADOS

# ÍNDICE



<b>CAPÍTULO 1: RESUMEN.....</b>	<b>1</b>
<b>CAPÍTULO 2: INTRODUCCIÓN.....</b>	<b>9</b>
<b>2.1 SITUACIÓN ENERGÉTICA ACTUAL.....</b>	<b>11</b>
<b>2.2 EL HIDRÓGENO .....</b>	<b>13</b>
2.2.1 Aspectos generales del hidrógeno.....	14
2.2.2 Aplicaciones del hidrógeno.....	16
2.2.3 Procesos de producción de hidrógeno.....	20
2.2.3.1 Reformado con vapor de agua.....	21
2.2.3.2 Oxidación parcial .....	22
2.2.3.3 Reformado autotérmico.....	22
2.2.3.4 Pirólisis.....	23
2.2.3.5 Gasificación .....	23
2.2.3.6 Termólisis.....	23
2.2.3.7 Procesos fotolíticos.....	24
2.2.3.8 Electrólisis del agua .....	24
2.2.3.9 Fermentación .....	25
2.2.4 Economía basada en el hidrógeno.....	25
<b>2.3 LAS BIORREFINERÍAS .....</b>	<b>26</b>
<b>2.4 REFORMADO CATALÍTICO CON VAPOR DE AGUA.....</b>	<b>32</b>
2.4.1 Reformado con vapor de agua de compuestos oxigenados .....	32
2.4.2 Catalizadores para el reformado con vapor de agua .....	35
2.4.2.1 Fase activa.....	35
2.4.2.2 Dopantes.....	39
2.4.2.3 Soportes.....	41
2.4.3 Desactivación de catalizadores .....	43
<b>CAPÍTULO 3: OBJETIVOS Y ALCANCE .....</b>	<b>47</b>
<b>CAPÍTULO 4: PROCEDIMIENTO EXPERIMENTAL.....</b>	<b>51</b>
<b>4.1 PRODUCTOS QUÍMICOS UTILIZADOS .....</b>	<b>53</b>
4.1.1 Gases.....	53
4.1.2 Líquidos. ....	53
4.1.3 Sólidos.....	54
<b>4.2 PREPARACIÓN DE CATALIZADORES.....</b>	<b>54</b>
4.2.1 Síntesis del soporte: SBA-15. ....	54

4.2.2 Modificación del soporte con agentes dopantes. ....	55
4.2.3 Incorporación de la fase activa. ....	56
4.3 TÉCNICAS DE CARACTERIZACIÓN DE CATALIZADORES. ....	57
4.3.1 Adsorción-desorción de nitrógeno a 77 K.....	57
4.3.2 Espectroscopía de emisión atómica de plasma acoplado por inducción (ICP-OES).....	59
4.3.3 Difracción de rayos X (DRX). ....	60
4.3.4 Reducción térmica programada con hidrógeno (TPR). ....	62
4.3.5 Microscopía electrónica de transmisión (TEM). ....	63
4.3.6 Análisis termogravimétrico (TGA). ....	64
4.3.7 Espectroscopía RAMAN. ....	66
4.4 ENSAYOS CATALÍTICOS ....	68
4.4.1 Instalación experimental. ....	68
4.4.2 Procedimiento experimental. ....	70
4.4.3 Análisis de productos gaseosos.....	71
4.4.4 Análisis de productos condensados. ....	72
4.4.5 Parámetros de reacción.....	74
<b>CAPÍTULO 5: DISCUSIÓN DE RESULTADOS.....</b>	<b>75</b>
<b>BLOQUE I: REFORMADO CATALÍTICO CON VAPOR DE GLICEROL.....</b>	<b>77</b>
5.1 REFORMADO CON VAPOR DE GLICEROL USANDO CATALIZADORES Co/SBA-15. EFECTO DE LA TEMPERATURA Y LA VELOCIDAD ESPACIAL. EFECTO DE LA ADICIÓN DE Zr, Ce Y La. ....	77
5.1.1 Caracterización de catalizadores.....	78
5.1.2 Ensayos catalíticos: Efecto de la temperatura y la velocidad espacial de reacción. ....	87
5.1.3 Ensayos catalíticos: Efecto de la adición de Zr, Ce y La. ....	92
5.2 REFORMADO CON VAPOR DE GLICEROL USANDO CATALIZADORES Ni/SBA-15. EFECTO DE LA ADICIÓN DE Ca Y Mg. ....	96
5.2.1 Caracterización de catalizadores.....	97
5.2.2 Ensayos catalíticos: Reformado con vapor de glicerol.....	107
5.2.3 Caracterización de catalizadores usados. ....	110

5.3 REFORMADO CON VAPOR DE GLICEROL USANDO CATALIZADORES Ni-M/SBA-15 (M = Cu, Co Y Cr).....	117
5.3.1 Caracterización de catalizadores.....	117
5.3.2 Ensayos catalíticos: Reformado con vapor de glicerol.....	126
5.4 COMPARACIÓN DE CATALIZADORES USADOS EN EL REFORMADO CON VAPOR DE GLICEROL.....	130
<b>BLOQUE II: REFORMADO CATALÍTICO CON VAPOR DE COMPUESTOS OXIGENADOS.....</b>	<b>132</b>
5.5 REFORMADO CON VAPOR DE COMPUESTOS OXIGENADOS USANDO CATALIZADORES Ni-M/SBA-15 (M: Cu, Co Y Cr).....	132
5.5.1 Reformado con vapor de etanol.....	133
5.5.2 Reformado con vapor de ácido acético.....	136
5.5.3 Reformado con vapor de hidroxiacetona.....	140
5.5.4 Reformado con vapor de fenol y furfural.....	145
5.5.5 Reformado con vapor de mezcla sintética de compuestos modelos de bioaceites.....	151
5.5.6 Resumen de los resultados catalíticos del reformado con vapor de compuestos oxigenados con catalizadores Ni-M/SBA-15 (M: Cu, Co y Cr)..	155
5.6 OPTIMIZACIÓN DEL CONTENIDO METÁLICO DEL CATALIZADOR Ni-Cr/SBA-15 EN EL REFORMADO CON VAPOR.....	158
5.6.1.1 Caracterización de catalizadores.....	158
5.6.1.2 Ensayos catalíticos: Reformado con vapor de etanol.....	166
5.7 OPTIMIZACIÓN DE LA VELOCIDAD ESPACIAL EN EL REFORMADO CON VAPOR DE COMPUESTOS OXIGENADOS USANDO EL CATALIZADOR Ni-Cr/SBA-15.....	172
5.7.1 Reformado con vapor de ácido acético.....	172
5.7.2 Reformado con vapor de hidroxiacetona.....	176
5.7.3 Reformado con vapor de fenol y furfural.....	179
5.7.4 Reformado con vapor de mezcla sintética de compuestos modelos de bioaceite.....	185
5.7.5 Resumen de los resultados catalíticos del reformado con vapor de compuestos oxigenados con el catalizador Ni-Cr/SBA-15 (15 %p/p Ni y Ni/Cr=2,5).....	189
<b>CAPÍTULO 6: CONCLUSIONES Y RECOMENDACIONES .....</b>	<b>193</b>

<b>CAPÍTULO 7: BIBLIOGRAFÍA .....</b>	<b>199</b>
<b>CAPÍTULO 8: ANEXOS .....</b>	<b>221</b>
<b>8.1 ENSAYO DE ESTABILIDAD DE LOS CATALIZADORES Co/SBA-15 Y Co/Ce/SBA-15 EN EL REFORMADO CON VAPOR DE GLICEROL... ..</b>	<b>223</b>
<b>8.2 ENSAYO DE ESTABILIDAD DEL CATALIZADOR Ni-Cr/SBA-15 EN EL REFORMADO CON VAPOR DE GLICEROL.....</b>	<b>224</b>
<b>ÍNDICE DE FIGURAS.....</b>	<b>225</b>
<b>ÍNDICE DE TABLAS.....</b>	<b>233</b>

PRODUCCIÓN CATALÍTICA DE HIDRÓGENO MEDIANTE REFORMADO CON  
VAPOR DE COMPUESTOS OXIGENADOS

# CAPÍTULO 1

## **RESUMEN**





El trabajo de investigación desarrollado en la presente Tesis Doctoral se enmarca dentro de la línea de investigación sobre producción y almacenamiento de hidrógeno realizada en el Grupo de Ingeniería Química y Ambiental de la Universidad Rey Juan Carlos con el objeto de desarrollar rutas alternativas para la producción de hidrógeno a partir de materias primas renovables. Para ello, se realizó una propuesta basada en el desarrollo de diferentes catalizadores, mediante los cuales se lleva a cabo la producción de hidrógeno a través del reformado con vapor de diferentes compuestos oxigenados derivados de la biomasa. La tarea investigadora descrita en la presente Tesis Doctoral, se ha centrado en el estudio de la conversión catalítica de materias primas oxigenadas en hidrógeno, con el objetivo de obtener elevados rendimientos en hidrógeno, minimizando la generación de productos secundarios, especialmente la formación de coque.

El elevado ritmo de crecimiento económico, el aumento de la población y el desarrollo tecnológico están provocando una importante demanda mundial de energía. Actualmente, los combustibles fósiles dominan el panorama energético contribuyendo considerablemente al aumento de las emisiones de CO<sub>2</sub> y, por tanto, al cambio climático. Además, el uso de fuentes de energía fósiles también emiten a la atmósfera diversos compuestos como SO<sub>2</sub>, NO<sub>x</sub> y partículas que contribuyen a la acidificación del suelo y de las aguas naturales, además, de tener un gran efecto nocivo para la salud. La consecuencia más directa de estos fenómenos es el aumento del efecto invernadero y el cambio climático. Por lo tanto, la búsqueda de alternativas a los combustibles fósiles y el desarrollo de sistemas para un uso más eficiente de la energía, como son las pilas de combustible, son necesarias para un desarrollo sostenible.

En este sentido, las motivaciones principales que conducen las políticas energéticas y medioambientales actuales se centran en la reducción de las emisiones de CO<sub>2</sub> y en asegurar el abastecimiento energético. En la búsqueda de alternativas a los combustibles fósiles, el hidrógeno se presenta como el vector energético del futuro, dado que presenta numerosas ventajas frente a otros recursos energéticos. Además, debido a sus propiedades, el hidrógeno tiene prometedoras aplicaciones en el transporte y en la generación de energía eléctrica, por tener el mayor contenido energético por unidad de masa de todos los combustibles (14,4 kJ/kg·K). La producción de hidrógeno es un objeto de interés actual tanto para aplicaciones de pilas de combustible como en aplicaciones de automoción o para la producción de electricidad. Sin embargo, es importante tener en cuenta que el hidrógeno no es un recurso

## CAPÍTULO 1:

### RESUMEN

natural, por tanto, hay que producirlo a partir de otras materias primas como los hidrocarburos o el agua, consumiendo energía de fuentes primarias. Hoy en día, el hidrógeno se produce a partir de combustibles fósiles, lo que está asociado con varios problemas ambientales relacionados con gases de efecto invernadero. Por tanto, se ha propuesto obtener hidrógeno a partir de fuentes de energía renovable como son la solar y la biomasa para solventar los problemas medioambientales y poder generar energía de forma limpia. En este contexto, los productos derivados de las biorrefinerías son una alternativa para la producción de hidrógeno a partir del reformado con vapor de compuestos oxigenados, como son el bioetanol, procedente de la fermentación de los azúcares contenidos en la biomasa, el glicerol, subproducto de la producción de biodiesel, y la fase acuosa del bioaceite, que son líquidos derivados de la pirólisis rápida de la biomasa y están formados por compuestos orgánicos polares y agua.

La elección del catalizador tiene un papel vital en el proceso de reformado. Así, un catalizador adecuado para la reacción de reformado con vapor debe ser eficiente, activo en un amplio rango de temperatura, con alta selectividad hacia el hidrógeno, baja selectividad a productos secundarios de la reacción de reformado y resistente a la formación de coque. 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 compuestos oxigenados con vapor. De esta forma, se planteó como objetivo del presente trabajo de investigación la preparación de catalizadores soportados sobre el material mesoporoso SBA-15, ya que este material permite una mejor dispersión de la fase activa, con diferentes fases activas (Ni, Co, Ni-Co, Ni-Cu y Ni-Cr) y su modificación para mejorar el comportamiento catalítico en el proceso de reformado con vapor de compuestos oxigenados. Los catalizadores y los soportes preparados se caracterizaron mediante DRX, Adsorción-desorción de N<sub>2</sub>, ICP-OES, TPR, TEM, TGA y RAMAN. Todos los ensayos catalíticos se llevaron a cabo en un reactor de lecho fijo a presión atmosférica y con N<sub>2</sub> como gas portador (60 mL/min), introduciendo un caudal de alimentación de 0,075 mL/min.

A continuación, se resume los resultados obtenidos durante el desarrollo de esta investigación:

#### 1. Reformado catalítico con vapor de glicerol

En primer lugar, se realizaron ensayos con el catalizador Co/SBA-15, con un 7 %p/p de Co, para determinar las condiciones óptimas de temperatura y

velocidad espacial en el reformado con vapor de glicerol, la temperatura se varió entre 400 y 600°C y la WHSV (weight hourly space velocity) entre 7,7 y 23,3 h<sup>-1</sup>. En general, se comprobó que a mayores temperaturas se obtiene un mayor grado de conversión de glicerol, un aumento de la cantidad de hidrógeno y dióxido de carbono en la corriente gaseosa, una disminución de productos secundarios y una reducción de la cantidad de coque depositada. En cuanto a la variación de la velocidad de reacción, se comprobó que una menor velocidad espacial dio lugar a mayores conversiones de glicerol, mayor producción de hidrógeno y menor producción de productos no deseados, así como una menor cantidad de coque. Por tanto, se seleccionaron como condiciones óptimas de operación T=500-600°C y WHSV=7,7h<sup>-1</sup>.

A continuación, se prepararon catalizadores con un 7 %p/p de Co soportados sobre el material SBA-15, el cual había sido modificado previamente con un 8,5 %p/p de Zr, Ce o La, ya que se ha comprobado que estos metales mejoran las propiedades catalíticas de los catalizadores soportados. La adición de estos elementos no alteró significativamente la estructura mesoporosa del material SBA-15, sin embargo, los catalizadores modificados presentaron una menor área superficial, menor volumen de poros y menor tamaño de poros que el catalizador Co/SBA-15. Además, la adición de Zr, Ce y La condujo a cristales de Co más pequeños (5,4-5,2 nm), lo cual dio lugar a una mayor dispersión de la fase activa sobre el soporte, y se observó una mayor interacción Co-soporte, desplazando los perfiles de reducción hacia temperaturas más altas. Como consecuencia de esto, los catalizadores modificados obtuvieron mejores resultados catalíticos en términos de conversión de glicerol, producción de hidrógeno y desactivación por sinterización y depósitos de coque. El catalizador modificado con Ce mostró una mayor estabilidad catalítica y una menor producción de coque (0,024 mg/g<sub>cat</sub>·h). Este comportamiento es debido a las propiedades redox del CeO<sub>2</sub> y a que promueve la movilidad del oxígeno, lo cual también favorece el rendimiento a productos gaseosos (69,0 %p/p), mayores cantidades de hidrógeno (68,2 %mol) y CO<sub>2</sub> en la corriente gaseosa, y menores cantidades de productos no deseados, como CH<sub>4</sub> y C<sub>2</sub>H<sub>6</sub>. Al aumentar la temperatura, los catalizadores modificados mantienen una conversión completa de glicerol a lo largo del tiempo de reacción y una mayor producción de hidrógeno.

Por otro lado, se prepararon catalizadores con un 7 %p/p de Ni en los cuales el soporte había sido modificado previamente con un 7 %p/p de Ca o Mg, ya que estos metales alcalinotérreos mejoran las propiedades y el comportamiento de los catalizadores en el reformado con vapor. La

## CAPÍTULO 1:

### RESUMEN

incorporación de elementos alcalinotérreos disminuye los valores de las propiedades texturales ( $S_{\text{BET}}$ ,  $V_{\text{poro}}$  y  $D_{\text{poro}}$ ), además de conseguir un efecto dispersante de la fase metálica, debido a la disminución del tamaño de los cristales de Ni, así como un aumento de la fortaleza de la interacción metal-soporte. Como consecuencia de esto, se mejoró el comportamiento de los catalizadores de Ni en el proceso de reformado de glicerol con vapor, consiguiendo una mayor conversión de glicerol y producción de hidrógeno, además de una mayor estabilidad durante el tiempo de reacción. Estos efectos fueron más notables en el catalizador modificado con Ca, que logró un rendimiento a gases del 69,4 %p/p y una cantidad de  $\text{H}_2$  del 53 %mol en la corriente gaseosa. Asimismo, caracterizando los catalizadores usados pudo determinarse que la presencia de Mg y sobre todo Ca provoca una disminución de la cantidad de coque y también una modificación de la estructura, por inhibición del mecanismo de formación de nanofibras, dando lugar a la formación de depósitos de carbono más defectuosos y más fáciles de gasificar en condiciones de reacción.

Además, se estudió la influencia de la incorporación de Cu, Co y Cr a la fase activa del catalizador Ni/SBA-15, ya que se ha comprobado que los catalizadores bimetalicos son una excelente alternativa para el reformado de compuestos oxigenados. Se prepararon catalizadores Ni-M/SBA-15 con un 15 %p/p de Ni y un 4 %p/p de Cu, Co o Cr. La incorporación de estos metales a la fase activa del catalizador Ni/SBA-15 mantiene la estructura hexagonal mesoporosa del material SBA-15 utilizado como soporte, sin embargo, esta incorporación conlleva una disminución de la superficie específica, el volumen de poros y el diámetro de poro de los catalizadores. El tamaño de los cristales de Ni disminuyó al incorporar una segunda fase activa al catalizador, sobre todo en el caso del catalizador Ni-Cr/SBA-15 (5,4 nm), y, por tanto, también se obtuvo una mayor dispersión de la fase activa sobre el catalizador. Además, en todos los catalizadores se observó un aumento de la interacción metal-soporte al incorporar Cu, Co y Cr a la fase activa. Como consecuencia de esto, los catalizadores bimetalicos obtuvieron mejores resultados catalíticos en el reformado de glicerol que el catalizador Ni/SBA-15, siendo el catalizador Ni-Cr/SBA-15 el que obtuvo los mejores resultados en cuanto a conversión, cantidad de hidrógeno en la corriente gaseosa (61,4 %mol) y depósitos de coque (0,013 g/g<sub>cat</sub>·h).

## 2. Reformado catalítico con vapor de compuestos oxigenados

Los catalizadores Ni-M/SBA-15 (M: Cu, Co y Cr), estudiados en el reformado con vapor de glicerol, fueron probados en el reformado catalítico de diferentes compuestos oxigenados procedentes de la fase acuosa del bioaceite, a 600°C y LHSV=15h<sup>-1</sup>. El catalizador Ni-Cu/SBA-15 obtuvo los peores resultados catalíticos para todos los compuestos modelos estudiados, ya que en todos los casos dio lugar a una menor conversión y producción de hidrógeno y mayor desactivación por deposición de coque. Mientras que el catalizador Ni-Cr/SBA-15 obtuvo los mejores resultados catalíticos en términos de conversión y cantidad de hidrógeno en la corriente gaseosa, por encima del 50 %mol en todos los casos. Además, este catalizador redujo los depósitos de coque para el reformado con vapor de hidroxiacetona, ácido acético, fenol y furfural, siendo en todos los casos inferior a 8,4 %p/p. En el reformado con vapor de la mezcla sintética (28,8 %mol de C, 20,2 %mol de O y 51 %mol de H) de compuestos modelos de la fase acuosa del bioaceite, los catalizadores Ni-Co/SBA-15 y Ni-Cr/SBA-15 obtuvieron los mejores resultados. Aunque se observó que estos ensayos obtuvieron de forma general los peores resultados catalíticos, en términos de conversión, cantidad de hidrógeno en la fase gaseosa, que fue inferior al 50 %mol, y depósitos de coque, que fueron superiores que en el caso de los compuestos modelos.

Por otro lado, debido a que el catalizador Ni-Cr/SBA-15 obtuvo los mejores resultados catalíticos en el reformado con vapor de los diferentes compuestos oxigenados, se llevó a cabo la optimización del contenido metálico en la fase activa de este catalizador. Se prepararon catalizadores tipo Ni-Cr/SBA-15 en los que se varió el contenido de Ni entre 7 y 15 %p/p y la relación Ni/Cr entre 2,5 y 7,5 con objeto de seleccionar el contenido metálico que conduce a los mejores resultados catalíticos. En primer lugar, se estudió la variación del contenido de Ni, obteniéndose los mejores resultados catalíticos en términos de conversión de etanol y producción de hidrógeno para el catalizador Ni-Cr/SBA-15 con un 15 %p/p de Ni, ya que este catalizador mostró una mayor estabilidad durante la reacción de reformado debido al aumento de la interacción metal-soporte en este catalizador. En segundo lugar, se varió la relación Ni/Cr y se obtuvo una mayor dispersión de la fase metálica y una mayor interacción de la fase activa y el soporte cuando la relación Ni/Cr es menor. Como consecuencia de esto, el catalizador con un 15 %p/p de Ni y una relación Ni/Cr=2,5 consiguió una conversión total de etanol y una mayor cantidad de hidrógeno en la fase gaseosa (61,9 %mol), además de una menor producción de coque (0,003 g/g<sub>cat</sub>·h).

## **CAPÍTULO 1:**

### **RESUMEN**

Por último, se llevó a cabo un estudio de la influencia de la velocidad espacial en el reformado de compuestos oxigenados con el catalizador Ni-Cr/SBA-15 optimizado. Se llevaron a cabo ensayos de reformado con vapor de diferentes compuestos modelos de la fase acuosa del bioaceite (hidroxiacetona, ácido acético, fenol y furfural) con el catalizador Ni-Cr/SBA-15 y se estudió la influencia de la variación de la velocidad de reacción, los ensayos catalíticos se realizaron a 600°C y LHSV= 15, 22,5 y 45 h<sup>-1</sup>. En general se comprobó que una menor velocidad espacial da lugar a mayores conversiones, mayores producciones de hidrógeno y menores depósitos de coque. En el reformado de hidroxiacetona y ácido acético se obtuvieron resultados muy similares, ya que se trata de reactivos más fáciles de reformar que el fenol y el furfural, donde el rendimiento a productos gaseosos fue menor y la cantidad de coque formada mayor.

## CAPÍTULO 2

# INTRODUCCIÓN





## 2.1 SITUACIÓN ENERGÉTICA ACTUAL

Dos de los dos mayores desafíos globales a los que se enfrenta el mundo de la energía hoy en día son el cambio climático y el enorme incremento en el consumo de energía. El uso y la producción de energía afecta a todo el mundo y tienen un gran impacto sobre el medio ambiente y el calentamiento climático<sup>1,2</sup>. Además, las fuentes de energía fósil están desigualmente distribuidas en todo el mundo y, por lo tanto, son consideradas como una importante estrategia geopolítica<sup>3</sup>. Desde el siglo XIX hasta la fecha actual el petróleo se ha establecido como principal fuente de energía primaria, representando el 36,8% del consumo total de la Unión Europea (UE). En segundo lugar, se encuentra el gas natural con una cuota del 21,6% durante el año 2014 (Figura 2.1). En base a los datos de ese mismo año, el conjunto total de los hidrocarburos supusieron aproximadamente el 77% de las necesidades energéticas mundiales<sup>4</sup>.

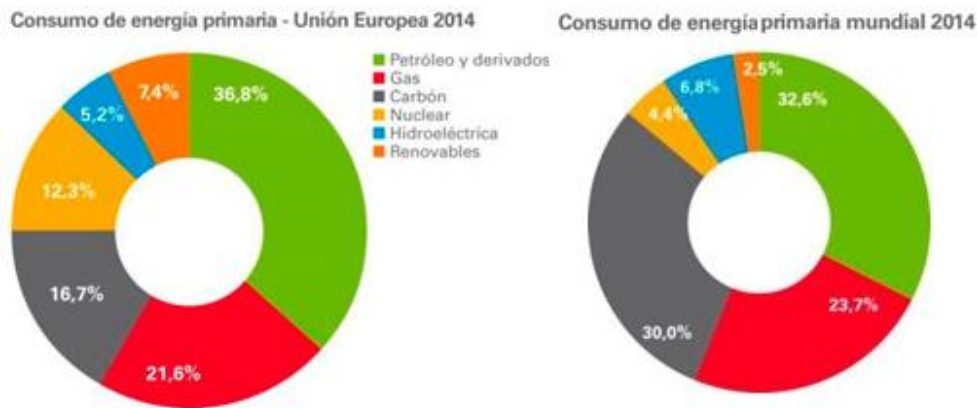


Figura 2.1: Consumo de energía primaria en la Unión Europea y mundial en el año 2014<sup>4</sup>.

La Agencia Internacional de la Energía (AIE) espera que el consumo mundial de electricidad se duplique para el año 2030<sup>4</sup>. El desarrollo tecnológico ha aportado mucho a la sociedad, pero al mismo tiempo el consumo de energía se ha incrementado, especialmente el consumo de electricidad<sup>3</sup>. A nivel mundial, el crecimiento del consumo de energía primaria anual es del 2% y en electricidad del 4%. El consumo mundial actual es más de 11.000 Mtep (460 EJ). El uso de energía per cápita en los países desarrollados es diez veces más alta que en los países en desarrollo. Sin embargo, el consumo de energía de África, Asia y América del Sur está

## CAPÍTULO 2:

### INTRODUCCIÓN

aumentando, y esto va a provocar un cambio en el balance de energía en el mundo.

En la Figura 2.2 se representan los datos de consumo de energía atendiendo a las diferentes regiones en el año 2015 <sup>4</sup>, las regiones donde más petróleo se consume es en América del Sur y Central, Oriente Medio y África. Sin embargo, el grupo de países en desarrollo, utilizan sobre todo el carbón, porque, aunque es más contaminante, permite el autoabastecimiento.

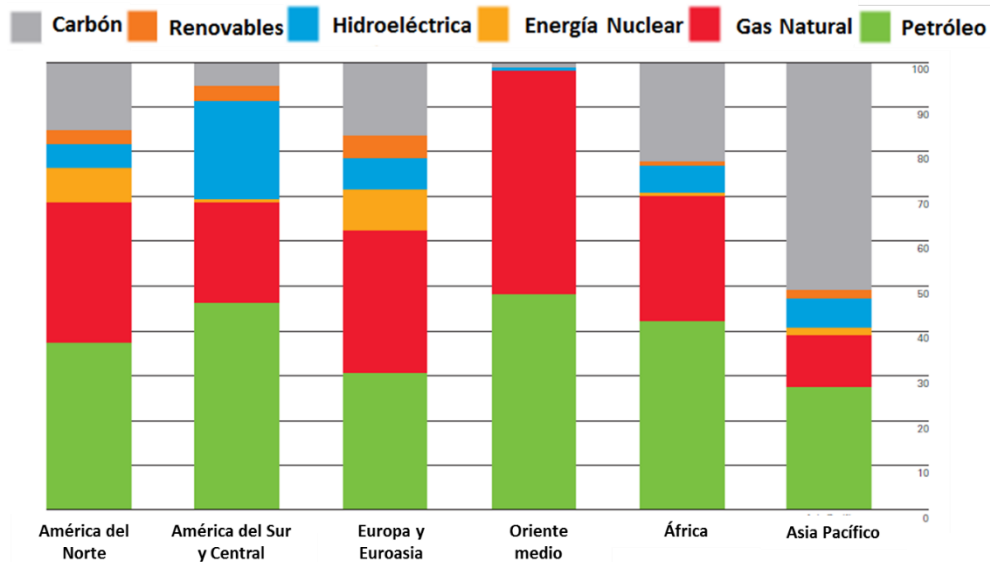


Figura 2.2: Consumo de energía a nivel mundial en el año 2015.

La demanda global de energía primaria se incrementará en un 53% de aquí a 2030, de acuerdo con la AIE, y más del 70% de este aumento provendrá de los países en desarrollo, especialmente de China e India. Hasta entonces, se prevé que el 80% de esta demanda sea cubierta por combustibles fósiles. Esto produce y producirá el aumento progresivo del precio del crudo, pues los recursos fósiles son limitados y como resultado inherente a ello, se da la subida de los precios de los combustibles. La consecuencia final de este creciente consumo de energía será el aumento de la contaminación atmosférica generada, porque la mayor parte de las emisiones de dióxido de carbono provienen de la combustión de fuentes fósiles para la generación de energía. Para el año 2030 las emisiones globales de dióxido de carbono van a exceder el nivel actual en un 55%. Respecto a dichas emisiones, se debe resaltar el dato de que, en Europa, una quinta parte de las emisiones de este gas de efecto invernadero provienen de los vehículos motorizados <sup>5</sup>.

Casi el 90% de la producción de energía mundial tiene su origen en fuentes no renovables, siendo las principales el petróleo y el carbón. Por tanto, uno de los principales retos ambientales a los que se enfrentan la mayoría de países es el compromiso de reducción de las emisiones de gases de efecto invernadero asumido con la ratificación del protocolo de París. Las actuaciones para frenar estas emisiones han de ir encaminadas a reducir la dependencia del petróleo, fomentando otras fuentes alternativas y aumentar la eficiencia energética.

Los objetivos para reducir el consumo de energía y el uso racional de los recursos energéticos requieren acciones tanto en el desarrollo tecnológico como en los hábitos de consumo de energía de la sociedad. De acuerdo con las Naciones Unidas, en la evaluación mundial de la energía del Programa de Desarrollo (2015), sólo entre un 30-40% de la energía primaria es convertida en energía útil a nivel mundial, lo que significa que alrededor de los dos tercios de la energía se pierde<sup>3</sup>. Por tanto, en todos los escenarios de la AIE, la reducción del consumo de energía mediante la mejora de la eficiencia energética es vista como la forma más eficaz de manejar los desafíos energéticos globales. La creciente eficiencia energética, mediante las tecnologías existentes, dan como resultados la reducción a casi la mitad de las emisiones de dióxido de carbono. El uso de las energías renovables en la generación de energía reduce en un 8% la producción de gases de efecto invernadero, mientras la generación de energía nuclear y el uso de los biocombustibles en el transporte añadiría un 6 %. La UE ha propuesto un objetivo muy concreto: el consumo total de energía primaria debe reducirse en un 20% en 2020. Si tiene éxito, el uso final de la energía sería de aproximadamente 13 % más bajo en la UE de lo que es hoy.

Por tanto, ante esta situación se deben buscar alternativas a estos combustibles fósiles, el desarrollo de la tecnología del hidrógeno y las biorrefinerías se ajusta perfectamente a la estrategia europea cuyo objetivo es implantar un modelo económico y energético sostenible mediante un incremento del empleo de fuentes renovables, además esta tecnología provocará la estabilización de los precios de la energía<sup>6-8</sup>.

## **2.2 EL HIDRÓGENO**

El hidrógeno se está planteando como una alternativa al actual sistema de energía mundial. En un futuro se podría llegar a reducir la dependencia actual a los combustibles fósiles, generando hidrógeno de forma limpia y

## CAPÍTULO 2:

### INTRODUCCIÓN

económica. Para la implantación de este modelo energético aun es necesario superar retos tecnológicos, económicos y sociales<sup>9,10</sup>.

#### 2.2.1 Aspectos generales del hidrógeno

El hidrógeno es el elemento químico existente más ligero, además del más abundante, constituyendo aproximadamente al 75% de la materia del universo y, sin embargo, raramente se encuentra en estado libre, sino que se encuentra combinado normalmente con carbono y/o oxígeno formando parte de algunas sustancias, tales como el agua, los hidrocarburos o los alcoholes. A diferencia del carbón, el petróleo o el gas, el hidrógeno no es un recurso natural, no se puede obtener de la naturaleza por actividades de minería o extracción como es el caso de los recursos fósiles en general. El hidrógeno es un vector energético, es necesario producirlo a partir de otras materias primas (agua, biomasa, recursos fósiles, etc.), y para convertir estas materias en hidrógeno hay que seguir unas transformaciones en las que se consume algún tipo de energía primaria. Una de las grandes ventajas del hidrógeno es que ofrece, a largo plazo, la posibilidad de establecer un escenario de ciclo energético cerrado intrínsecamente limpio<sup>8,11-13</sup>.

En la Tabla 2.1 se recogen algunas propiedades de diversos combustibles, como son el rango de inflamabilidad en volumen, la temperatura de autoignición, de evaporación y fusión y las densidades energéticas en volumen y en peso<sup>14</sup>.

Tabla 2.1: Comparativa de propiedades de algunos combustibles fósiles frente al hidrógeno.

	Metano	Gasolina	Diésel	Hidrógeno
<b>Inflamabilidad (%)</b>	5-15	1,3 - 7,1	0,6 - 5,5	4-75
<b>T<sub>autoignición</sub> (°C)</b>	540 - 630	260 - 460	180 - 320	585
<b>T<sub>evaporación</sub> (°C)</b>	-162	27 - 225	190 - 345	-252
<b>T<sub>fusión</sub> (°C)</b>	-182	-40	-34	-260
<b>Densidad<sub>vol</sub> (MJ/m<sup>3</sup>)</b>	20,9	31,1	31,4	8,5
<b>Densidad<sub>peso</sub> (MJ/kg)</b>	43,6	48,6	33,8	140,4

Se observa que, para el hidrógeno, el rango de inflamabilidad es muy alto, esta característica permite un buen control sobre la combustión de hidrógeno. Su temperatura de autoignición es muy alta, por tanto, no será peligroso su almacenamiento a temperatura ambiente. Con sus temperaturas

de fusión y evaporación, se descarta su uso en estado líquido incluso a altas presiones. La densidad energética refleja que el hidrógeno es capaz de almacenar el triple de energía por unidad de masa que los demás combustibles, pero al ser tan ligero es el que menos energía almacena por unidad de volumen. Este hecho implica algunos problemas en el transporte, almacenamiento y distribución del hidrógeno, comparado con el resto de combustibles.

A la vista de lo anterior, parece que hay algunos inconvenientes para el uso del hidrógeno, sin embargo, actualmente existe un fuerte apoyo al uso del hidrógeno como energía renovable por parte de la UE y Estados Unidos. Este aumento de la producción de hidrógeno está ligado a tres grandes razones<sup>15,16</sup>:

- Aspectos ambientales: la combustión de hidrógeno o su transformación en pilas de combustible solo libera vapor de agua, libre de dióxido de carbono. Esto supone que la producción de electricidad a partir de hidrógeno está libre de emisiones de CO<sub>2</sub>, siempre que en el proceso de producción de hidrógeno no se haya emitido CO<sub>2</sub><sup>17</sup>.
- Dependencia energética: como ya se ha mencionado anteriormente, en la actualidad hay una fuerte dependencia de los combustibles fósiles, lo que está obligando a buscar otras fuentes energéticas renovables. Por tanto, el hidrógeno puede ser producido a partir de fuentes renovables, reduciendo así la dependencia energética, estando además favorecida su producción por el elevado rendimiento a la conversión.
- Eficiencia energética: la energía química del hidrógeno puede ser convertida de forma directa en energía eléctrica, esta conversión se lleva a cabo en las pilas de combustibles. Esta energía eléctrica producida puede emplearse como energía final para consumidores industriales, de servicios y domésticos o con fines de transporte, haciendo uso de vehículos eléctricos a un menor precio.

Todos estos aspectos del hidrógeno como portador de energía y combustible no contaminante están confluyendo en la llamada “economía del hidrógeno”, dando lugar al cambio de la actual economía energética basada en combustibles fósiles por una economía energética basada en el hidrógeno<sup>18</sup>. La Figura 2.3 muestra el esquema de una economía basada en el hidrógeno.

## CAPÍTULO 2: INTRODUCCIÓN

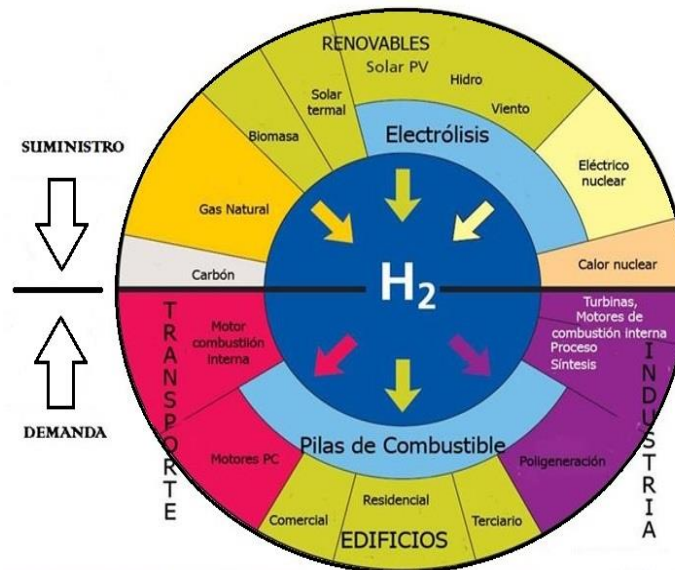


Figura 2.3: Esquema de la economía basada en el hidrógeno<sup>19</sup>.

### 2.2.2 Aplicaciones del hidrógeno

Existen varias aplicaciones alternativas para la utilización del hidrógeno como combustible, como son los motores de combustión interna y las pilas de combustible.

La aplicación más destacable del hidrógeno es su utilización en las pilas de combustibles, que son una fuente de energía limpia y renovable, y que por su seguridad, fiabilidad, limpieza y eficiencia hacen de ellas una alternativa a considerar en las investigaciones orientadas a las energías renovables<sup>20,21</sup>.

Las pilas de combustible son dispositivos electroquímicos que convierten la energía química directamente en energía eléctrica, además tienen la capacidad de producir energía eléctrica continuamente, mientras se suministre combustible y oxidante a los electrodos. La vida útil de estos dispositivos está limitada por la degradación o un mal funcionamiento de los componentes<sup>22-24</sup>. El principio de funcionamiento en el que se basan las pilas de combustible es la reacción de combustión del hidrógeno (la inversa a la reacción electrolítica); oxígeno e hidrógeno se combinan para formar agua con producción de energía eléctrica y desprendimiento de calor. Se trata, por tanto, de una reacción limpia, en la que el único producto es vapor de agua que puede ser liberado a la atmósfera sin ningún peligro para el medio ambiente. Por otra parte, el trabajo eléctrico se obtiene de forma directa, sin

necesidad de transformar el calor liberado en la reacción en trabajo mecánico previamente<sup>25</sup>.

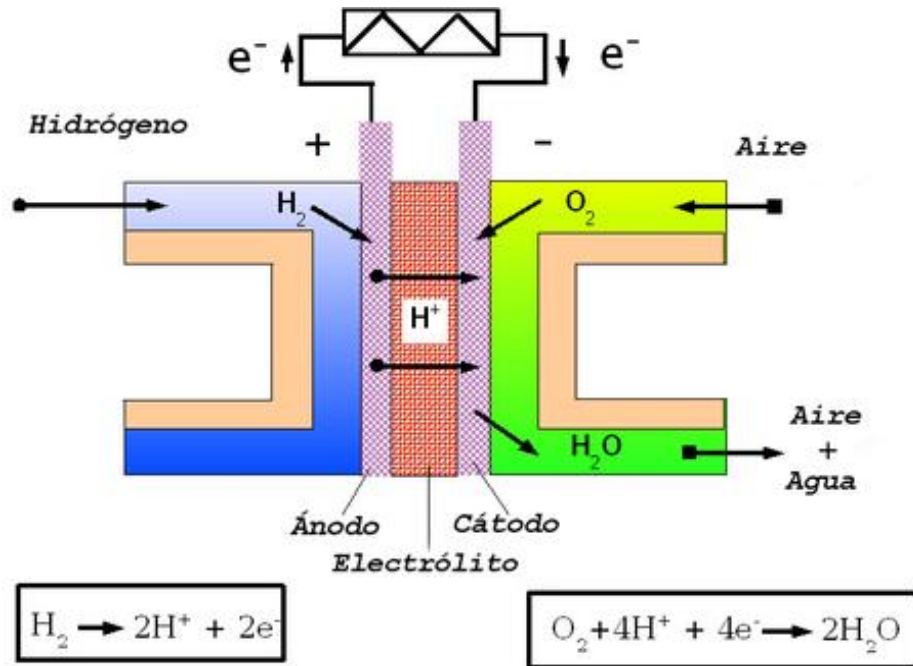


Figura 2.4: Esquema de funcionamiento de la pila de combustible.

El funcionamiento de la pila de combustible se puede ver en la Figura 2.4. En una pila de combustible alimentada con hidrógeno, éste entra por el electrodo negativo (ánodo) y se disocia, en presencia del catalizador, en iones positivos H<sup>+</sup> y electrones. El oxígeno procedente del aire, entra por el electrodo opuesto (cátodo), y se disocia igualmente en presencia del catalizador en iones O<sup>2-</sup>. Los iones H<sup>+</sup> fluyen a través del electrolito en dirección al cátodo donde reaccionan con el comburente (oxígeno) produciendo agua <sup>26</sup>. Como parte de la reacción anódica se producen electrones, que a través de un circuito externo (carga) son suministrados al cátodo, produciendo corriente eléctrica.

Existen distintas formas para clasificar los tipos de pilas de combustible, pero la más común es por el tipo de electrolito que utilizan<sup>14,27</sup>, según la cual las pilas más conocidas son:

- Pilas de membrana de intercambio protónico (PEMFC).
- Pilas alcalinas (AFC).
- Pilas de ácido fosfórico (PAFC).

## CAPÍTULO 2:

### INTRODUCCIÓN

- Pilas de carbonatos fundidos (MCFC).
- Pilas de óxidos sólidos (SOFC).

Otro criterio de clasificación es su rango de temperatura de trabajo, bajo este criterio se puede presentar la siguiente clasificación:

- Baja temperatura (trabajan a unos 80°C)
- Temperatura intermedia (trabajan a unos 200°C)
- Alta temperatura (su temperatura de trabajo se sitúa entre 650 y 1.100°C)

En la tabla 2.2 se recogen las principales características, ventajas y desventajas de los distintos tipos de pilas de combustible.

Tabla 2.2: Clasificación y características de las diferentes pilas de combustibles.

		AFC	PEMFC	PAFC	MCFC	SOFC
Ánodo	Combustible	H <sub>2</sub>	H <sub>2</sub>	H <sub>2</sub>	H <sub>2</sub> /CO	H <sub>2</sub> /CO
	Salida	H <sub>2</sub> O	H <sub>2</sub> O	H <sub>2</sub>	H <sub>2</sub> /CO <sub>2</sub>	H <sub>2</sub> /CO <sub>2</sub>
Cátodo	Oxidante	O <sub>2</sub>				
	Salida		H <sub>2</sub> O	H <sub>2</sub> O	CO <sub>2</sub>	
Electrolito		OH <sup>-</sup>	H <sup>+</sup>	H <sup>+</sup>	CO <sup>-3</sup>	O <sup>-2</sup>
Catalizador		Ag	Pt/C	Pt/C	NiO	LaMnO <sub>3</sub> /Sr
Temperatura de operación(°C)		105-245	80-95	180-250	650	800-1000
Eficiencia		60-70%	40-60%	36-42%	50-60%	50-60%

En general, las pilas de alta y media temperatura son adecuadas para usos estacionarios en los cuales la potencia demandada oscila entre 1 y 100 MW y la vida útil es de aproximadamente 5 años; sin embargo, las pilas de baja temperatura son adecuadas para aplicaciones de transporte, en potencias de 10 a 200 kW y con una autonomía del vehículo entre 300 y 500 km. Las pilas de temperatura intermedia pueden usarse también para aplicaciones estacionarias de menor potencia (hasta 10 MW), y las de baja temperatura pueden utilizarse en aplicaciones estacionarias de reducida potencia (hasta 5 KW).

Actualmente, se está apoyando y fomentando, mediante la colaboración con centros de investigación y empresas fabricantes de pilas de combustible, la optimización de las características de las pilas de combustible ya existentes,



así como el desarrollo de nuevos modelos que mejoren las aplicaciones de estos dispositivos.

Otra aplicación del hidrógeno es su utilización en motores de combustión interna (alternativos o turbinas de gas). Estos motores transforman la energía química del hidrógeno en energía mecánica, la cual es empleada para mover un alternador, y producir así energía eléctrica o movimiento en vehículos <sup>28</sup>.

La combustión directa de hidrógeno, tanto en motores alternativos de combustión interna como en turbinas de gas, presenta algunos problemas debido tanto a las propiedades del hidrógeno como a las emisiones de gases que se producen durante la combustión. En la combustión de hidrógeno sólo produce vapor de agua, siempre que el comburente sea oxígeno puro. Por el contrario, si como comburente se emplea aire atmosférico, y debido a la elevada temperatura a la que trabajan estos motores, se pueden formar NO<sub>x</sub> debido a la oxidación del N<sub>2</sub>. Por tanto, es necesario controlar la temperatura de combustión, y sobre todo la permanencia de los humos a alta temperatura. Además, debido a la baja energía de ignición del hidrógeno, la combustión dentro de la cámara de expansión puede ser demasiado violenta y rápida, lo que provoca una ignición prematura del hidrógeno, que produce altas presiones en los cilindros, muchas oscilaciones acústicas y en general un pobre aprovechamiento de la energía <sup>14</sup>.

Otro problema derivado de emplear hidrógeno en un motor de combustión interna es la disminución de la potencia. Esto es debido al bajo contenido energético por unidad de volumen del hidrógeno y a su baja densidad, que reduce el espacio disponible en la cámara de combustión para la entrada de aire. Por lo cual, el empleo de hidrógeno en un motor puede reducir su potencia hasta un 15%. Para evitar este problema, una solución es inyectar el hidrógeno comprimido o líquido.

Además de estas nuevas aplicaciones del hidrógeno como vector energético, que pueden provocar importantes cambios en la sociedad actual, tradicionalmente han existido otras aplicaciones muy diversas para este elemento. Sus principales aplicaciones se describen a continuación <sup>14,29,30</sup>:

- Industria del refino de petróleo: tiene varias aplicaciones, entre las que destaca el hidrocrackeo, que consiste en purificar una corriente de hidrocarburos eliminando de ésta el azufre y el nitrógeno.
- Gas de síntesis: este gas de síntesis, compuesto por CO e H<sub>2</sub>, se emplea como producto de partida en la síntesis de muchos compuestos orgánicos, entre ellos el metanol.

## CAPÍTULO 2:

### INTRODUCCIÓN

- Industria alimenticia: se utiliza para modificar propiedades, como el punto de fusión, estabilidad química y disminución del color y olor, en las grasas, aceites y ácidos grasos.
- Síntesis de amoníaco: para ello se utiliza una mezcla de elevada pureza de nitrógeno e hidrógeno que reacciona en presencia de hierro como catalizador.
- Otros: se utiliza en otros sectores, aunque en menor volumen, como son la industria farmacéutica, la química fina, la electrónica, la obtención de peróxido de hidrógeno, etc.

### 2.2.3 Procesos de producción de hidrógeno

Debido a que el hidrógeno no se encuentra en la naturaleza en forma libre, es necesario extraerlo de otras materias primas mediante ciertos procesos de transformación. Las materias primas pueden ser fósiles, renovables e incluso únicamente agua. En la Figura 2.5 se representan las fuentes energéticas de las que se obtiene actualmente el hidrógeno, siendo el 96% de procedencia fósil<sup>31,32</sup>. 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<sup>33</sup>.

Las líneas de investigación para hacer del hidrógeno un vector energético global se centran en optimizar las materias primas y las técnicas para producirlo. Se está estudiando, en concreto, la electrólisis del agua, la utilización de productos de biomasa y de compuestos no fósiles<sup>34</sup>. La producción de hidrógeno por electrólisis del agua, tiene a favor que se obtiene un ciclo cerrado sin subproductos, ya que se utiliza agua para producir dicho hidrógeno y al ser consumido se vuelve a producir agua.

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<sup>35</sup>.

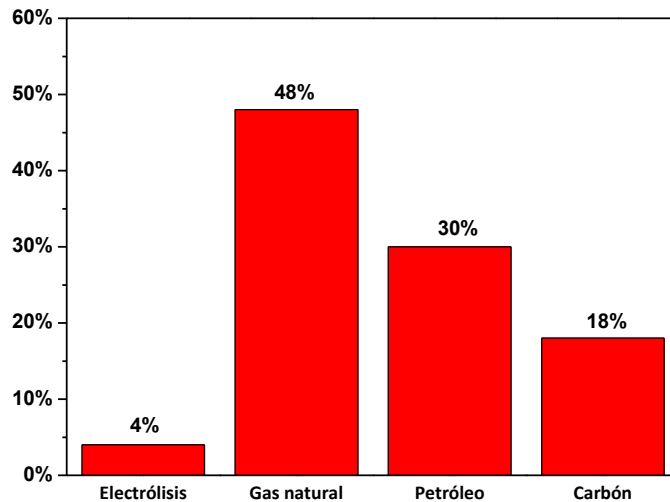


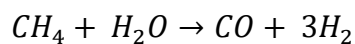
Figura 2.5: Materias primas utilizadas en la actualidad para la obtención de hidrógeno.

A continuación, se desarrollan los principales procesos para la obtención de hidrógeno.

### 2.2.3.1 Reformado con vapor de agua

El proceso de reformado es uno de los más utilizados hoy día para la obtención de hidrógeno. El reformado con vapor de agua es la reacción catalítica de una mezcla de vapor de agua e hidrocarburos a alta temperatura para formar hidrógeno, monóxido de carbono y dióxido de carbono. De todos los hidrocarburos utilizados, el que más se emplea por su disponibilidad y facilidad de manejo es el gas natural, por ello las etapas que se detallan a continuación están referidas a él.

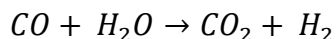
Este proceso se lleva a cabo mediante tres etapas que se desarrollan en equipos diferentes. La primera fase es la de reformado, donde se produce la reacción del combustible con vapor de agua en presencia del catalizador, resultando una reacción endotérmica, que se lleva a cabo preferentemente en fase gas a altas temperaturas, alrededor de los 900°C.



La segunda etapa es la reacción de desplazamiento de agua (Water Gas Shift), que 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 de alta temperatura.

## CAPÍTULO 2:

### INTRODUCCIÓN



Los gases obtenidos en estas dos fases se hacen pasar por un condensador en el que se retira el vapor de agua y posteriormente se lleva a cabo la tercera fase del proceso, que es la depuración de los gases. El gas que llega al depurador es rico en  $H_2$  y  $CO_2$ , y además contiene  $H_2O$ ,  $CO$  y  $CH_4$ . Por tanto, es necesario depurarlo en un sistema separador de membranas o de adsorción-desorción, donde se obtiene hidrógeno con una pureza del 99.99%.

El rendimiento del proceso de reformado de gas natural con vapor de agua puede llegar a ser del 90% aproximadamente.

Una limitación del reformado con vapor es que únicamente se pueden utilizar materias primas relativamente ligeras. No obstante, también es posible aplicarlo a alcoholes y gasolinas. El uso de alcoholes resulta un proceso menos endotérmico que el del gas natural, y por tanto puede llevarse a cabo a temperaturas más bajas, alcanzándose conversiones cercanas al 99%. Este hecho hace que este tipo de reformado sea interesante si estos alcoholes han sido obtenidos a partir de la biomasa.

#### 2.2.3.2 Oxidación parcial

La oxidación parcial es un proceso exotérmico que consiste en oxidar parcialmente hidrocarburos, con una cantidad de oxígeno inferior a la estequiométrica, obteniéndose una mezcla de  $H_2$  y  $CO$ . La reacción se lleva a cabo con oxígeno puro o con aire en presencia de catalizadores y a temperaturas superiores a  $800^\circ C$ . Un inconveniente de este proceso es la deposición de coque sobre el catalizador debido a la elevada presencia de  $CO$  en el gas obtenido, especialmente si la reacción ocurre a presión elevada. Este carbón depositado sobre los catalizadores inhibe la continuación del proceso.

El  $CO$  formado se puede eliminar oxidándolo para formar  $CO_2$  o bien llevando a cabo la reacción de desplazamiento de agua para obtener más hidrógeno y  $CO_2$ . El rendimiento del proceso de oxidación parcial es del 70% aproximadamente<sup>25,32</sup>.

#### 2.2.3.3 Reformado autotérmico

El reformado autotérmico es un proceso que combina el reformado con vapor y la oxidación parcial. Debido a que la oxidación parcial una reacción exotérmica, se añade vapor de agua a la alimentación para evitar un aumento demasiado brusco de la temperatura y, además este vapor de agua reacciona endotérmicamente con el combustible.

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% <sup>36</sup>.

#### **2.2.3.4 Pirólisis**

La pirólisis consiste en la descomposición de un combustible sólido mediante la acción de calor en ausencia de oxígeno. Los productos finales dependen de la naturaleza de la materia prima empleada, de la temperatura y de la presión de operación, y son: gases compuestos por H<sub>2</sub>, CO CO<sub>2</sub> e hidrocarburos, líquidos y residuos carbonosos. La pirólisis ha sido utilizada para obtener el llamado "gas de hulla", que está compuesto por un 50% de H<sub>2</sub>. También resulta interesante la aplicación de la pirólisis en los residuos sólidos urbanos, obteniéndose hidrocarburos líquidos que posteriormente pueden ser reformados para obtener hidrógeno.

#### **2.2.3.5 Gasificación**

El proceso de gasificación consiste en una combustión incompleta en la que se obtiene CO, CO<sub>2</sub>, H<sub>2</sub> y CH<sub>4</sub>. El oxígeno se limita entre un 10 y un 50% y las temperaturas del proceso oscilan entre 700 y 1500°C. Dependiendo de las condiciones a las que se lleve a cabo el proceso el gas obtenido tendrá diversas proporciones de H<sub>2</sub>, en el caso de utilizar oxígeno y vapor de agua se obtiene el gas de síntesis (H<sub>2</sub> y CO). Los rendimientos obtenidos en este proceso son relativamente bajos <sup>37</sup>.

#### **2.2.3.6 Termólisis**

La termólisis se basa en la aplicación de temperatura para la ruptura de un enlace químico, en este caso la disociación de la molécula de agua para obtener H<sub>2</sub> y O<sub>2</sub>. Los procesos termolíticos se clasifican en función de la temperatura de operación. El proceso que mayor temperatura requiere es la termólisis directa del agua, que se lleva a cabo a partir de los 2500 K. A temperatura intermedia están los procesos de descarbonización (cracking, reformado y gasificación), llevados a cabo a temperaturas de aproximadamente 1000 K, y la reducción de óxidos metálicos mediante ciclos termoquímicos, llevada a cabo alrededor de los 2500 K. Por último, a baja temperatura se llevan a cabo ciclos termoquímicos, entre los que destaca el de yodo-azufre.

Aunque la termólisis directa del agua es aparentemente muy sencilla, presenta dos grandes inconvenientes que dificultan su desarrollo. Por un

## CAPÍTULO 2:

### INTRODUCCIÓN

lado, las elevadas temperaturas que se precisan para conseguir un grado de disociación razonable (superiores a 2500 K), dan lugar a problemas de materiales y a un aumento de las pérdidas por radiación, disminuyendo la eficiencia de absorción. Por otro lado, la necesidad de una técnica efectiva de separación del hidrógeno y el oxígeno, para evitar una mezcla explosiva. Estos dos inconvenientes son la causa de que no exista de momento ninguna planta piloto en la que se realice la descomposición directa del agua.

#### 2.2.3.7 Procesos fotolíticos

En estos procesos se utiliza la luz solar para producir la hidrólisis del agua. Es una tecnología en desarrollo, ya que genera problemas como la inestabilidad de los materiales semiconductores en fase acuosa, la diferencia entre la banda del semiconductor y la reacción electroquímica y la cinética de la reacción. Actualmente se están desarrollando dos procedimientos: los fotobiológicos y los fotoelectroquímicos.

Los procesos fotoelectroquímicos se llevan a cabo utilizando la luz solar mediante 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, CuInSe<sub>2</sub> y CdSe <sup>12</sup>.

Los procesos fotobiológicos consisten en utilizar algas o bacterias que actúan como catalizadores biológicos para producir hidrógeno a partir de agua, ya que capturan energía de la luz y la utilizan en reacciones fotoquímicas. La eficiencia solar de conversión de las bacterias es del 6% y de las algas del 10%. El reto todavía está en conseguir controlar el proceso a gran escala y aumentar la eficiencia.

#### 2.2.3.8 Electrólisis del agua

La electrólisis del agua consiste en la ruptura del enlace de la molécula de agua aplicando un campo eléctrico. Durante el proceso se observa que la demanda eléctrica se va reduciendo a medida que la temperatura aumenta, siendo la reacción más efectiva cuando se utiliza vapor de agua que con agua líquida. Por tanto, existen dos formas de llevar a cabo la electrólisis, a baja temperatura, donde el consumo eléctrico es muy elevado y la producción de hidrógeno muy pequeña, y a alta temperatura, donde el consumo eléctrico resulta aceptable. El hidrógeno producido tiene una gran pureza y no necesita complicados sistemas de purificación.

El inconveniente que presenta este proceso es que la energía necesaria para llevar a cabo la descomposición eléctrica debe ser obtenida, actualmente, a partir de algún tipo de combustible fósil u otro tipo de energía contaminante. Por tanto, actualmente se busca que la energía eléctrica se produzca a partir de fuentes de energía no fósiles, como la eólica, solar, hidráulica o nuclear. Sin embargo, actualmente estas energías no generan la cantidad necesaria como para satisfacer esta demanda a nivel industrial.

### **2.2.3.9 Fermentación**

Las técnicas de fermentación pueden ser de tipo anaeróbica o alcohólica. La fermentación anaeróbica consiste en la digestión microbiana en ausencia de oxígeno para producir biogás ( $\text{CH}_4$  y  $\text{CO}_2$ ) y una suspensión acuosa que contiene la materia difícil de degradar. Debido al elevado contenido de  $\text{CH}_4$  del biogás, éste se puede tratar con cualquiera de los procedimientos mencionados anteriormente para producir hidrógeno.

La fermentación alcohólica consiste en obtener etanol mediante la fermentación de los azúcares almacenados en las plantas. El producto obtenido, una vez purificado, tiene una concentración de etanol del 96%. A este etanol se le puede aplicar el proceso de reformado con vapor para la obtención de hidrógeno.

### **2.2.4 Economía basada en el hidrógeno**

El desarrollo de las tecnologías de producción de hidrógeno, de sus aplicaciones como combustible, las infraestructuras necesarias para su uso y la educación del público para su aceptación, juegan un papel muy importante para alcanzar una economía basada en el hidrógeno.

En la actualidad se están realizando muchos esfuerzos de investigación en el desarrollo de pilas de combustible de bajo coste y elevado rendimiento para poder vencer las barreras técnicas de estos dispositivos y proceder a su comercialización en unidades de transporte o estacionarias. Por otra parte, se busca el desarrollo de nuevos dispositivos que empleen esta tecnología con la idea de potenciar la ampliación de sus campos de aplicación.

A largo plazo, un sistema de energía basado en hidrógeno tendría que utilizar fuentes de energía primaria renovables para alcanzar las metas como sistema de energía sostenible. De esta idea surgen las biorrefinerías, donde a partir de la biomasa se producen energía, combustible y otros productos, los cuales pueden ser utilizados para la producción de hidrógeno mediante los procesos mencionados anteriormente. Alcanzar esta situación requerirá un

## **CAPÍTULO 2:**

### **INTRODUCCIÓN**

coste significativo y, además, mejoras de funcionamiento de las tecnologías de producción, conversión, almacenamiento, transporte, distribución y uso final <sup>9</sup>.

Actualmente los esfuerzos de investigación se centran en el desarrollo de tecnologías de producción de hidrógeno que den lugar a emisiones de gases responsables del efecto invernadero igual a cero. La investigación a corto plazo se centra en la producción distribuida a partir del reformado con vapor de combustibles líquidos renovables y la electrólisis del agua a pequeña escala. Otras formas de producción, tales como tecnologías termoquímicas y fotolíticas, por ejemplo, requieren investigación y desarrollo a más largo plazo <sup>38</sup>.

El reformado de los diferentes compuestos oxigenados procedentes de las biorrefinerías podría suponer la producción de hidrógeno de un modo económicamente viable y sostenible utilizando energía proveniente de fuentes renovables y materias primas procedentes de la biomasa.

### **2.3 LAS BIORREFINERÍAS**

Las biorrefinerías se engloban dentro de la industria del refino y funcionan de manera similar a las refinerías convencionales, pero no procesan petróleo, sino biomasa. Las biorrefinerías son instalaciones que integran diferentes procesos de conversión de biomasa para la producción de biocombustibles, energía y compuestos químicos que puedan ser aprovechados como materia prima en otras industrias. Estas instalaciones se presentan como opción viable para un desarrollo más sostenible mediante el uso de materias primas renovables, ayudando así a mitigar los problemas medioambientales y la ilimitada demanda de combustibles fósiles <sup>33,39</sup>.

El objetivo de una biorrefinerías es optimizar el uso de los recursos de la biomasa y minimizar los residuos, así como maximizar los beneficios y la rentabilidad de la misma. Actualmente, la conversión de la biomasa en energía se realiza en instalaciones separadas, que obtienen una escasa cantidad de productos y en las que no se explota todo el potencial económico de la biomasa. Por este motivo se están implantando las refinerías integradas, las cuales han sido optimizadas mediante el desarrollo de las tecnologías de conversión. De esta forma se logra que las biorrefinerías produzcan un amplio rango de productos, una explotación eficiente de la energía y una eficiente logística tanto de la cadena de suministro como de los productos obtenidos.



Las biorrefinerías abarcan una gran variedad de instalaciones y procesos de conversión debido al gran número de procesos que pueden ser empleados para tratar la diferente biomasa. La biomasa utilizada como recurso energético se puede clasificar en:

- Azúcar y almidón: los cultivos de azúcar almacenan gran cantidad de sacarosa, la cual es fácilmente extraíble desde la planta para su posterior fermentación a bioetanol u otros bioproductos químicos. Los cultivos de almidón deben ser hidrolizados enzimáticamente para extraer el azúcar, la cual puede ser después fermentada y procesada para obtener bioetanol, además del almidón también se puede extraer como subproducto alimento para animales rico en proteínas<sup>40</sup>.
- Aceites vegetales: son principalmente usados para la producción de biodiesel mediante transesterificación. Existen dos categorías: el aceite vegetal puro, cuya producción está limitada por la capacidad de la agricultura del país, y los residuos de aceites vegetales, los cuales necesitan un refinamiento para poder llegar a utilizarse como biodiesel<sup>41</sup>.
- Biomasa lignocelulósica: son plantas no comestibles compuestas principalmente por celulosa, hemicelulosa y lignina. Una ventaja de esta materia prima es que deriva de muchas fuentes diferentes, como pueden ser cultivos energéticos y residuos forestales, agrarios y municipales. Sin embargo, su procesamiento es más complicado, debido que los enlaces de la lignina y la hemicelulosa no permiten romper con facilidad los enlaces de la celulosa, lo que hace que este proceso necesite una alta energía para llevarse a cabo<sup>40</sup>.
- Aceite de jatropha: proviene de la zona centro-sur de América y contiene entre 27-40% de aceite no comestible, el cual puede ser convertido en biodiesel mediante transesterificación<sup>42,43</sup>.
- Micro-algas: son un amplio y diverso grupo de organismos unicelulares que están teniendo un gran atractivo en los últimos años debido a que almacenan lípidos en forma de triglicéridos, los cuales pueden ser utilizados para producir biodiesel mediante transesterificación de los mismos<sup>44-46</sup>.

Dependiendo de la materia prima y del producto deseado, las biorrefinerías emplean una amplia variedad de tecnologías de transformación de la biomasa. Los procesos más comunes son la fermentación, la gasificación

## CAPÍTULO 2:

### INTRODUCCIÓN

y la transesterificación. A continuación, se enumeran los diferentes procesos que se pueden llevar a cabo en una biorrefinería:

- Fermentación de azúcar o almidón: en este proceso se obtiene bioetanol a partir de la fermentación de los azúcares. La materia prima necesita un pretratamiento para extraer la disolución de azúcares<sup>47</sup>.
- Fermentación de biomasa lignocelulósica: la celulosa y la hemicelulosa son hidrolizadas para extraer los azúcares y su posterior fermentación para producir bioetanol. Mientras que la lignina es utilizada como combustible para generar energía<sup>48,49</sup>.
- Transesterificación de triglicéridos: la transesterificación de aceite de plantas o algas es un proceso estandarizado mediante el cual los triglicéridos reaccionan con metanol, en presencia de un catalizador, para producir ésteres metílicos de ácidos grasos (FAME) y glicerol<sup>50</sup>.
- Gasificación de biomasa: es una descomposición térmica en presencia de una cantidad limitada de O<sub>2</sub>, que permite la conversión de compuestos carbonosos en gas de síntesis (H<sub>2</sub> y CO)<sup>51</sup>.
- Pirólisis: es una descomposición térmica de la biomasa en bioaceite, que contiene hidrocarburos y un contenido en oxígeno de 38-40%, el cual puede ser procesado por diferentes vías para obtener hidrógeno u otros productos<sup>51</sup>.
- Síntesis Fischer-Tropsch: es la conversión del gas de síntesis en hidrocarburos líquidos desde C1 a C50, que se pueden emplear como combustibles sintéticos<sup>51</sup>.
- Hidrogenación: consiste en un hidrot ratamiento del bioaceite para producir biocombustibles sintéticos<sup>52,53</sup>.
- Digestión anaerobia: consiste en una fermentación anaerobia de los residuos biodegradables o cultivos energéticos para producir un combustible gaseoso llamado biogás<sup>54</sup>.

Por tanto, dependiendo de la tecnología utilizada para procesar las diferentes materias primas se pueden obtener una gran variedad de productos. Aunque son muchos los productos que se obtienen en una biorrefinería, en términos generales se pueden agrupar en tres categorías: los productos de primera generación, que son producidos a partir de biomasa comestibles, los productos de segunda generación, que utilizan biomasa de

cultivos no comestibles, y los productos de tercera generación, que incluyen las algas o microalgas. Debido a la importancia medioambiental de los biocombustibles y su posible uso alternativo para la producción de hidrógeno, a continuación, se describen los biocombustibles líquidos más destacados producidos en una biorrefinería:

- Bioetanol

El bioetanol es un alcohol que se produce por la fermentación de los azúcares contenidos en la biomasa. En el proceso de la fermentación se obtiene el alcohol hidratado, con un 5% de agua aproximadamente que tras ser deshidratado se puede utilizar como combustible <sup>55-57</sup>.

El bioetanol se usa principalmente como carburante puro o en mezclas con gasolina o gasóleo. El bioetanol mezclado con la gasolina produce un biocombustible de alto poder energético con características muy similares a la gasolina, pero con la ventaja de que conlleva una importante reducción de las emisiones contaminantes en los motores tradicionales de combustión. En Europa se mezcla desde el 5-20% de bioetanol con gasolina, de esta manera no es necesario realizar ninguna variación al componente del motor.

Las ventajas medioambientales y económicas de este combustible renovable son evidentes, puesto que reduce la dependencia de los combustibles fósiles, mejora la combustión del motor, es fácil de producir y almacenar y disminuye la emisión de gases de efecto invernadero a la atmósfera. Sin embargo, algunos estudios cuestionan estas ventajas, ya que los costes de producción del bioetanol son más elevados que para el caso de los combustibles convencionales, y además ofrece un balance energético negativo, debido a la etapa de purificación principalmente. Así mismo, la ausencia de una red amplia de distribución y estaciones de servicio frenan su desarrollo.

Una de las desventajas, ya mencionada anteriormente, que conlleva la producción de bioetanol es que, para usar etanol como combustible, es necesario deshidratarlo. La destilación del bioetanol presenta un coste energético considerable, ya que para obtener bioetanol con una concentración del 95% se debe someter a varios procesos de rectificación. Además, para mezclarlo con la gasolina, se requiere bioetanol con una concentración del 99,5%. El resultado del proceso de producción de bioetanol es que aproximadamente un 40% del coste energético de la producción viene representado por el proceso de purificación.

## CAPÍTULO 2:

### INTRODUCCIÓN

Por tanto, una alternativa a esta desventaja sería la utilización de la mezcla bioetanol-agua para producir hidrógeno mediante el reformado con vapor, evitando así la necesidad de la etapa de purificación y abaratando por tanto los costes del proceso de producción de bioetanol, además de darle un nuevo valor añadido a este producto.

- Biodiesel

El biodiésel es un combustible biodegradable y no contaminante resultado de la transesterificación de los triglicéridos contenidos en el aceite de la biomasa con un alcohol (metanol o etanol) dando como subproducto glicerina, como se observa en la Figura 2.6.

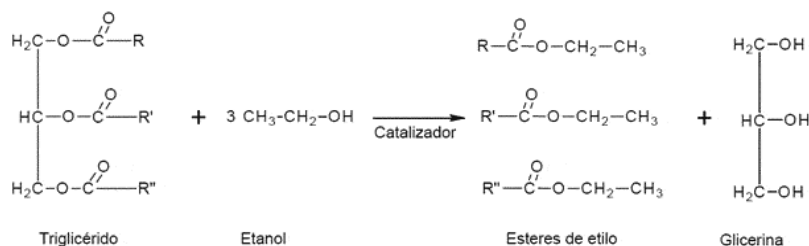


Figura 2.6: Reacción de transesterificación <sup>58</sup>.

El biodiésel tiene las mismas propiedades del combustible diésel empleado en motores diésel y, además no es necesario efectuar modificación alguna en los motores para poder utilizar este combustible. Aunque podría utilizarse como biocombustible puro, normalmente el biodiésel se mezcla con combustible diésel convencional, constituyendo un 20% de la mezcla<sup>59</sup>. Otra ventaja del uso de biodiesel es su capacidad para extender el periodo de vida útil de los motores, su elevado poder lubricante reduce la fricción y desgaste del motor, disminuyendo los gastos de mantenimiento.

La producción de biodiesel lleva asociada la generación de grandes cantidades de glicerina, aproximadamente 10 kg de glicerina cruda por cada 100 kg de biodiesel producido. Por ello, el incremento exponencial de las instalaciones para la fabricación de biodiesel ha hecho que en los últimos años la oferta de glicerina sea casi el doble que la demanda. Por tanto, lo que inicialmente se planteaba como subproducto con grandes salidas comerciales, al final ha conseguido saturar los mercados, convirtiéndose en un subproducto de proceso generado en grandes cantidades que en muchos casos es molesto, poco rentable, e incluso en ocasiones debe tener un final propio de un residuo.

Sin embargo, el mercado está encontrando salidas para este producto, presentando así un interesante valor añadido, con cada vez más demanda. La glicerina está convirtiéndose en un producto idóneo para la generación de nuevos compuestos e incluso nuevas soluciones energéticas. Como una alternativa rentable, están surgiendo en los últimos años los procesos termoquímicos utilizados para producir combustibles que pueden utilizarse en la generación energética. En concreto el reformado con vapor de la glicerina parece ser una alternativa bastante viable para su valorización energética, lo que generaría aproximadamente, por cada tonelada de glicerol tratado, unos 500 m<sup>3</sup> de hidrógeno <sup>60,61</sup>.

- Bioaceites

Los bioaceites son líquidos de color marrón oscuro, corrosivos y con olor a humo, procedentes de la pirólisis de la biomasa. La composición química de los bioaceites es muy compleja, ya que están constituidos por una mezcla compleja de compuestos orgánicos oxigenados, tales como ácidos, alcoholes, aldehídos, ésteres, cetonas y aromáticos <sup>62-64</sup>. Los bioaceites presentan un poder calorífico de 17MJ/Kg aproximadamente, que es solo del 40 al 45% del que exhiben los hidrocarburos, lo cual se debe alto contenido de oxígeno y a la alta presencia de agua, que adicionalmente le confiere una baja densidad. Además, presentan numerosos inconvenientes para su uso directo como combustibles, debido a su elevada acidez, alta viscosidad y baja estabilidad química <sup>65</sup>. En consecuencia, el reto tecnológico es desarrollar rutas eficientes para refinar los bioaceites y mejorar así sus propiedades como biocombustibles.

El proceso de pirólisis rápida es una de las opciones más interesantes para la producción de bioaceites a partir de biomasa. Este proceso implica un rápido calentamiento de la biomasa a altas temperaturas y en ausencia de oxígeno, del cual se obtienen tres fases de productos: una fase sólida (biochar) con alto contenido en carbón, una fase gaseosa, formada por CO, H<sub>2</sub>, CH<sub>4</sub>, CO<sub>2</sub> y pequeñas cantidades de hidrocarburos ligeros, y una fase líquida (bioaceite), formada por compuestos orgánicos polares (75 - 80 %p/p) y agua (20 a 25 %p/p) <sup>65,66</sup>.

La fracción líquida de los productos de la pirólisis, está formada por dos fases:

Fase acuosa: fracción ligera, rica en compuestos de bajo peso molecular y punto de ebullición. La fracción tiene una baja relación C/H y los compuestos

## CAPÍTULO 2:

### INTRODUCCIÓN

que la componen son compuestos orgánicos solubles en agua (ácidos, alcoholes, aldehídos, cetonas).

Fase orgánica: fracción pesada, rica en compuestos de mayor peso molecular y punto de ebullición. La fracción tiene una elevada relación C/H. Debido a que esta fase no contiene agua pueden utilizarse directamente como combustible.

La fase acuosa no puede ser utilizada directamente como combustibles ya que tiene una composición química compleja, con un alto contenido en oxígeno, por tanto, debe ser sometida a tratamientos catalíticos para eliminar el oxígeno sobrante y adecuar sus propiedades a las de los hidrocarburos líquidos<sup>65</sup>. En consecuencia, debido a estas dificultades, la fase acuosa del bioaceite es una materia prima prometedora para la producción de otros biocombustibles. La mayoría de las investigaciones se están centrando en procesos de hidrotratamiento, destacando así el reformado con vapor, para la producción de hidrógeno <sup>67</sup>.

## 2.4 REFORMADO CATALÍTICO CON VAPOR DE AGUA

El reformado de compuestos oxigenados con vapor de agua es el proceso mediante el cual los hidrocarburos oxigenados se convierten en hidrógeno y monóxido de carbono por reacción con vapor de agua sobre la superficie de un catalizador.

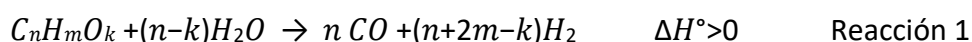
En la mayoría de los casos, el reformado de hidrocarburos con vapor de agua ha sido utilizado para la obtención de gas de síntesis ( $H_2+CO$ ), para su posterior uso en la producción de metanol o de amoníaco, aunque actualmente también se está utilizando para la obtención de hidrógeno.

En este apartado se abordará el reformado con vapor de compuestos oxigenados, así como los catalizadores utilizados en el proceso.

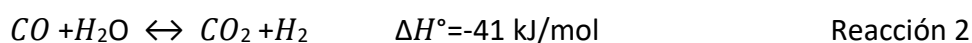
### 2.4.1 Reformado con vapor de agua de compuestos oxigenados

El reformado catalítico con vapor es un proceso donde los hidrocarburos oxigenados reaccionan con vapor de agua, en presencia de un catalizador, para obtener hidrógeno. El proceso presenta un mecanismo de reacción complejo en el que transcurren diversas reacciones, como la reacción de desplazamiento de agua (WGS), metanación, descomposición, etc., que se detallan a continuación <sup>68</sup>:

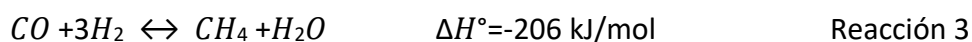
- Reformado con vapor



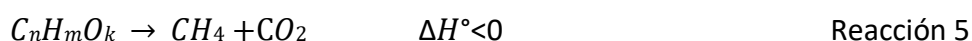
- Desplazamiento de agua (Water Gas Shift, WGS)



- Metanación y/o reformado de metano



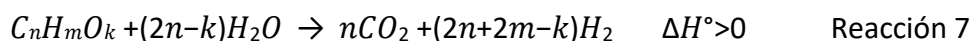
- Descomposición térmica



- Reacción de Boudouard



La reacción global que tiene lugar en el proceso de reformado es la siguiente:



La reacción de reformado es un proceso fuertemente endotérmico, por lo que el proceso se lleva a cabo a elevadas temperaturas para favorecer la reacción global<sup>69</sup>. La reacción 1 es irreversible (excepto para el caso del metano), y la distribución de productos viene dada por los equilibrios termodinámicos de la reacción de metanación y a la transformación de CO en presencia de agua, conocida esta última como reacción de desplazamiento de agua (WGS). Además, durante el reformado con vapor se producen reacciones secundarias no deseadas que disminuyen la producción de hidrógeno y, además, pueden ser precursoras de la formación de coque. El empleo de diferentes condiciones de reacción y catalizadores de reformado pueden ayudar a disminuir el número de reacciones secundarias favoreciendo así, la selectividad de la reacción a hidrógeno. Por tanto, la concentración final de los productos de reacción (CO, H<sub>2</sub>, CO<sub>2</sub>, y CH<sub>4</sub>) dependerá de los valores de las constantes de equilibrio de las reacciones implicadas en el reformado, así como de las transformaciones de éstos productos de acuerdo con las reacciones de metanación y de desplazamiento de agua.

La metanación es una de las reacciones no deseadas en el proceso de reformado, ya que implica la formación de CH<sub>4</sub> y, por tanto, una menor

## CAPÍTULO 2:

### INTRODUCCIÓN

formación de hidrógeno. La metanación se puede inhibir mediante el uso de un exceso de vapor de agua, ya que el agua desplaza el equilibrio de la reacción de metanación hacia la formación de hidrógeno. Otra forma de inhibir el exceso la metanación es modificando las características del catalizador, es decir utilizando fases activas o aditivos que no favorezcan la formación de metano, como puede ser el renio <sup>70</sup>.

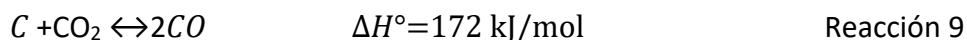
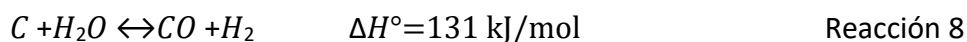
La formación de CO e H<sub>2</sub> a partir de metano, al ser un proceso endotérmico, se favorece a altas temperaturas, mientras que la formación de CH<sub>4</sub>, que es un proceso exotérmico, está favorecido a bajas temperaturas. Esto implica que, en el proceso de reformado, a medida que se produce la conversión del hidrocarburo, el metano comienza a formarse; pero conforme aumenta la temperatura se ve favorecido el reformado de metano con vapor, disminuyendo así la cantidad de CH<sub>4</sub> <sup>71</sup>.

El CO es un producto intermedio y uno de los mayoritarios en el proceso de reformado. Una baja temperatura de reacción resulta una baja eficiencia del reformado y como consecuencia favorece la descomposición de los compuestos orgánicos produciendo una gran cantidad de CO. La transformación de CO en presencia de agua se produce de acuerdo con la reacción de desplazamiento de agua, que es un proceso exotérmico. Esta reacción se puede usar para incrementar la relación H<sub>2</sub>/CO <sup>72</sup>. La reacción de WGS está favorecida a altas temperaturas, favoreciendo así la eliminación de CO y aumentando la producción de hidrógeno, ya que según el principio de Le Chatelier el equilibrio hacia los reactivos se ve favorecido al aumentar la temperatura <sup>73</sup>.

Otras reacciones que se dan durante el reformado de compuestos oxigenados son las reacciones de deshidratación, las cuales producen productos intermedios, como por ejemplo etileno, los cuales se transforman fácilmente en carbono que se deposita sobre la fase activa produciendo la desactivación del catalizador, reduciendo la eficacia de dicho catalizador para la producción de hidrógeno.

El reformado de compuestos oxigenados implica, como ya se ha mencionado, riesgos de formación de coque en la superficie del catalizador, lo cual causa la pérdida de área superficial activa. La deposición de coque es debida a la descomposición de los compuestos orgánicos. Sin embargo, bajo condiciones específicas, el vapor de agua y el CO<sub>2</sub> pueden contribuir a la eliminación de los depósitos de coque mediante las reacciones de gasificación del mismo:





### 2.4.2 Catalizadores para el reformado con vapor de agua

Tal y como se ha mencionado en apartados anteriores, la elección del catalizador tiene un papel fundamental en los procesos reformado con vapor catalítico de compuestos oxigenados. Los esfuerzos actuales de investigación están enfocados en el desarrollo de catalizadores para mejorar la actividad y estabilidad en un rango amplio de condiciones de operación, con alta selectividad de hidrógeno y baja selectividad de los productos indeseables de la reacción del reformado. Los inconvenientes más importantes encontrados en el diseño de estos catalizadores es la desactivación por la sinterización del metal y la formación de coque.

La naturaleza del catalizador puede conducir la reacción a través de un mecanismo u otro, favoreciendo unas reacciones u otras, de forma que se pueden obtener resultados distintos<sup>74</sup>. Los aspectos de mayor interés a tener en cuenta en los catalizadores son el tipo de fase activa, la dispersión del metal y el tamaño de partícula.

La dispersión del metal, el tamaño y la geometría de las partículas se pueden modificar mediante la elección de un soporte u otro, o bien mediante la adición de otros metales. Por otro lado, las aleaciones bimetálicas producen cambios en la reactividad y selectividad, modifican la dispersión de las especies metálicas activas, y también modifican su estructura electrónica influyendo sobre la fuerza de enlace entre las especies adsorbidas y la reactividad<sup>74</sup>. Por tanto, la naturaleza de la fase activa, del soporte y de los dopantes es muy importante a la hora de elegir un catalizador.

#### 2.4.2.1 Fase activa

Se han realizado numerosos estudios sobre el tipo de fases activas utilizadas en procesos de reformado de diferentes compuestos oxigenados con vapor de agua. En general, los metales de transición han demostrado un buen nivel de actividad y selectividad para el reformado con vapor de compuestos oxigenados.

Los metales del grupo VIII además de ser los más activos para el proceso estudiado, son también los más resistentes frente a la oxidación<sup>75</sup>. Así, si tenemos en cuenta tanto la actividad como la estabilidad del metal, las fases

## CAPÍTULO 2:

### INTRODUCCIÓN

activas más usadas para el proceso de reformado son Ni, Co o Rh, aunque también existen estudios de reformado con vapor usando otros metales, tales como Pt, Pd, Ir, Cu, Cr, Fe, Au, Ag, Sn, o bimetálicos tales como Pt-Ni, Pd-Ni, Ni-Co, Ni-Cu y Ni-Cr. A continuación, se incluyen algunos ejemplos de la utilización de estas fases activas en el reformado de diferentes compuestos oxigenados.

Entre los catalizadores basados en metales nobles, los de Rh, Pd y Pt han sido los más utilizados en el reformado de compuestos oxigenados, obteniéndose una elevada actividad y selectividad a hidrógeno. El catalizador Rh/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> es capaz de convertir el 100% del etanol con una elevada selectividad a hidrógeno (73,5%) a 600°C, para contenidos de tan sólo 1 %p/p de rodio <sup>76</sup>. Rioche y col. <sup>77</sup> consiguieron una selectividad a hidrógeno del 99% en el reformado de fenol utilizando catalizadores Pd/CeZrO<sub>2</sub> con un contenido en Pd del 3 %p/p. Hirai y col. <sup>78</sup> investigaron el reformado de glicerol usando el catalizador Ru/Y<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, obteniendo, a 600°C y S/C= 3,3, una completa conversión y un alto rendimiento a hidrógeno (90%). En el reformado de hidroxiacetona el catalizador Pt/C logra un rendimiento a hidrógeno del 66% y una conversión del 81% a 500°C <sup>79</sup>. No obstante, los inconvenientes que presentan los catalizadores basados en metales nobles son la desactivación por sinterización <sup>80</sup> y, sobre todo, su elevado coste, que hace que sea preferible el uso de otros metales.

Los catalizadores de Ni soportados son los más utilizados para el reformado con vapor de compuestos oxigenados, debido a su bajo coste, siendo el Ni de 100-150 veces más barato que los metales nobles <sup>81</sup>, y también gracias a su excelente actividad para la reacción de reformado. Los catalizadores basados en Ni favorecen la ruptura de los enlaces C-C y C-H, además, promueven las reacciones de hidrogenación y deshidrogenación, lo que les hace más activos y selectivos a la formación de hidrógeno. Los catalizadores de Ni pueden lograr conversiones completas en el reformado con vapor a temperaturas entre 300-800°C dependiendo del tipo de soporte, la relación S/C y la velocidad espacial. No obstante, presentan el problema de estos catalizadores es la elevada desactivación por deposición de residuos carbonosos, que lleva a la búsqueda de modificaciones en la formulación del catalizador y en la selección de las condiciones de operación para mejorar este aspecto <sup>82</sup>.

En el reformado con vapor, los catalizadores de Ni/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> convierten todo el etanol a 400°C y, por encima de los 500 °C, se puede obtener una

selectividad a hidrógeno del 91% con un contenido en Ni del 35 %p/p<sup>83</sup>. Adhikari estudió el reformado de glicerol con catalizadores de Ni/CeO<sub>2</sub>, obteniendo conversiones por encima del 99% y una selectividad a hidrógeno del 74,7% a 600°C y una relación molar agua/glicerol de 12<sup>84</sup>. Wang y col.<sup>85</sup> llevaron a cabo el reformado de hidroxiacetona, ácido acético y fenol usando catalizadores de Ni/nano-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> con un 15 %p/p de Ni a 700°C y con S/C=9,2, las conversiones alcanzada para fenol, ácido acético e hidroxiacetona fueron de 84,2, 98,2 y 98,7% respectivamente, y los correspondientes rendimientos a hidrógeno fueron de 69, 87 y 97,2%, estos catalizadores mostraron una elevada actividad catalítica y selectividad al hidrógeno en el reformado de estos compuestos. Para el reformado de furfural, Trane y col.<sup>86</sup> estudiaron catalizadores de Ni/CeO<sub>2</sub> y obtuvieron una conversión del 96% y un rendimiento a hidrógeno del 80% a 700°C y con S/C =5, cuando alimentaban el furfural y el agua de forma separada, para evitar problemas de solubilidad del furfural.

Los catalizadores basados en Co se han postulado como una buena alternativa para proporcionar una alta actividad catalítica, pero las propiedades de estos catalizadores de Co se ven muy afectados por los soportes. En el reformado con vapor con catalizadores basados en Co se ha estudiado sobre diferentes soportes, tales como de Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, MgO, SiO<sub>2</sub>, La<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, CeO<sub>2</sub>, ZrO<sub>2</sub> y SBA-15<sup>87-92</sup>, y se han obtenido una alta actividad catalítica y selectividad a H<sub>2</sub> y CO<sub>2</sub> elevada, así como altas conversiones de diferentes compuestos oxigenados. También se ha observado que los catalizadores basados en cobalto son más baratos y activo a bajas temperaturas. Una ventaja de llevar a cabo el reformado con vapor a temperaturas moderadas es que la reacción WGS se produce simultáneamente y por lo tanto disminuye la concentración de CO, aumentando así la producción de hidrógeno<sup>93-95</sup>. El problema más destacado de catalizadores de cobalto se encuentra en su desactivación por oxidación de la superficie de Co y por sinterización del metal<sup>96</sup>.

Se ha observado que los catalizadores de Co soportados sobre ZrO<sub>2</sub>, CeO<sub>2</sub>, Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, SiO<sub>2</sub> favorecen la actividad catalítica en el reformado de etanol, alcanzado conversiones del 100% y una selectividad a hidrógeno por encima del 65% operando entre 400°C y 600°C<sup>97-99</sup>. En el reformado con vapor de glicerol se alcanzó una conversión del 70% con rendimientos a hidrógeno entre 60-70% a 600°C utilizando catalizadores de Co/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub><sup>100</sup>. Un estudio llevado a cabo con catalizadores de Co soportados sobre Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> alcanzaron una conversión de ácido acético del 85% a 400°C y un rendimiento a hidrógeno

## CAPÍTULO 2:

### INTRODUCCIÓN

del 75% <sup>101</sup>. Xing y col. <sup>102</sup> llevaron a cabo el reformado con vapor, con catalizadores soportados de Co, de una mezcla compleja de compuestos oxigenados presentes en la fase acuosa del bioaceite, obteniendo una elevada actividad catalítica y rendimiento a hidrógeno a 500°C.

La fase activa Ni-Co ha sido ampliamente estudiada en el reformado con vapor, demostrando mejores resultados catalíticos que en el caso de catalizadores basados únicamente en Ni o Co, ya que el efecto sinérgico del Co con el Ni mejora la actividad catalítica y la selectividad a hidrógeno de estos catalizadores <sup>103</sup>. San-Jose-Alonso y col. estudiaron catalizadores basados en Ni-Co, que mostraron una actividad catalítica más alta y la mayor estabilidad en el reformado con vapor de glucosa <sup>104</sup>. Sedor y col. <sup>105</sup>, expusieron que la adición de Co aumentó la reducibilidad del catalizador e inhibió la aglomeración de partículas metálicas. Ishihara y col. indicaron que los catalizadores bimetálicos Ni-Co soportados sobre SiO<sub>2</sub> son bastante activos para la conversión de CO <sup>106</sup>. Shen y col. <sup>107</sup>, demostraron que la incorporación de Co disminuye el tamaño de partícula y aumenta la estabilidad, aumentando el área de la superficie y la actividad del catalizador. Zhang y col. <sup>108</sup> concluyeron que los catalizadores Ni-Co eran más activos y estables que otras combinaciones de Ni-metal debido a la alta dispersión y la fuerte interacción de metal-soporte. Varias investigaciones <sup>97,101,108-110</sup> han mostrado que los catalizadores con fase activa Ni-Co son capaces de reducir notablemente los depósitos de carbón durante la reacción de reformado. También han mostrado una mayor actividad y selectividad a hidrógeno y CO<sub>2</sub>, obteniendo valores de conversión y selectividad superiores al 90% para el ácido acético. Un estudio sobre el catalizador bimetálico Ni-Co soportado sobre SBA-15 <sup>111</sup>, mostró un aumento en la producción de hidrógeno y una disminución del contenido de CO y puso de manifiesto que la aleación Ni-Co favorece la distribución de sitios activos previniendo el crecimiento de los cristales. Se podría decir, por tanto, que la presencia de Co proporciona una mayor actividad catalítica, ya que, aumentan la producción de hidrógeno, y disminuyen la formación de CO, así como la deposición de coque sobre la superficie de catalizador, evitando su desactivación.

Los catalizadores basados en Cu pueden producir grandes cantidades de productos no deseados, debido a que no son efectivos en la ruptura de los enlaces C-C, pero, sin embargo, numerosos estudios han demostrado que cuando se combina con fases activas de Ni, la actividad del catalizador mejora significativamente aumentado, además, la selectividad a hidrógeno. Fierro y col. <sup>112</sup> encontraron que el catalizador de Ni-Cu/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> con un 0,6 %p/p de Cu

es más activo y selectivo hacia la producción de hidrógeno en el reformado con vapor de etanol que Ni/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, sin embargo, al aumentar el contenido de Cu a un 3,1 %p/p, la producción de hidrógeno disminuye considerablemente. Vizcaíno y col.<sup>55</sup> obtuvieron resultados similares declarando que el Ni es la fase responsable de la producción de hidrógeno en un grado mayor, y además, tanto la producción de CO como la deposición de coque fueron disminuidas con la adición de Cu. Bimbela y col.<sup>113</sup> probaron un co-precipitado de NiAlCu en el reformado con vapor de compuestos obtenidos mediante pirólisis de la biomasa (ácido acético, acetol y butanol) obteniendo mejores resultados catalíticos en el reformado con vapor con la presencia de Cu<sup>55,114</sup>. Otros artículos sobre el catalizador bimetalico Ni-Cu muestran que la adición de Cu al catalizador basado en Ni aumenta la producción de hidrógeno por su elevada actividad catalítica en el reformado con vapor y en la reacción de WGS, además de inhibir la deposición de coque sobre el catalizador<sup>115</sup>.

El efecto de catalizadores bimetalicos basados en Ni-Cr ha sido muy poco estudiado hasta el momento en el reformado de compuestos de oxigenados. García y col.<sup>116</sup> muestran que los resultados obtenidos con Ni-Cr/MgOLa<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> en cuanto a producción de H<sub>2</sub>, CO<sub>2</sub> y CO se refiere son mejores que los obtenidos con Ni/MgOLa<sub>2</sub>O<sub>3</sub>. El rendimiento a metano, benceno, CO y CO<sub>2</sub> disminuyó con la adición de Cr al catalizador. Por tanto, la adición de cromo supone una disminución de la desactivación por deposición de coque y producción de CO<sub>2</sub> dando lugar a mayor cantidad en la obtención de hidrógeno. Esto es debido a la capacidad del Cr de fijar el CO<sub>2</sub>, el cual reacciona con el coque depositado dando lugar a CO (Reacción 9).

#### **2.4.2.2 Dopantes**

Los elementos dopantes se añaden con el objeto de mejorar las características del catalizador, tales como actividad y estabilidad, y aumentar la resistencia del catalizador frente a los mecanismos de desactivación, proporcionándole una mayor resistencia frente a la sinterización y a la deposición de coque<sup>117</sup>.

Existen trabajos en la literatura en los que se ha estudiado el efecto beneficioso que produce la adición de elementos como metales alcalinos (Na, K), alcalino-térreos (Ca, Mg) y tierras raras (La, Ce). Y también la adición de otros metales de transición formando aleaciones bimetalicas en algunos casos y agrupaciones metálicas de un metal sobre otro, en otros casos M-M; M = Ag, Bi, Co, Cu, Mn, Ni, Pd, Ru, Sn, Ti, Au, Co. Se ha demostrado que la adición de estos elementos produce un efecto positivo sobre la actividad y la

## CAPÍTULO 2:

### INTRODUCCIÓN

estabilidad del catalizador, ya que han disminuido la sinterización del metal y la deposición de coque sobre la superficie catalítica, o bien aumentando la dispersión del metal.

La adición de elementos alcalino-térreos, como magnesio y calcio, a los catalizadores soportados contribuye a eliminar la formación de coque como consecuencia de la reducción de la acidez del soporte. Además, la incorporación de Mg y Ca favorecen la reducción del tamaño de partícula, lo que aumenta la dispersión de la fase activa y, por tanto, la interacción entre el metal y el soporte. Por otro lado, también se ha publicado que la adición de estos elementos favorece el reformado de metano y disminuye la formación de etileno, el cual es un precursor de la formación de coque <sup>118-122</sup>.

Se ha observado que la adición de  $\text{La}_2\text{O}_3$  impide la sinterización de metales, ya que incrementa la dispersión del metal, y, además, disminuye la deposición de coque, debido a las especies oxicarbonatadas como  $\text{La}_2\text{O}_2\text{CO}_3$  pueden reaccionar con los depósitos de carbón liberando CO y la regeneración de  $\text{La}_2\text{O}_3$  <sup>123</sup>. Además, la adición de  $\text{La}_2\text{O}_3$  a los catalizadores ha mostrado alta actividad y selectividad a hidrógeno en el reformado de algunos compuestos oxigenados <sup>87,124</sup>.

El óxido de zirconio,  $\text{ZrO}_2$ , tiene una gran actividad en la ruptura de enlaces C-H y de grupos metilos, mejorando así los resultados catalíticos del reformado con vapor. La presencia de óxido de zirconio en catalizadores soportados confiere al catalizador una mayor estabilidad, como consecuencia de una mayor interacción de la fase activa con el soporte, debido a su alta área superficial <sup>125-128</sup>. Además, el  $\text{ZrO}_2$  ha mostrado la capacidad de inhibir la sinterización de metal a altas temperaturas <sup>127-130</sup>. Sin embargo, el principal problema de este tipo de catalizadores es la desactivación, se ha observado que la principal razón es la deposición de coque en los centros activos del metal, principalmente en forma de fibras de carbono.

El óxido de cerio,  $\text{CeO}_2$ , se utiliza como promotor debido a sus propiedades redox, ya que posee una alta movilidad de oxígeno que puede reducir los depósitos de carbono en las reacciones de reformado con vapor, ya que activa el  $\text{H}_2\text{O}$  y forma  $\text{OH}^*$  y  $\text{O}^*$ , los cuales pueden difundir por el metal y reaccionar con el carbón <sup>131,132</sup>. La adición de  $\text{CeO}_2$  muestra en efecto positivo tanto en la selectividad a hidrógeno como en la conversión, además de inhibir la formación de  $\text{CH}_4$  <sup>91,124,133</sup>.

### 2.4.2.3 Soportes

Además de las especies metálicas, en general, la selección del soporte es importante para el desarrollo de catalizadores metálicos soportados adecuados para las reacciones de reformado. Algunas investigaciones han sugerido que el soporte juega un papel importante en la actividad del catalizador y en la reducción de la sinterización y la deposición de coque. En este sentido, los materiales porosos han sido muy utilizados como soportes en numerosas aplicaciones debido a su elevada área superficial, ordenamiento estructural y estrecha distribución de tamaño de poro. Respecto a este último parámetro, la International Union of Pure and Applied Chemistry (IUPAC) clasifica estos materiales en tres grupos:

- Microporosos (3-20 Å)
- Mesoporosos (20-500 Å)
- Macroporosos (>500 Å)

De acuerdo con la bibliografía, se ha probado una amplia variedad de óxidos, como son  $\text{Al}_2\text{O}_3$ ,  $\text{MgO}$ ,  $\text{SiO}_2$ ,  $\text{La}_2\text{O}_3$ ,  $\text{CeO}_2$ ,  $\text{TiO}_2$ ,  $\text{ZrO}_2$ ,  $\text{V}_2\text{O}_5$ ,  $\text{Nb}_2\text{O}_5$ ,  $\text{Ta}_2\text{O}_5$ ,  $\text{WO}_3$ ,  $\text{MnO}_2$ ,  $\text{SiO}_2$ ,  $\text{SnO}_2$ ,  $\text{ZnO}$ ,  $\text{ZrO}_2$ ,  $\text{Fe}_2\text{O}_3$ ,<sup>134,135</sup>. No obstante, por su mayor disponibilidad y bajo coste, los soportes más comúnmente utilizados son la sílice y la alúmina. El soporte más usado para los catalizadores de reformado es la  $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$  debido a su alta estabilidad química y a su elevada superficie específica. Sin embargo, los catalizadores soportados en  $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$  se desactivan rápidamente por deposición de coque, además sinterizan y pierden resistencia mecánica a temperaturas superiores a 773 K<sup>136</sup>. Los materiales mesoporosos (ej. MCM-41, SBA-15) han mostrado un gran interés en muchas diferentes áreas de la química y la ciencia de los materiales, incluyendo la catálisis<sup>80,137-139</sup>, debido a sus excelentes propiedades texturales. En particular, la SBA-15 es uno de los materiales más investigados, ya que ha demostrado unas excelentes características como soporte en el reformado de compuestos oxigenados con vapor<sup>120,121,140</sup>.

Algunos estudios han concluido que el soporte SBA-15 permite una mejor dispersión la fase metálica, ya que las partículas metálicas pueden difundir a través de los canales de la estructura mesoporosa, lo cual permite una mayor interacción entre la fase activa y el soporte, evitando así la sinterización del metal<sup>120,121,140-142</sup>. He y col.<sup>143</sup> publicaron un estudio de reformado con vapor de etanol usando catalizadores de Ni modificados con Au soportados sobre SBA-15, los cuales mostraron una elevada actividad catalítica y una baja desactivación por deposición de coque. Los resultados publicados por

## CAPÍTULO 2:

### INTRODUCCIÓN

Vizcaíno y col., comparan la actividad del material SBA-15 con otros materiales silíceos mesoestructurados utilizados como soportes de catalizadores de Cu-Ni para el reformado con vapor de etanol <sup>140</sup>, en este estudio se observa como la estructura uniforme del material SBA-15 produce un menor tamaño en las partículas metálicas y una mayor dispersión de las mismas, mejorando la actividad catalítica y rendimiento a hidrógeno de la fase activa.

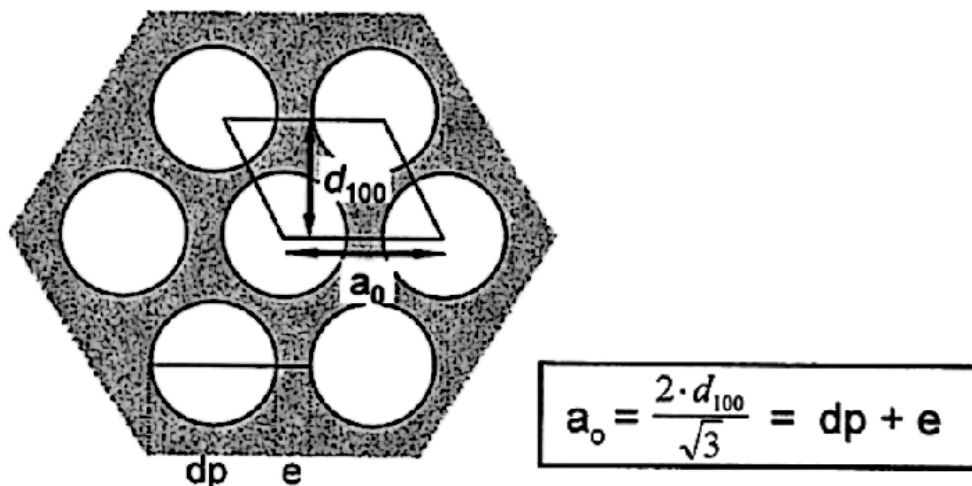


Figura 2.7: Estructura hexagonal de la red de SBA-15.

El material mesoestructurado SBA-15 se caracteriza por presentar una estructura mesoporosa de simetría hexagonal ordenada y bidimensional, un tamaño de poro uniforme y una superficie específica elevada, como se observa en la Figura 2.7 <sup>120,121,140</sup>. Debido a las interacciones que se establecen durante el proceso de síntesis entre micelas contiguas, las paredes silíceas son más gruesas que las de otros materiales similares, por tanto, más estable térmica e hidrotérmicamente que otros soportes.

La síntesis de este material, descrita por primera vez en 1998 por Zhao y col. <sup>144,145</sup>, suele llevarse a cabo en medio ácido, a baja temperatura (35-80 °C), utilizando surfactantes no iónicos formados por copolímeros bloque de polióxido de etileno (PEO) y polióxido de propileno (PPO). Las moléculas de surfactante forman micelas en las que la parte hidrófila es el polióxido de etileno y la hidrófoba el polióxido de propileno. Así, las unidades de óxido de etileno interactúan fácilmente con las especies silíceas catiónicas dando lugar a mesofases hexagonales planas altamente ordenadas conformadas por el sistema copolímeros bloque-sílice. Variando las longitudes de las cadenas



de los distintos bloques del copolímeros, así como mediante la incorporación de moléculas orgánicas, se puede variar el tamaño de los mesoporos en un rango desde 30-300Å (Figura 2.9). El volumen de poros puede oscilar desde 0,8 hasta 2,5 cm<sup>3</sup>/g y el área superficial suele tener valores comprendidos entre 600 y 900 m<sup>2</sup>/g. En la Figura 2.8, se puede ver un esquema de cómo se crea la estructura del material SBA-15 <sup>144</sup>.

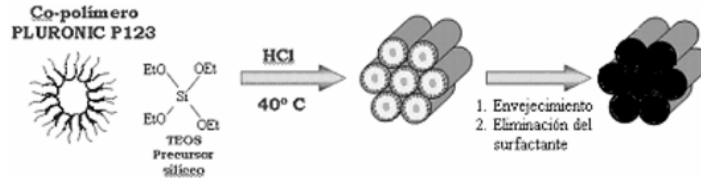


Figura 2.8: Esquema de las etapas de formación de la estructura del material SBA-15.

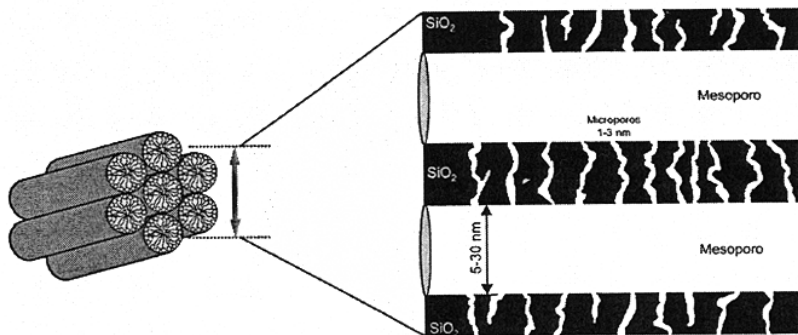


Figura 2.9: Esquema de microporos y mesoporos en la estructura del material SBA-15.

### 2.4.3 Desactivación de catalizadores

Normalmente, en el proceso de reformado con vapor de agua de compuestos oxigenados para la producción de hidrógeno se observa como inconveniente, la desactivación del catalizador por depósitos de coque, por la presencia de compuestos derivados del carbono, y la sinterización que tiene lugar a temperaturas elevadas, que tienen como consecuencia la pérdida de área superficial activa tales como la sinterización <sup>146</sup>.

Además de las condiciones de operación, estos mecanismos de desactivación también van a depender de las características del catalizador. El soporte y los promotores añadidos a la fase activa del catalizador tienen un papel importante en la desactivación del catalizador, como ya se ha visto

## CAPÍTULO 2:

### INTRODUCCIÓN

antes en el caso de los metales alcalinotérreos <sup>147</sup>. Los elementos tales como cerio, zirconio y lantano también aumentan la resistencia a la formación de coque <sup>148</sup>. Por tanto, es importante añadir otros metales a la fase activa del catalizado para aumentar la resistencia a la formación de coque.

Debido a las temperaturas de reacción tan elevadas en los procesos de reformado de compuestos oxigenados con vapor de agua para la obtención de hidrógeno, la desactivación del catalizador por formación de coque no se puede evitar. Por tanto, es necesario conocer los diferentes mecanismos de formación de coque y para poder así minimizar la desactivación del catalizador durante el proceso <sup>149</sup>.

Los depósitos de carbono se pueden formar por diferentes vías, obteniéndose carbones con diferente morfología. La morfología y reactividad de los depósitos de carbón formados dependerán del reactivo utilizado para la producción de hidrógeno, ya que dará lugar a diferentes vías de formación de coque <sup>150</sup>.

Una de las vías para la formación de coque es la reacción de Boudouart (Reacción 6), que es un proceso exotérmico favorecido a temperaturas inferiores a 700°C y da lugar a la formación de varios tipos de coque, dependiendo de la temperatura <sup>151</sup>. Otras vías de formación de carbón pueden darse por las reacciones entre CO, CO<sub>2</sub>, CH<sub>4</sub> e H<sub>2</sub>. En este caso, como estos compuestos son productos de reacción, la formación de carbón puede evitarse aumentando la relación S/C.

Las diferencias de estructura del carbón se asocian con el catalizador usado y con el reactivo alimentado<sup>152</sup>. Los tipos de depósitos de carbón más comunes son <sup>146</sup>:

- Fibras de carbono, formado a temperaturas superiores a 450°C. Es un tipo de carbón filamentosos, que se forma por la difusión del carbón en la partícula metálica, pero generalmente produce una menor desactivación a diferencia del carbón formado en procesos de craqueo.

- Carbón polimérico, formado por polimerización a temperaturas menores de 500°C. Este carbón se forma por reacción del compuesto oxigenado adsorbido sobre la fase metálica, formando una cápsula que envuelve los centros activos. Este fenómeno se observa en la descomposición térmica de compuestos oxigenados y en el reformado con agua en condiciones de baja temperatura <sup>153</sup>.

- Carbón pirolítico, se forma por el craqueo de los compuestos oxigenados a temperaturas superiores a 600°C. Por tanto, las diferencias de estructura del carbón son debidas al tipo del catalizador usado y al reactivo alimentado <sup>152</sup>. En condiciones de alta temperatura se produce el craqueo de los compuestos dando lugar a compuestos carbonosos que condensan sobre la superficie del catalizador.

Otro mecanismo importante de desactivación que sufren los catalizadores usados en el proceso de reformado con vapor es la sinterización. La sinterización térmica, da lugar a la pérdida de actividad catalítica como consecuencia de la pérdida de área específica producida por la elevada temperatura del proceso <sup>154,155</sup>. En los catalizadores tipo metal-soporte, la sinterización produce una pérdida de la actividad con el tiempo de reacción debida a la sinterización del metal o del soporte. La sinterización del metal conlleva una disminución del área superficial, del volumen de poro y un aumento del tamaño de los cristales de la fase activa <sup>156</sup>. El crecimiento de las partículas metálicas como consecuencia de la sinterización influye en la resistencia del catalizador a la deposición de coque y, además, la actividad del catalizador también depende de la superficie activa del metal.

El mecanismo de sinterización está influenciado por la temperatura de operación, la composición y estructura del catalizador y la morfología del soporte. Por tanto, un aumento en la temperatura da lugar a una velocidad de sinterización mayor y la presencia de vapor de agua también acelera el proceso de sinterización. La estructura porosa del soporte determina el tamaño de los cristales de la fase activa, por tanto, también influirá en la sinterización del metal, ya que la sinterización también es más rápida cuando el tamaño de las partículas metálicas es menor. Además, la adición de elementos dopantes inhibe el crecimiento de las partículas de catalizador formando cristales más pequeños y más activos, de forma que los promotores inhiben la sinterización y aumenten la estabilidad térmica del catalizador. Fornasari y col.<sup>157</sup> han estudiado como la adición de Cr<sup>3+</sup>, empleando cantidades entre el 5-10 %p/p, mejoran la resistencia de los catalizadores de Ni/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> frente a la sinterización.



## CAPÍTULO 3

# **OBJETIVOS Y ALCANCE**



En los apartados anteriores de la presente investigación se ha destacado el reto medioambiental que supone el desarrollo de sistemas energéticos sostenibles basados en hidrógeno y se han mencionado distintas alternativas para su producción, haciendo hincapié en el reformado con vapor de compuestos oxigenados. Asimismo, se ha puesto de manifiesto el gran interés que presentan diferentes compuestos oxigenados como materia prima renovable debido a su elevada densidad energética y facilidad de procesado.

En este contexto, desde hace varios años, en el Grupo de Ingeniería Química y Ambiental de la Universidad Rey Juan Carlos, se han venido desarrollando numerosos trabajos de investigación con el objeto de desarrollar catalizadores que permitan obtener elevados rendimientos de producción de hidrógeno a partir del reformado con vapor de compuestos oxigenados, minimizando la generación de productos secundarios.

Por tanto, el proceso a desarrollar a lo largo de la presente Tesis Doctoral se centra en el diseño de nuevos catalizadores basados en el material mesoestructurado SBA-15 con fases activas de Co, Ni, Ni-Co, Ni-Cu y Ni-Cr. Por ello, los objetivos planteados en la presente tesis es la síntesis y caracterización de catalizadores, con el fin de poder comparar la actividad catalítica que presentan distintos catalizadores en la reacción de reformado de compuestos oxigenados con vapor de agua. Se establecerán las relaciones entre las características catalíticas y las propiedades físico-químicas de los catalizadores, con el fin de lograr catalizadores con mayor actividad y estabilidad catalítica, que den lugar a mayores conversiones de compuestos oxigenados, mayores producciones de hidrógeno y menores cantidades de coque depositado.

Con estos objetivos se planteó un programa de investigación compuesto de las siguientes etapas:

- Preparación de catalizadores. Se llevará a cabo la síntesis de diferentes catalizadores heterogéneos basados en el material mesoestructurado SBA-15, sintetizado mediante el método hidrotérmico descrito por Zhao<sup>144</sup>. Con el objeto de mejorar las propiedades catalíticas, se incorporarán las diferentes fases activas mediante el método de impregnación a humedad incipiente. Por tanto, se estudiará la influencia sobre la actividad catalítica de la incorporación de diferentes metales como: cobalto, níquel, cromo, cobre, magnesio, calcio, cerio, zirconio y lantano.

- Caracterización de los catalizadores. La caracterización de los diferentes catalizadores preparados se llevará a cabo mediante una amplia variedad de

### **CAPÍTULO 3:**

#### **OBJETIVOS Y ALCANCE**

técnicas experimentales: adsorción-desorción de N<sub>2</sub> a 77K, espectroscopía de emisión atómica de plasma acoplado por inducción, difracción de rayos X, reducción térmica programada con hidrógeno, microscopía electrónica de transmisión, análisis termogravimétrico.

- Evaluación de la actividad de catalizadores basados en cobalto y níquel en el reformado con vapor de glicerol. La actividad de los catalizadores basado en cobalto se evaluará estudiando el efecto de la temperatura y velocidad espacial, con el fin de seleccionar las variables de operación óptimas. En este estudio también se evaluará la adición de promotores, tales como Ce, Zr y La, con el objetivo de mejorar las propiedades y la actividad catalíticas de catalizador basado en Co. La actividad de catalizadores basados en Ni se evaluará estudiando el efecto de la adición de elementos promotores, tales como Ca y Mg, con el objetivo de mejorar la actividad catalítica en términos de producción de hidrógeno y conversión de glicerol de los catalizadores con Ni como fase activa.

- Evaluación de la actividad de los catalizadores bimetálicos. Los catalizadores preparados se probarán en el reformado con vapor de glicerol y diferentes compuestos oxigenados derivados de la fase acuosa del bioaceite. La actividad catalítica de cada catalizador será valorada en términos de conversión de la materia prima, producción de hidrógeno y deposición de coque. Este estudio derivará en la selección del catalizador con mejores resultados en cuanto a producción de hidrógeno y formación de coque.

- Optimización del contenido metálico de Cr y de Ni en catalizadores soportados con objeto de seleccionar el porcentaje que conduce a los mejores resultados catalíticos. De este estudio resultará la selección del catalizador que presente las mejores propiedades catalíticas, escogiendo los porcentajes que más favorecen la producción de hidrógeno y la inhibición de la formación coque.

- Optimización de la velocidad espacial en el reformado de compuestos oxigenados. El catalizador Ni-Cr seleccionado se probará en el reformado con vapor de diferentes compuestos oxigenados derivados de la fase acuosa del bioaceite. Se estudiará la variación de lo velocidad espacial, con el objetivo de obtener una mayor producción de hidrógeno y una menor formación de coque.



CAPÍTULO 4  
**PROCEDIMIENTO  
EXPERIMENTAL**



## 4.1 PRODUCTOS QUÍMICOS UTILIZADOS

En el desarrollo de la presente investigación se han empleado los siguientes productos químicos:

### 4.1.1 Gases.

- Argón, envasado en botellas de acero a una presión de 200 bar y con una pureza superior al 99,998% (Praxair).
- Helio, envasado en botellas de acero a presión de 200 bar y con una pureza del 99,996% (Praxair).
- Hidrógeno, envasado en botellas de acero a una presión de 200 bar y con una pureza del 99,998% (Praxair).
- Nitrógeno, envasado en botellas de acero a una presión de 200 bar y con una pureza superior al 99,999% (Air Liquide).
- Mezcla Hidrógeno-Argón, envasada en botellas de acero con una concentración de hidrógeno del 10,03 %vol (Air Liquide).
- Mezcla de etileno (20%), etano (10%), monóxido de carbono (20%), dióxido de carbono (30%) y metano (20%), envasada en botella de acero B-10 (Air Liquide).
- Aire, envasado en botellas de acero a una presión de 200 bar (Praxair).

### 4.1.2 Líquidos.

- Acetaldehído,  $\text{CH}_3\text{CHO}$ , 99,5% (Sigma-Aldrich).
- Acetona,  $\text{CH}_3\text{COCH}_3$ , grado HPLC 99,9% (Sigma-Aldrich).
- Ácido clorhídrico, HCl, disolución acuosa al 35 %p/p (Scharlau).
- Agua desionizada,  $\text{H}_2\text{O}$ , Mili-Q (Conductividad  $18,2 \text{ M}\Omega \text{ cm}^{-1}$ ).
- Etanol,  $\text{C}_2\text{H}_5\text{OH}$ , grado HPLC 99,9% (Scharlau).
- Tetraetilortosilicato (TEOS),  $\text{C}_8\text{H}_{20}\text{O}_4\text{Si}$ , 98% (Sigma-Aldrich).
- Glicerol,  $\text{C}_3\text{H}_8\text{O}_3$ , 99,5% (Scharlau).
- Ácido acético,  $\text{CH}_3\text{COOH}$ , 99,7% (Sigma-Aldrich).
- Hidroxiacetona,  $\text{C}_3\text{H}_6\text{O}_2$ , 95% (ABCR).
- Furfural,  $\text{C}_5\text{H}_4\text{O}_2$ , 99% (Sigma-Aldrich).
- Propilenglicol,  $\text{C}_3\text{H}_8\text{O}_2$ , 99,5% (Scharlau).

## CAPÍTULO 4:

### PROCEDIMIENTO EXPERIMENTAL

- Etilenglicol,  $C_2H_6O_2$ , 99,8% (Sigma-Aldrich).
- Acroleína,  $C_3H_4O$ , 90% (Sigma-Aldrich).
- Metanol,  $CH_3OH$ , 99,8% (Sigma-Aldrich).
- 1, 4-Butanodiol,  $C_4H_{10}O_2$ , 99% (Sigma-Aldrich).
- Ácido fluorhídrico, HF, 99,9% (Scharlau).
- Ácido sulfúrico,  $H_2SO_4$ , 97% (Sigma-Aldrich).

#### 4.1.3 Sólidos.

- Pluronic P123,  $H(-OCH_2CH_2-)_{20}[-OHC(CH_3)-CH_2-]_{70}(-OCH_2CH_2-)_{20}OH$ , Poli(etilenglicol)-block-poli(propilenglicol)-block-poli(etilenglicol),  $M_n = 5800$  (Sigma-Aldrich).
- Nitrato de calcio (II) hexahidratado,  $Ca(NO_3)_2 \cdot 6H_2O$ , 99% (Aldrich).
- Nitrato de cerio (III) hexahidratado,  $Ce(NO_3)_3 \cdot 6H_2O$ , 99% (Aldrich).
- Nitrato de cobre (II) trihidratado,  $Cu(NO_3)_2 \cdot 3H_2O$ , 99% (Scharlau).
- Nitrato de magnesio (II) hexahidratado,  $Mg(NO_3)_2 \cdot 6H_2O$ , 99% (Aldrich).
- Nitrato de níquel (II) hexahidratado,  $Ni(NO_3)_2 \cdot 6H_2O$ , 97% (Sigma-Aldrich).
- Nitrato de lantano (III) tetrahidratado,  $La(NO_3)_3 \cdot 4H_2O$ , 99% (Aldrich).
- Nitrato de cobalto (II) hexahidratado,  $Co(NO_3)_2 \cdot 6H_2O$ , 98% (Fluka).
- Nitrato de cromo (II) nonahidratado,  $Cr(NO_3)_2 \cdot 9H_2O$ , 99% (Scharlau).
- Nitrato de zirconio (II) hexahidratado,  $Zr(NO_3)_2 \cdot 6H_2O$ , 99% (Sigma-Aldrich).
- Fenol,  $C_6H_5OH$ , 99,5% (Sigma-Aldrich).

## 4.2 PREPARACIÓN DE CATALIZADORES

En este apartado se describe la síntesis de todos los materiales utilizados como catalizadores posteriormente en la reacción de reformado de compuestos oxigenados con vapor.

### 4.2.1 Síntesis del soporte: SBA-15.

La preparación del soporte silíceo tipo SBA-15 se llevó a cabo mediante el método hidrotérmico descrito por Zhao y col.<sup>144</sup>. Dicho material se sintetizó

## PROCEDIMIENTO EXPERIMENTAL

utilizando como surfactante aniónico, director de la estructura, Pluronic 123 [(EO)<sub>20</sub>-(PO)<sub>70</sub>-(EO)<sub>20</sub>].

En un matraz de fondo redondo, se añaden 32 g de Pluronic 123 en 1 L de disolución acuosa de ácido clorhídrico 1,9 M y se mantiene en agitación leve, para evitar la formación de espuma, durante 4 horas a temperatura ambiente hasta la total disolución del surfactante. Posteriormente, la mezcla se calienta a 40 °C y se añaden 70 g de la fuente de sílice (TEOS), manteniendo en agitación vigorosa durante 20 horas. Durante esta etapa se produce la polimerización de la sílice en torno a las micelas del surfactante, generándose la estructura con ordenamiento mesoporoso. A continuación, la disolución se envejece de forma hidrotérmica en un reactor autoclave a presión autógena durante 24 horas a 110 °C. En esta etapa se consolida la estructura mesoporosa formada, ya que existen fenómenos de redisolución y precipitación que eliminan los huecos en la sílice y dotan al material de una mayor resistencia térmica y mecánica. El producto resultante se filtra a vacío y se deja secar a 110 °C durante 12h. Por último, se lleva a cabo la calcinación a 550 °C durante 5 horas con una velocidad de calefacción de 1,8 °C/min en condiciones estáticas de aire, para eliminar el surfactante del interior de los poros.

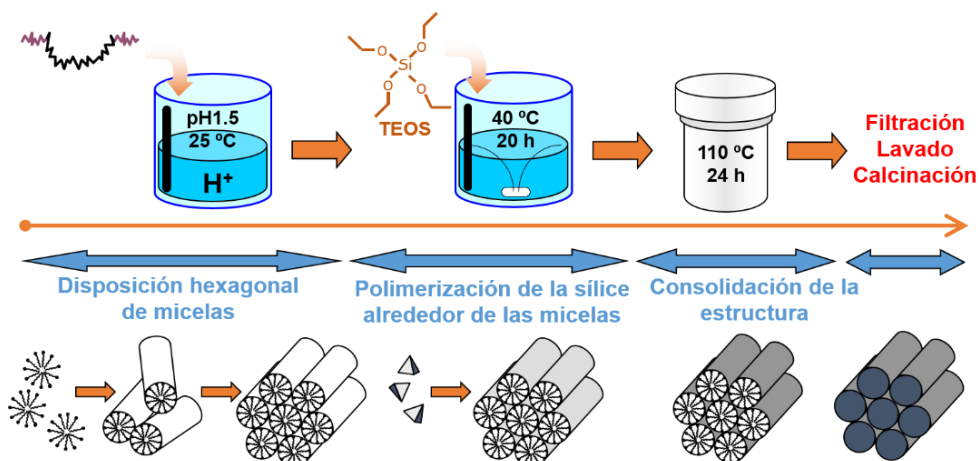


Figura 4.1: Esquema del proceso de síntesis del material SBA-15

#### 4.2.2 Modificación del soporte con agentes dopantes.

La incorporación de elementos dopantes (Ca, Mg, Zr, La y Ce) en el material mesoporoso SBA-15 utilizado como soporte, se realizó mediante la técnica de impregnación a humedad incipiente, utilizando nitratos de los metales correspondientes como precursores.

## CAPÍTULO 4:

### PROCEDIMIENTO EXPERIMENTAL

Este método se lleva a cabo mediante la adición de un volumen de disolución acuosa del precursor correspondiente sobre el soporte calcinado igual al volumen de poros del soporte. La concentración de la disolución utilizada en la impregnación depende del porcentaje en peso nominal de agente dopante en el soporte y del volumen de poros del soporte. Por tanto, es necesaria la caracterización previa del soporte por adsorción-desorción de  $N_2$ , según se explica en el apartado 4.3.1, y conocer la masa de soporte que se va a impregnar.

Se introduce una cantidad conocida de soporte en un matraz de fondo redondo de 250 mL y se procede a su desgasificación a vacío en un rotavapor durante 30 min. La adición de la disolución acuosa del precursor se realiza con ayuda de una micropipeta de 1 mL, añadiendo gota a gota la disolución sobre el soporte para lograr una distribución uniforme de la misma. Una vez añadido el volumen adecuado, el sólido impregnado se mantiene en el rotavapor durante 4 h a 150 rpm, para conseguir una buena homogeneización y que el precursor penetre en todo el volumen de poros del soporte.

Por último, para eliminar los grupos nitrato del precursor y poder obtener los óxidos metálicos correspondientes, se procedió a la calcinación de los soportes impregnados en condiciones estáticas de aire durante 5 h con una rampa de calentamiento de  $1,8\text{ }^{\circ}\text{C}/\text{min}$  hasta una temperatura de  $600^{\circ}\text{C}$ .

#### 4.2.3 Incorporación de la fase activa.

La fase metálica se incorporó sobre el soporte, previamente calcinado, mediante el método de impregnación a humedad incipiente, utilizando disoluciones acuosas de los nitratos correspondientes,  $\text{Co}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$  o  $\text{Ni}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ , como precursores. En el caso de los catalizadores bimetálicos se utilizaron disoluciones acuosas conjuntas de  $\text{Ni}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$  y  $\text{Co}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ ,  $\text{Cu}(\text{NO}_3)_2 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$  o  $\text{Cr}(\text{NO}_3)_3 \cdot 9\text{H}_2\text{O}$ . El procedimiento seguido fue exactamente el mismo que el descrito anteriormente para la incorporación de agentes dopantes en el soporte.

Por último, se realizó la calcinación de los catalizadores en condiciones estáticas de aires durante 5 h con velocidad de calefacción de  $1,8\text{ }^{\circ}\text{C}/\text{min}$  hasta  $600\text{ }^{\circ}\text{C}$  para eliminar los grupos nitrato del precursor y poder obtener los óxidos metálicos correspondientes.

### 4.3 TÉCNICAS DE CARACTERIZACIÓN DE CATALIZADORES.

Los catalizadores y soportes utilizados en el presente trabajo se caracterizaron mediante diferentes técnicas con el objeto de obtener la máxima información posible sobre sus propiedades morfológicas, físicas y químicas. A continuación, se describen las técnicas instrumentales y las condiciones de análisis empleadas.

#### 4.3.1 Adsorción-desorción de nitrógeno a 77 K.

El análisis de las propiedades texturales, tales como superficie específica, volumen y tamaño de poro, de los soportes y catalizadores se realizó a partir de las isothermas obtenidas en un equipo de adsorción volumétrico MICROMERITICS TRISTAR 3000 a la temperatura del nitrógeno líquido (77 K). Este equipo ha sido diseñado para operar en el rango de presiones adecuadas para la caracterización de materiales meso y macroporosos. El gas que se utiliza como adsorbato es el nitrógeno, registrando isothermas de adsorción-desorción a la temperatura del nitrógeno líquido (77 K). Para la preparación de las muestras a analizar se dispone de un desgasificador tipo SmartPrep, basado en el calentamiento controlado de muestras (hasta 250°C) y el uso de una corriente de nitrógeno.

La adsorción física o fisisorción de gases se basa en la interacción que tiene lugar entre un gas (adsorbato) y el sólido que se quiere caracterizar (adsorbente). Cuando una cierta cantidad de adsorbente se pone en contacto con un volumen dado de una mezcla gaseosa que contiene el soluto a adsorber, se produce la retención de soluto en la superficie del sólido acompañada de una disminución de la concentración del mismo en la mezcla, hasta alcanzar el equilibrio de adsorción. El adsorbato retenido, puede ser posteriormente desorbido del adsorbente por una corriente de gas caliente o por reducción de presión. Si se mantiene constante la temperatura, la relación entre la cantidad de soluto adsorbida y la concentración en la disolución se denomina isoterma de adsorción-desorción, que consiste en una serie de datos que relacionan el volumen de gas retenido por la superficie del sólido a caracterizar en función de las condiciones de presión.

La interpretación de estas isothermas mediante diferentes modelos matemáticos permite obtener valores para las propiedades texturales. Las propiedades que se han caracterizado son:

## CAPÍTULO 4:

### PROCEDIMIENTO EXPERIMENTAL

- Superficie específica: hace referencia al desarrollo superficial del sólido por unidad de masa y se expresa como  $\text{m}^2 \cdot \text{g}^{-1}$ . La medida de esta propiedad se lleva a cabo en el rango intermedio de presiones, empleando el modelo matemático de Brunauer-Emmett-Teller (BET) <sup>158</sup>. Este modelo se aplica en un intervalo de presiones parciales de adsorción de nitrógeno determinado para cada sólido, de forma que no se produzca en ningún momento condensación capilar en mesoporos.

- Volumen total de poros: es el volumen ocupado por adsorbato, dentro del adsorbente, a una presión determinada (habitualmente cercana a  $P/P^0=1$ ). Se trata de una medida directa, sin utilización de un modelo matemático, y expresa el volumen que ocupan los poros en una unidad másica de sólido. Habitualmente se expresa como  $\text{cm}^3 \cdot \text{g}^{-1}$ .

- Distribución de tamaños de poro: consiste en expresar el volumen de poro frente al tamaño de poro al que se adscribe. La estimación del tamaño de poro se ha realizado aplicando el modelo matemático Barret-Joyner-Halenda (BJH) con geometría cilíndrica <sup>159</sup>, que es el método más empleado para el cálculo de distribuciones de tamaños de poro en el rango de los mesoporos (250 nm). Se utilizó la ecuación de Harkins-Jura para determinar el espesor de la capa de nitrógeno adsorbida.

Previamente al análisis, las muestras calcinadas se desgasificaron en flujo de nitrógeno mediante un calentamiento a  $20^\circ\text{C}/\text{min}$  hasta  $300^\circ\text{C}$  manteniendo 5 horas la temperatura final.

Una vez desgasificadas las muestras, la adsorción se realiza añadiendo cantidades crecientes de nitrógeno, para abarcar todo el intervalo de presiones relativas hasta aproximarse a la saturación ( $P/P^0 = 0,995$ ). Para comprobar la reversibilidad del proceso y determinar la existencia de ciclos de histéresis, una vez alcanzada la saturación, la desorción se lleva a cabo por vacío, reduciendo la presión relativa paulatinamente.

En la Figura 4.2A se muestra la isoterma de adsorción de nitrógeno del material SBA-15. Como se puede observar este material muestra una isoterma tipo IV, típica de los materiales mesoporosos, con la presencia de un ciclo de histéresis H1. En la Figura 4.2B se muestra la distribución de tamaño de poro obtenida mediante aplicación del modelo BJH.



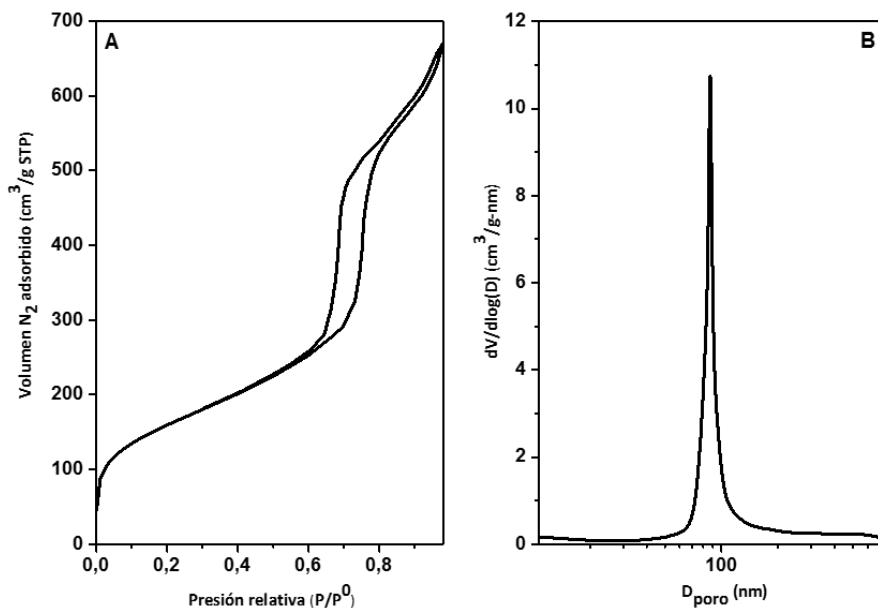


Figura 4.2: Isotherma de adsorción-desorción de  $N_2$  (A) y distribución del tamaño de poro (B) del material SBA-15.

#### 4.3.2 Espectroscopía de emisión atómica de plasma acoplado por inducción (ICP-OES).

El porcentaje en peso de los distintos metales incorporados a los catalizadores sintetizados se determinó mediante espectroscopía de emisión óptica de plasma acoplado por inducción. El equipo utilizado para realizar los análisis ICP-OES es un espectrofotómetro VARIAN VISTA AX CCD Simultaneous, cuyos accesorios principales son un nebulizador ultrasónico (U5000AT+) y una cámara de nebulización termostática Isomist (10°C-60°C). El rango de medida de este equipo es de  $\lambda=167-758$  nm.

La técnica ICP-OES se basa en la radiación emitida cuando un átomo o ion excitado por absorción de energía de una fuente caliente, se relaja a su estado fundamental. La cantidad de energía emitida dependerá de la cantidad de átomos presentes del metal correspondiente. El primer paso, por tanto, es la atomización de la muestra, para excitar los átomos. Mediante la técnica ICP-OES se utiliza plasma de argón a 10.000 K, constituido por una mezcla gaseosa conductora de argón, electrones y cationes de la muestra a analizar. La intensidad de dicha emisión permite cuantificar la concentración del elemento ya que depende de la cantidad de átomos del mismo.

## CAPÍTULO 4:

### PROCEDIMIENTO EXPERIMENTAL

Antes de realizar el análisis, la muestra se somete a un tratamiento de digestión ácida con ácido sulfúrico y ácido fluorhídrico para conseguir la disolución de los metales. Para determinar la concentración de los metales se realizan en primer lugar las curvas de calibración correspondientes a cada metal en un intervalo de concentración adecuado. Para cada metal se realizan cinco puntos de calibración. Las disoluciones se preparan a partir de disoluciones patrón certificadas para análisis de emisión atómica de 1000 mg/L en medio ácido nítrico.

#### 4.3.3 Difracción de rayos X (DRX).

Esta técnica se empleó para la caracterización de los materiales mesoestructurados, el ordenamiento cristalino de las muestras, la identificación de fases metálicas soportadas y la medida del tamaño medio de cristal de la fase metálica.

Los difractogramas de rayos X de los soportes y catalizadores sintetizados se realizaron en un difractómetro de polvo PHILIPS modelo PW3040/00 X'PERT MPD/MRD, equipado con monocromador secundario de grafito y cámara de temperatura Anton Paar modelo XRK 900, con rango de 20°C a 900°C, empleando radiación  $K\alpha$  del Cu con una intensidad de 40 mA y un potencial de 450 kV.

Los rayos X son una radiación de longitud de onda producida por la desaceleración de electrones de elevada energía o por transiciones electrónicas que implican electrones de los orbitales internos de los átomos. El fundamento de la difracción de Rayos X radica en que un cristal es una distribución regular en el espacio de sus átomos, iones o moléculas constituyentes siendo la distancia entre ellos del orden de magnitud que la longitud de onda que los Rayos X. El espacio entre dos átomos vecinos en una red cristalina actúa como pequeños planos por los que la luz pasa y produce difracción. Así, cada familia de planos con la misma orientación espacial da lugar a una señal de difracción si se cumple la Ley de Bragg:

$$n \cdot \lambda = 2 \cdot d_{hkl} \cdot \sin \theta$$

donde  $n$  es el orden de difracción,  $\lambda$  es la longitud de onda de la radiación incidente,  $d_{hkl}$  es la distancia interplanar correspondiente a cada familia de planos denotadas por los índices de Miller correspondientes ( $h$ ,  $k$ ,  $l$ ) y  $\theta$  es el ángulo de difracción. La intensidad de los haces reflejados a cada ángulo se denomina difractograma y, a partir de él, pueden determinarse las distancias atómicas interplanares características del sólido analizado.

## PROCEDIMIENTO EXPERIMENTAL

Por otro lado, a partir de los patrones de DRX se puede calcular el tamaño de los cristales de las partículas metálicas. La realización de estos cálculos se hizo empleando la ecuación de Debye-Scherrer, la cual establece que el tamaño de cristal es inversamente proporcional al ancho medio del pico máximo de difracción y al coseno del ángulo donde se obtiene el máximo del pico, conforme a:

$$d_{hkl} = \frac{K \cdot \lambda}{\beta \cdot \cos\theta}$$

Donde K es el factor de forma, que tiene un valor de 0,9,  $\lambda$  es la longitud de onda a la que se realiza la difracción, que en este caso es de 1,5418 Å,  $\beta$  es la anchura del pico a mitad de altura después de sustraer la anchura instrumental (0,08197°) y  $\theta$  en radianes es el ángulo al que se produce el máximo del pico.

Los análisis se realizaron con un tamaño de paso de 0,02° y tiempo de muestreo de 2 segundos. El intervalo de barrido utilizado fue variable, según el material analizado y objetivo del análisis. En el caso de los análisis a bajo ángulo fue entre 0,5 y 5°, mientras que para el caso de los análisis de alto ángulo fue entre 20 y 85°.

En la Figura 4.3 se representan ejemplos de difractogramas de rayos X a bajo ángulo del material SBA-15 y a alto ángulo del catalizador Ni/SBA-15. En la figura 4.3.A se observan los tres picos correspondientes a los planos de simetría (100), (110) y (200) del material mesoestructurado SBA-15, mientras que en el difractograma a alto ángulo (Figura 4.3B) de la muestra Ni/SBA-15 se observan los picos correspondientes al óxido de níquel.

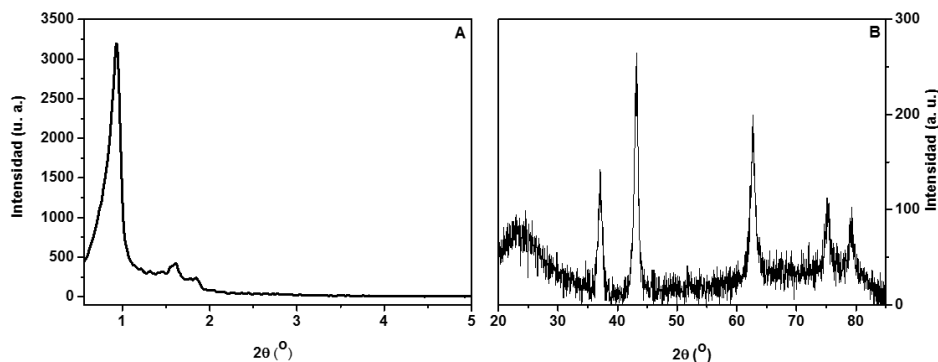


Figura 4.3: Difractograma de rayos X del material SBA-15 a bajo ángulo (A) y del catalizador Ni/SBA-15 a alto ángulo (B).

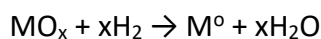
## CAPÍTULO 4:

### PROCEDIMIENTO EXPERIMENTAL

#### 4.3.4 Reducción térmica programada con hidrógeno (TPR).

Este tipo de análisis permite obtener información sobre el número y tipo de especies reducibles presentes en el catalizador, la temperatura de reducción de las mismas. A partir de estas medidas se puede obtener información sobre la fortaleza de las interacciones metal-soporte. Los análisis de TPR se llevaron a cabo en un equipo MICROMERITICS modelo AUTOCHEM 2910 con detector de conductividad térmica (TCD). Este equipo permite realizar análisis de materiales sólidos a temperatura programada en un rango de temperaturas de 20<sup>o</sup> a 1100<sup>o</sup>C y puede trabajar con 5 gases diferentes: He, Ar, NH<sub>3</sub>/He, H<sub>2</sub>/Ar y O<sub>2</sub>/He. El proceso de reducción se analiza por medida del contenido en H<sub>2</sub> de la mezcla gaseosa reductora a la salida del reactor.

La reducción a temperatura programada es una técnica que permite estudiar el proceso de reducción de un catalizador al exponerlo a un flujo de una mezcla gaseosa reductora (típicamente un pequeño %vol de H<sub>2</sub> en un gas inerte), mientras se aumenta la temperatura linealmente. La técnica de TPR se basa en el cambio químico que tiene lugar en un sistema redox cuando se expone a un ambiente reductor. Los materiales a caracterizar, debido a que son óxidos metálicos, se reducen en presencia de H<sub>2</sub> para obtener el metal correspondiente según la reacción:



Para realizar el análisis, el sólido se coloca en un reactor tubular de lecho fijo fabricado en cuarzo y, previamente se calienta la muestra en flujo de 35 NmL/min de Ar hasta 95 <sup>o</sup>C. A continuación, se hace pasar una corriente de gas reductor (10 %vol de H<sub>2</sub> en Ar, 35 mL/min) elevando la temperatura hasta 980 <sup>o</sup>C a una velocidad de calefacción de 5 <sup>o</sup>C/min. Antes de alcanzar el detector, el gas efluente se hace pasar a través de una trampa fría, formada por una mezcla de isopropanol y nitrógeno líquido a una temperatura de -80 <sup>o</sup>C, para eliminar el agua formada.

En la Figura 4.4 se muestra el análisis de reducción térmica programada de la muestra Ni/SBA-15, donde se pueden observar el perfil de reducción de dicho catalizador y obtener información de la fortaleza de la interacción de las partículas de níquel con el soporte. En el perfil de TPR del catalizador Ni/SBA-15 se observan tres picos con máximos localizados a 288, 344 y 447 <sup>o</sup>C.

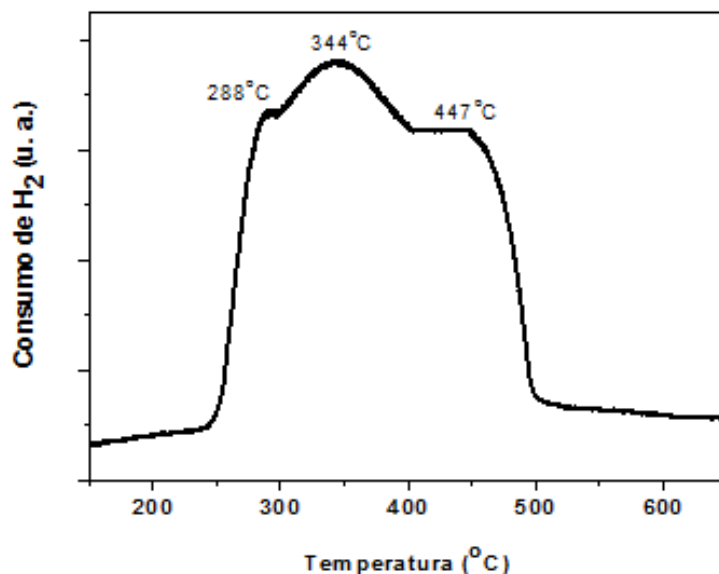


Figura 4.4: Análisis de reducción térmica programada del catalizador Ni/SBA-15.

#### 4.3.5 Microscopía electrónica de transmisión (TEM).

La técnica de microscopía electrónica de transmisión se utilizó para determinar la morfología del soporte y de las partículas metálicas de los catalizadores preparados, así como su distribución y tamaño. El microscopio electrónico de transmisión utilizado es un modelo PHILIPS TECNAI 20 dotado de un filamento de wolframio con una intensidad de 100  $\mu$ A, un potencial de aceleración de 200kV, una resolución de 0,27 nm y  $\pm 70^\circ$  de inclinación de la muestra. El equipo también dispone de la posibilidad de realizar microanálisis elemental por espectroscopia de energía dispersiva de rayos X (EDX) para identificar y cuantificar los elementos presentes en la muestra.

En un microscopio electrónico de transmisión la muestra es irradiada por un haz de electrones. Estos electrones son emitidos por un filamento de wolframio, mediante una descarga y adquieren energía cinética al atravesar un campo eléctrico. El haz de electrones es homogeneizado mediante una serie de lentes electromagnéticas para ser enfocado en la muestra. Una vez que la radiación interacciona con la muestra, una lente objetivo recoge los haces dispersados y forma una imagen que se proyecta en una pantalla de fluorescencia. La imagen se registra en una placa fotográfica o mediante una cámara digital CCD. Dada la elevada energía de la radiación empleada, la longitud de onda de la misma es de muy pequeña magnitud. Así pues, la microscopía electrónica de transmisión tiene tal resolución que permite

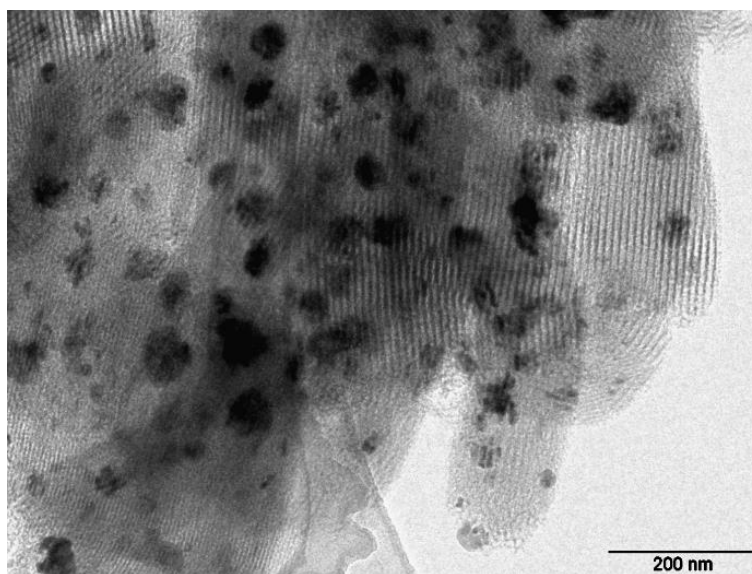
## CAPÍTULO 4:

### PROCEDIMIENTO EXPERIMENTAL

obtener información a escala nanométrica y determinar el ordenamiento y la morfología de los poros de los materiales.

Las muestras se prepararon dispersando una pequeña cantidad del material en polvo finamente dividido en acetona mediante un baño de ultrasonidos. Posteriormente, se adicionó una gota de la suspensión sobre una rejilla de oro recubierta de una capa de celulosa e impregnada con un baño de carbono amorfo. Las muestras se introdujeron en el microscopio una vez evaporado el disolvente.

En la Figura 4.5 se muestra la imagen de TEM de la muestra Ni/SBA-15, donde se pueden observar las partículas metálicas y la estructura en canales típica del material SBA-15.



*Figura 4.5: Imagen TEM del catalizador Ni/SBA-15.*

### 4.3.6 Análisis termogravimétrico (TGA).

El análisis termogravimétrico se empleó para seleccionar las temperaturas de calcinación de los catalizadores utilizados y para medir la cantidad de coque formado tras los ensayos catalíticos de reformado con vapor. Las medidas se han llevado a cabo en una termobalanza TA INSTRUMENTS SDT 2960.

El análisis TG/DTA permite determinar, por tratamiento térmico controlado en una termobalanza, las variaciones de peso que experimenta un sólido con la temperatura debido a los compuestos que se van adsorbiendo,

## PROCEDIMIENTO EXPERIMENTAL

desorbiendo, descomponiendo o reaccionando. El fundamento de la técnica consiste en someter una muestra, de peso conocido, a una rampa de calefacción controlada bajo atmósfera conocida de aire, registrando la evolución del peso con la temperatura y/o el tiempo. Las pérdidas de peso detectadas y las temperaturas correspondientes a los distintos máximos de la curva diferencial, permiten conocer las diferentes transiciones que se producen a lo largo de la descomposición térmica, así como la pérdida de peso de cada una de ellas. El equipo permite realizar el análisis térmico diferencial (DTA), este análisis consiste en medir la diferencia de temperaturas entre la muestra que está siendo sometida al proceso térmico y un patrón de referencia estable que no sufre cambios a lo largo de dicho proceso térmico, esta diferencia de temperaturas es registrada para obtener la correspondiente curva DTA.

El programa de calentamiento utilizado en los análisis de TG fue de 5 °C/min hasta 1000 °C en corriente de aire.

La Figura 4.6 muestra el análisis termogravimétrico del catalizador Ni/SBA-15 usado en el reformado con vapor de hidroxiacetona, donde se puede observar la pérdida de peso debido a la combustión del coque formado durante la reacción. En dicha grafica se muestra también la curva DTG obtenida por derivación de la pérdida de peso con respecto a la temperatura.

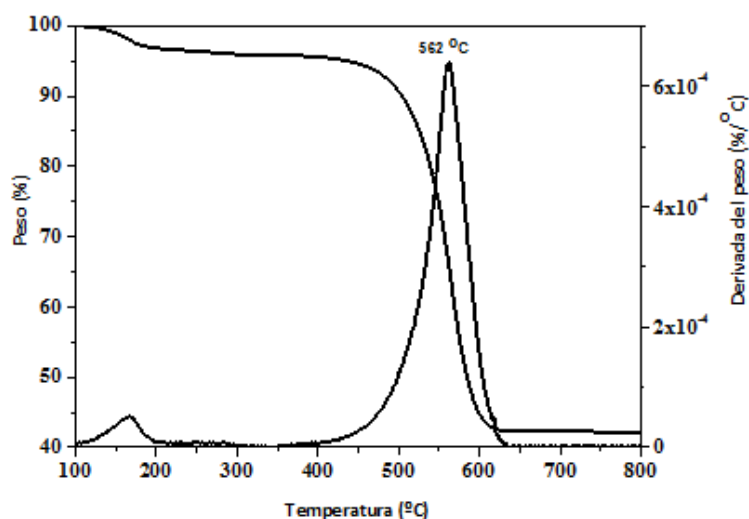


Figura 4.6: Análisis termogravimétrico del catalizador Ni/SBA-15 usado en la reacción de reformado con vapor de hidroxiacetona.

#### CAPÍTULO 4:

##### PROCEDIMIENTO EXPERIMENTAL

### 4.3.7 Espectroscopía RAMAN.

La espectroscopia Raman se empleó para identificar fases metálicas de los catalizadores, así como para identificar las bandas de ordenamiento del grafito en el caso de los catalizadores usados. El espectrofotómetro Raman utilizado es un equipo LabRam HR 800 UV de Horiba Jobin Yvon, que consta de una fuente láser de He/Ne operando a 632,8 nm y un detector tipo CCD (charge coupled device). Para analizar muestras sólidas el equipo posee un microscopio óptico con diferentes aumentos (x10, x50 y x100) y una cámara de vídeo integrada que permite visualizar la zona de la muestra que se desea analizar y llevar a cabo un adecuado enfoque del láser. Tanto para muestras sólidas como líquidas se pueden hacer análisis fijando un número de onda concreto o realizando el barrido espectral que se considere de interés. Se puede modificar el tiempo de acumulación, el número de acumulaciones y la intensidad de radiación que incide sobre la muestra (mediante el empleo filtros ópticos).

La espectroscopia Raman es una técnica fotónica de alta resolución que proporciona en pocos segundos información química y estructural de casi cualquier material. El análisis mediante espectroscopia Raman se basa en el examen de la luz dispersada por un material al incidir sobre él un haz de luz monocromático. Una pequeña porción de la luz es dispersada inelásticamente experimentando ligeros cambios de frecuencia de la luz incidente. Se trata de una técnica de análisis que se realiza directamente sobre el material a analizar sin necesidad de preparación especial y que no conlleva ninguna alteración de la superficie sobre la que se realiza el análisis, es decir, es una técnica no destructiva.

En la Figura 4.7 se muestra el espectro RAMAN del catalizador Ni/SBA-15 usado en el reformado con vapor de glicerol, se pueden observar las dos bandas típicas asociadas al ordenamiento y a los defectos estructurales del grafito.



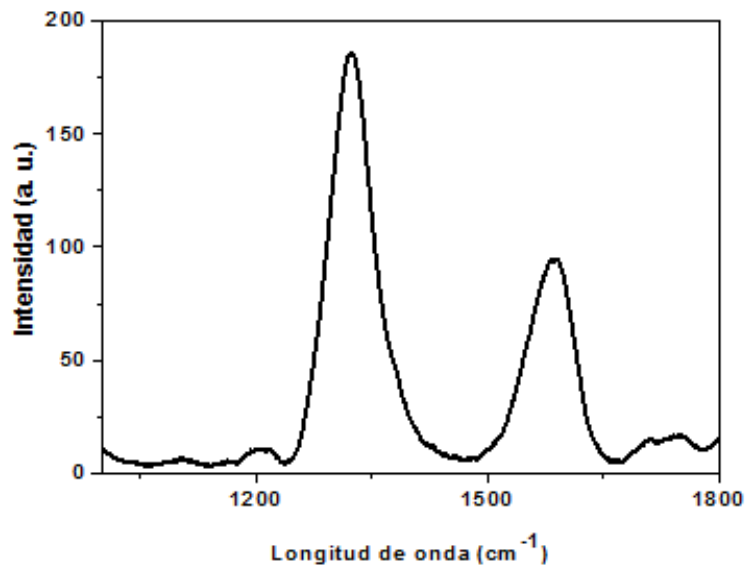


Figura 4.7: Espectro RAMAN del material carbonoso presente en el catalizador Ni/SBA-15 usado en el reformado con vapor de glicerol.

## CAPÍTULO 4:

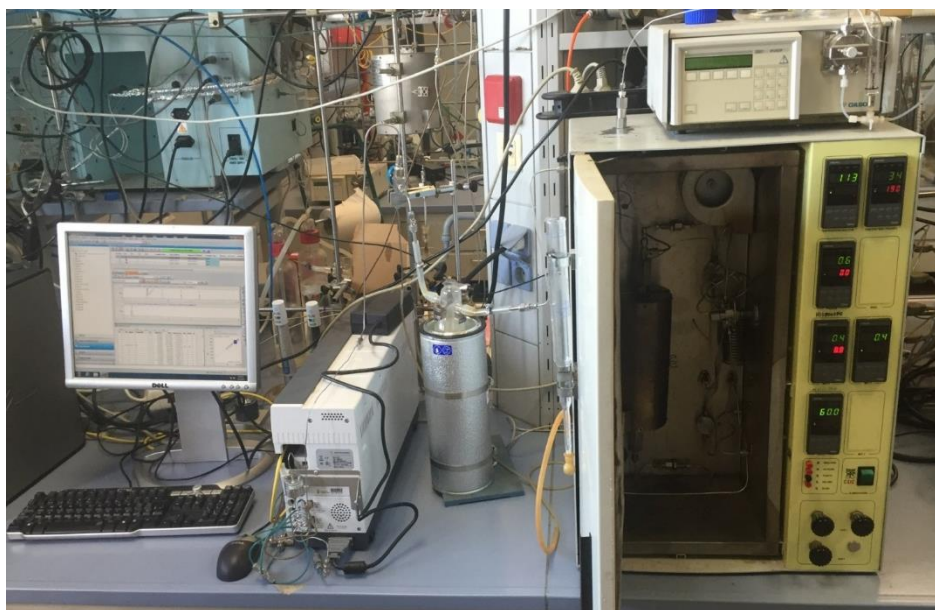
### PROCEDIMIENTO EXPERIMENTAL

## 4.4 ENSAYOS CATALÍTICOS

### 4.4.1 Instalación experimental.

La instalación experimental en la que se llevaron a cabo los ensayos catalíticos de reformado con vapor para la producción de hidrógeno se muestra en la Figura 4.8. Asimismo, la instalación se esquematiza en la Figura 4.9.

El equipo donde se llevaron a cabo las reacciones de reformado con vapor consta principalmente de una unidad MICROACTIVITY-PRO (PID Eng&Tech. S.L.), que contiene un reactor de lecho fijo para pruebas de microactividad catalítica, controlado mediante el software Adkir.



*Figura 4.8: Imagen de la instalación experimental.*

Esta unidad consiste en un reactor tubular (1) Autoclave Engineers de acero inoxidable 316 ( $\varnothing_{\text{int}} = 9,2 \text{ mm}$ ,  $L = 300 \text{ mm}$ ), situado en el interior de un horno (2) con el que se puede alcanzar una temperatura máxima de  $800 \text{ }^{\circ}\text{C} \pm 2 \text{ }^{\circ}\text{C}$ . La temperatura en el interior del reactor se controla mediante un termopar ( $\varnothing = 1,5 \text{ mm}$ ) de acero inoxidable 316 (3), introducido directamente en el centro del lecho catalítico. La lectura de presión se efectúa gracias a un transductor (presión de diseño: 100 bar, presión de trabajo: atmosférica). La válvula de seis vías VICI (4) con dos posiciones permite la entrada de la corriente alimento al reactor o bien una disposición en “bypass”. Todos estos elementos anteriormente se encuentran en el interior de una caja caliente de

## CAPÍTULO 4:

### PROCEDIMIENTO EXPERIMENTAL

acero inoxidable 316 (5), que dispone de un convector de aire caliente (6) y puede soportar una temperatura máxima de  $220^{\circ}\text{C} \pm 1^{\circ}\text{C}$ , que impide la posible condensación de productos volátiles al tiempo que precalienta los reactivos antes de su paso por el reactor. Los fluidos de la instalación circulan por conductos de acero inoxidable de 1/8" y 1/16" conectados mediante uniones roscadas dispuestas de sistema de cierre de doble férula ALOK, necesarios para asegurar la estanqueidad de la instalación.

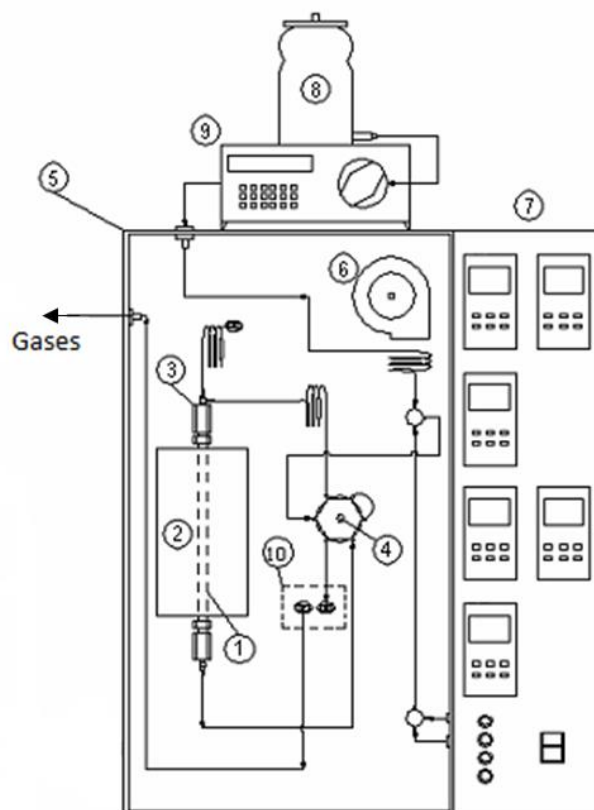


Figura 4.9: Esquema de la instalación experimental para los ensayos catalíticos.

El caudal de alimentación de gases ( $\text{N}_2$ ,  $\text{H}_2$  y aire) se regula mediante controladores de flujo másico (Hi-Tec Bronkhorst) (7), y la calefacción de los mismos se produce, con ayuda del convector de aire, en un precalentador de disposición en espiral situado antes del reactor. Los reactivos líquidos (8) son alimentados mediante una bomba GILSON 307 HPLC (9) modelo de cabezal 5SC, diseñada para suministrar un flujo constante y reproducible en el rango entre 0,01 y 5 mL/min, y hasta presiones de descarga de 600 bar, que introduce los reactivos hasta el equipo de reacción mediante una sonda de

## CAPÍTULO 4:

### PROCEDIMIENTO EXPERIMENTAL

succión. Antes de unirse a la corriente gaseosa, la mezcla líquida pasa por un evaporador en forma de espiral, que es calentado por el convector de aire. A continuación, la mezcla vaporizada y diluida entra al reactor tubular, a cuya salida se encuentra una unidad termoeléctrica condensadora de líquidos basada en efecto Peltier (10), que funciona a una temperatura de 4°C.

El caudal de salida de gases se mide mediante un flujómetro de burbuja de 50 mL, mientras que los compuestos condensados se recogen en viales a la salida de la Peltier para pesarlos y analizarlos posteriormente.

#### 4.4.2 Procedimiento experimental.

Previamente a los ensayos catalíticos, se realiza la activación del catalizador. Para ello, se sitúa en el lecho catalítico una cantidad determinada del mismo y se alimenta una corriente de H<sub>2</sub> (30 mL/min) a 600°C durante 4,5 horas con una velocidad de calentamiento de 2°C/min, en el caso de los catalizadores con fase activa de Co; y a 700°C durante 6,5 horas con una velocidad de calentamiento de 2°C/min, en el caso de los catalizadores con fases activas de Ni, Ni-Co, Ni-Cr y Ni-Cu. Posteriormente, se hace pasar una corriente de N<sub>2</sub> para eliminar los restos de H<sub>2</sub> que pudieran falsear los resultados de la reacción, mientras se alcanza la temperatura de reacción.

Las reacciones de reformado con vapor de los diferentes compuestos se llevaron a cabo en el reactor de lecho fijo descrito en el apartado 4.1, a presión atmosférica y con N<sub>2</sub> como gas portador (60 mL/min), introduciendo un caudal de 0,075 mL/min de mezcla alimento. La temperatura de reacción fue variable dependiendo del estudio que se llevara a cabo. El tiempo de reacción fue de 5 horas en todos los casos. La velocidad espacial másica (WHSV: weight hourly space velocity), definida como la relación entre el caudal másico de entrada de la corriente líquida de alimentación exenta de agua y la masa de catalizador, y la velocidad espacial líquida (LHSV: liquid hourly space velocity), definida como la relación entre el caudal líquido de entrada y la cantidad de catalizador, se calcularon para todos los casos y se muestran en la Tabla 4.1. La relación molar compuesto/agua en la corriente líquida de alimentación fue el doble de la estequiométrica en todos los casos, excepto para el fenol y el furfural, que se tuvo en cuenta la solubilidad de estos compuestos en el agua.

Durante los ensayos, se realiza el análisis de las corrientes de salida a distintos tiempos: 15 min, 1, 2, 3, 4 y 5 horas. A la salida del efluente gaseoso se mide el caudal mediante un flujómetro de burbuja y a continuación se analiza la composición en línea en el cromatógrafo de gases. Seguidamente,

## PROCEDIMIENTO EXPERIMENTAL

los productos condensados en el separador, se recogen en viales muestras para pesarlos y analizarlas posteriormente en el cromatógrafo de gases.

Por último, la cantidad de coque depositado en los catalizadores utilizados se determinó mediante el análisis termogravimétrico.

Tabla 4.1: Parámetros de reacción de los diferentes reactivos utilizados.

Alimento	Relación molar S/C <sup>1</sup>	WHSV (h <sup>-1</sup> )	LHSV (h <sup>-1</sup> )	Temperatura (°C)
Etanol	1,85	16,6-5,5	15-45	600
Glicerol	2,0	23,2-7,7	15-45	400-600
Ácido acético	2,0	13,7-4,6	15-45	600
Hidroxiacetona	2,7	16,2-5,4	15-45	600
Fenol	11,0	3,3-1,1	15-45	600
Furfural	11,0	3,4-1,1	15-45	600
Bioaceite	1,1	49,7-16,0	15-45	600

<sup>1</sup> S/C=moles vapor de agua/moles de carbono en el alimento

#### 4.4.3 Análisis de productos gaseosos.

La composición de los productos gaseosos que salen del reactor son analizados en línea utilizando un cromatógrafo de gases Micro-GC Agilent 490, en el cual son inyectados mediante un loop de 10 µL y un tiempo de inyección de 40ms a 110°C. Este Micro-GC está equipado con una columna Pora Plot U (10m), cuyo gas portador es He y opera a una temperatura de 90°C y una columna Molisieve molecular 5A (20m), cuyo gas portador es Ar y opera a una temperatura de 60°C. En la primera columna se pueden separar compuestos tales como CO<sub>2</sub>, C<sub>2</sub>H<sub>4</sub> y C<sub>2</sub>H<sub>6</sub>, mientras que H<sub>2</sub>, N<sub>2</sub> CH<sub>4</sub> y CO son separados en la segunda columna. Para la detección de los gases se utiliza un detector de conductividad térmica (TCD) a una temperatura de 120°C. A la entrada de este equipo se instalaron los filtros necesarios para evitar la llegada de compuestos condensables y de partículas sólidas a las columnas capilares. La operatividad del equipo permite obtener resultados analíticos inmediatos de manera continua y representarlos mediante el software "Open Lab CDS Chem Station".

Para llevar a cabo la identificación y cuantificación de cada uno de los componentes de la fase gaseosa fue necesario realizar un calibrado previo de cada uno de los dos canales del cromatógrafo. Para ello se empleó una botella de calibración con concentraciones conocidas de la mezcla de gases. De este

## CAPÍTULO 4:

### PROCEDIMIENTO EXPERIMENTAL

modo se estableció el método cromatográfico adecuado para determinar la composición de la fracción gaseosa. En la Figura 4.10 se muestra un ejemplo de los cromatogramas obtenidos en los análisis de la fase gaseosa.

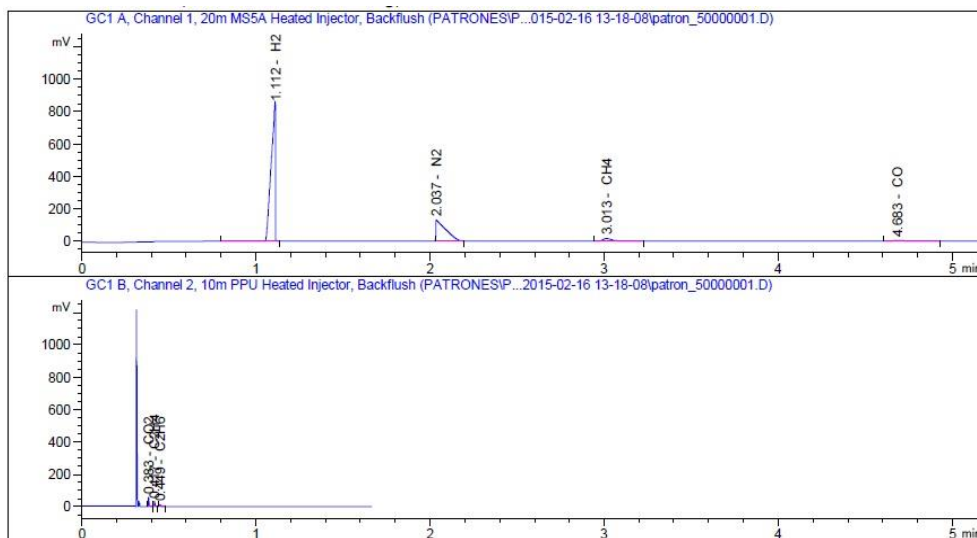


Figura 4.10: Cromatograma del análisis de la fase gaseosa.

#### 4.4.4 Análisis de productos condensados.

Los productos líquidos retenidos en el condensador se recogieron en viales de vidrio para su posterior análisis. Para el análisis de la fase líquida previamente es necesario diluir la muestra con 1,4-butanodiol, que actúa como patrón interno para determinar la cantidad de cada compuesto analizado. Las muestras se prepararon con 0,05 g de 1,4-butanodiol y 0,3 g de muestra de la fase líquida. Los compuestos orgánicos de la fase líquida se analizaron por cromatografía de gases mediante un equipo gases Varian CP-3900, en el cual son inyectados a una temperatura de 250°C. Este cromatógrafo está equipado con una columna CP-WAX 52 CB (30m x 0,25mm, DF=0,25). Para la detección de los diferentes compuestos se utiliza un detector de ionización de llama (FID). Este cromatógrafo está calibrado para identificar y cuantificar adecuadamente los posibles compuestos obtenidos durante los ensayos catalíticos de reformado con vapor. Las muestras de la fase líquida fueron introducidas por medio de una micro-jeringa SGE de 10  $\mu$ l, inyectando un volumen de muestra de 1  $\mu$ l. Los parámetros principales del método cromatográfico empleado se recogen en la Tabla 4.2.

**CAPÍTULO 4:**

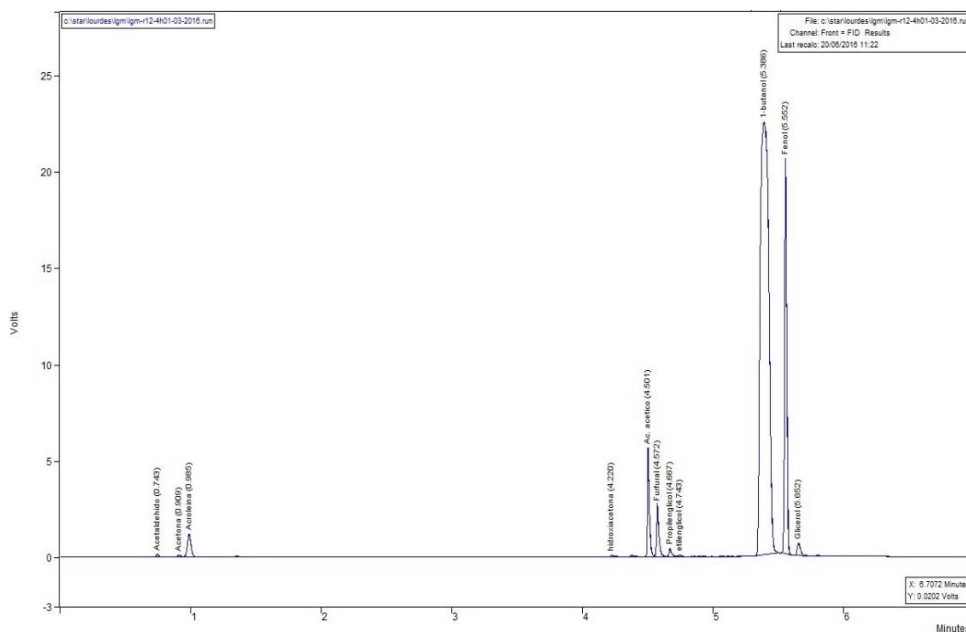
**PROCEDIMIENTO EXPERIMENTAL**

Los cromatogramas obtenidos son interpretados con la ayuda del programa informático “Star Chromatography Workstation 6.41”. Este software permite identificar y calcular las proporciones de los distintos componentes mediante la comparación de los tiempos de retención y las áreas de los picos cromatográficos, con la información obtenida previamente en la calibración. Para cada uno de los componentes se calcula su porcentaje en masa.

*Tabla 4.2: Parámetros del método cromatográfico del análisis de la fase líquida.*

	<b>CP-WAX 52CB</b>
<b>Gas portador</b>	He
<b>Caudal de gas portador</b>	30 mL/min
<b>Temperatura inyector</b>	250°C
<b>Temperatura detector</b>	250°C
<b>Temperatura columna</b>	50°C / 3 min
	Rampa: 80°C/min hasta 210°C
	210°C / 2 min

En la Figura 4.11 se muestra como ejemplo un cromatograma obtenido del análisis de la fracción líquida procedente del reformado con vapor de compuestos oxigenados.



*Figura 4.11: Cromatograma del análisis de la fracción líquida.*

## CAPÍTULO 4:

### PROCEDIMIENTO EXPERIMENTAL

#### 4.4.5 Parámetros de reacción.

Tras el análisis de la composición de las corrientes gaseosa y líquida, los resultados catalíticos se expresan a través de una serie de parámetros, que se definen a continuación. En estos parámetros se basará la discusión de los ensayos catalíticos. Además, la reproducibilidad de estos parámetros de reacción se ha determinado aplicando el cálculo estadístico de errores a los resultados obtenidos.

Los valores de conversión de reactivos, expresados en porcentaje molar, se calcularon como:

$$X_{\text{reactivo}} (\% \text{mol}) = \frac{F_i \text{ entrada} - F_i \text{ salida}}{F_i \text{ entrada}} \cdot 100 \pm 0,8\%$$

donde  $F_i$  representa el caudal molar del reactivo  $i$ .

Los valores de los porcentajes de los diferentes productos gaseosos, expresados en porcentaje molar,  $x_i$ , se obtienen directamente del calibrado realizado en el equipo. El error obtenido para este parámetro fue de  $\pm 0,8\%$  para el  $H_2$ ,  $\pm 0,5\%$  para  $CO$  y  $CO_2$  y  $\pm 0,3\%$  para el  $CH_4$ .

El rendimiento a productos gaseosos se calculó mediante la siguiente ecuación:

$$Y_{\text{gases}} (\% p/p) = \frac{m_{\text{gases salida}}}{m_{\text{alimento entrada}} - m_{\text{exceso agua}}} \cdot 100 \pm 1,6\%$$

donde  $m_{\text{gases salida}}$  es el caudal másico de la corriente de productos gaseosos (no condensables) a la salida del reactor,  $m_{\text{alimento entrada}}$  es el caudal másico de la mezcla líquida de agua/reactivo alimentada al reactor y  $m_{\text{exceso agua}}$  es el caudal másico correspondiente al exceso de agua suministrada al reactor de acuerdo con la estequiometría de reacción.

Otro parámetro interesante es la relación molar  $CO_2/CO$ , calculada como:

$$R_{CO_2/CO} = \frac{\%CO_2}{\%CO}$$

Por último, los resultados de cantidad de coque depositado tras el tiempo de reacción total se expresan como la relación entre la masa de coque medida y la masa de catalizador usado:

$$C_{\text{dep}} \left( \frac{g_{\text{coque}}}{g_{\text{cat}} \cdot h} \right) = \frac{m_{\text{coque}}}{m_{\text{catalizador usado}} \cdot 5h} \pm 0,0014$$



CAPÍTULO 5  
**DISCUSIÓN DE  
RESULTADOS**



## **BLOQUE I: REFORMADO CATALÍTICO CON VAPOR DE GLICEROL**

### **5.1 REFORMADO CON VAPOR DE GLICEROL USANDO CATALIZADORES Co/SBA-15. EFECTO DE LA TEMPERATURA Y LA VELOCIDAD ESPACIAL. EFECTO DE LA ADICIÓN DE Zr, Ce Y La.**

En trabajos previos se ha observado que los catalizadores con Co como fase activa proporcionan buenos resultados en el reformado con vapor de bioetanol en términos de conversión y selectividad a hidrógeno, incluso a temperaturas moderadas<sup>87,95,160</sup>. Por tanto, el objetivo del presente apartado es el estudio del reformado con vapor de glicerol utilizando catalizadores soportados con Co como fase activa.

En primer lugar, se estudió el efecto de la temperatura de reacción y la velocidad espacial, modificando la cantidad de catalizador introducida en el reactor, con la finalidad de seleccionar las condiciones de operación de la reacción de reformado con vapor de glicerol utilizando el catalizador Co/SBA-15.

En segundo lugar, se estudió el efecto de la modificación del soporte mediante la introducción de elementos que mejorasen su comportamiento catalítico, en particular una mayor actividad catalítica y la reducción de la cantidad de carbono depositado. De acuerdo con la bibliografía, la incorporación de elementos como Zr, Ce y La en el reformado de compuestos oxigenados, se ha observado que mejoran las propiedades catalíticas de los catalizadores soportados, debido a que disminuyen el tamaño de los cristales de la fase activa, aumentan la dispersión de la fase metálica en el soporte y favorecen la reducción de la fase activa<sup>161-165</sup>. En este apartado se ha estudiado la influencia de la incorporación de elementos los elementos Zr, Ce y La en catalizadores con un 7 %p/p de Co soportados sobre el material mesoporoso SBA-15. El soporte SBA-15 se modificó por impregnación a humedad incipiente con disoluciones acuosas de  $Zr(NO_3)_2 \cdot 6H_2O$ ,  $Ce(NO_3)_3 \cdot 6H_2O$  y  $La(NO_3)_3 \cdot 4H_2O$  en la concentración apropiada para conseguir, tras la calcinación, contenidos del 8,5 %p/p de Zr, Ce o La en el soporte final modificado. Posteriormente el cobalto se añadió mediante impregnación por humedad incipiente, para obtener un contenido de Co del

## CAPÍTULO 5:

### DISCUSIÓN DE RESULTADOS

7 %p/p. Las muestras se nombraron como Co/SBA-15, Co/Zr/SBA-15, Co/Ce/SBA-15 y Co/La/SBA-15.

#### 5.1.1 Caracterización de catalizadores.

En primer lugar, se procedió a la caracterización de los soportes mediante las siguientes técnicas analíticas: análisis termogravimétrico, difracción de rayos X y adsorción-desorción de  $N_2$ , con el fin de conocer la estructura y propiedades físico-químicas de los soportes modificados por la adición de Zr, Ce y La. De esta forma se puede determinar la influencia de la adición de estos elementos sobre las propiedades finales del catalizador y su actividad catalítica.

Con el objetivo de seleccionar la mínima temperatura de calcinación que conduzca a la obtención del óxido de los promotores correspondiente en los soportes modificados, con la menor sinterización, los soportes impregnados se sometieron a análisis termogravimétricos en corriente de aire.

La Figura 5.1 muestra los termogramas correspondientes al material SBA-15 y a los precursores de los soportes Zr/SBA-15, Ce/SBA-15 y La/SBA-15, consistentes en SBA-15 impregnada con el nitrato correspondiente.

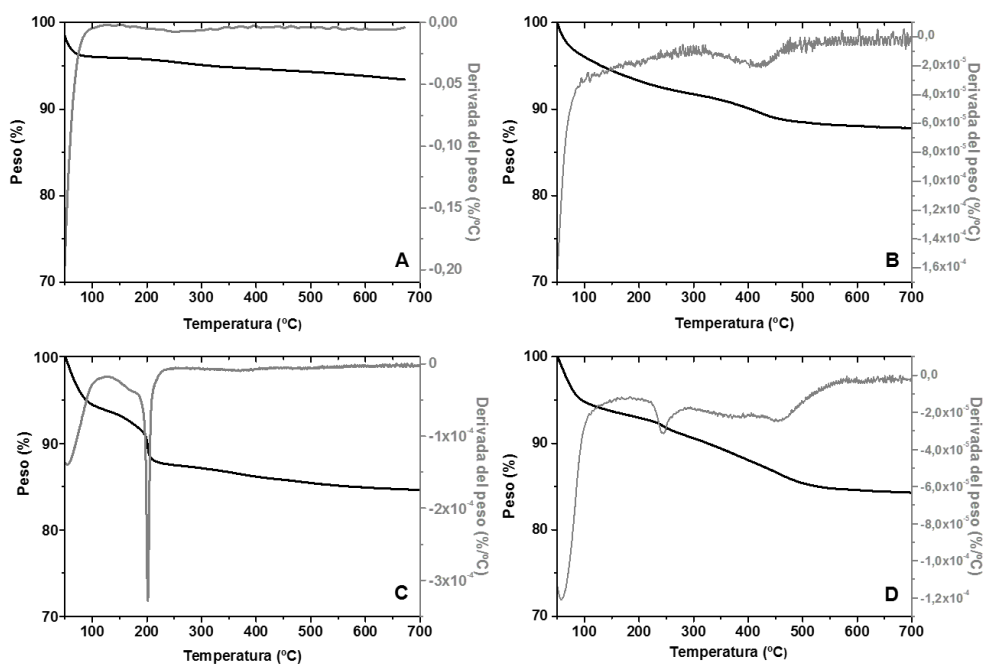


Figura 5.1: Análisis termogravimétrico en corriente de aire del material SBA-15 puro y modificado: (A) SBA-15, (B) Zr/SBA-15, (C) Ce/SBA-15 y (D) La/SBA-15.

Como se observa en la Figura 5.1, en el caso de la muestra de SBA-15 solo se observa la pérdida de agua con un mínimo alrededor de los 60°C. En el caso de la muestra impregnada con nitrato de zirconio, se puede observar la pérdida de agua por debajo de 100°C, con un mínimo localizado alrededor de los 55°C y una pérdida de peso continua entre 305-495 °C, con una máxima caída a 420°C. Esta última pérdida se atribuye a la descomposición del nitrato de zirconio a óxido de zirconio. El soporte impregnado con nitrato de cerio muestra una pérdida de peso por eliminación de agua con un mínimo localizado alrededor de los 55°C y otra pérdida muy rápida y localizada a 200°C, debida a la descomposición del nitrato de cerio en óxido de cerio. Finalmente, en el termograma de la muestra de SBA-15 impregnada con nitrato de lantano se observa la pérdida por eliminación de agua con el mínimo localizado alrededor de los 55°C, igual que en los casos anteriores, y otra pérdida de peso continua entre 120-570°C, con dos mínimos alrededor de los 245 y 455°C, debida a la descomposición del nitrato de lantano a óxido de lantano, que transcurre a través de diversas etapas que implican la formación de diferentes intermedios <sup>166</sup>.

Por tanto, con el objetivo de utilizar un mismo pretratamiento para todos los soportes, a partir de los resultados de estos análisis se seleccionó la temperatura de calcinación de 550°C para todos los soportes, para obtener los óxidos correspondientes.

El análisis de DRX permite verificar la formación de la estructura correspondiente al material mesoporoso SBA-15. La Figura 5.2 muestra los patrones de difracción de rayos X a bajo ángulo de los soportes calcinados. Para todas las muestras se observa un pico de difracción de alta intensidad y dos reflexiones de menor intensidad, correspondiente a los planos (1 0 0), (1 1 0), (2 0 0) respectivamente, característicos de la estructura mesoporosa de simetría hexagonal ordenada y bidimensional del material SBA-15. Aunque la intensidad de los picos disminuye ligeramente con la incorporación de Zr, Ce o La, se puede observar que la estructura del soporte se conserva al incorporar los promotores.

El análisis textural de los soportes se realizó mediante adsorción-desorción de N<sub>2</sub>. En la Figura 5.3 se muestran las isotermas de adsorción-desorción de nitrógeno a 77K de los soportes, junto con la distribución de poro correspondiente. En todas las muestras se observan isotermas de tipo IV, correspondientes a los materiales mesoporosos en los que el llenado de los mesoporos tiene lugar por condensación capilar, y con ciclo de histéresis H1,

## CAPÍTULO 5:

### DISCUSIÓN DE RESULTADOS

que se atribuye a materiales cuyos poros son regulares en forma y tamaño, lo que indica una vez más la conservación de la estructura porosa después de la adición de los promotores.

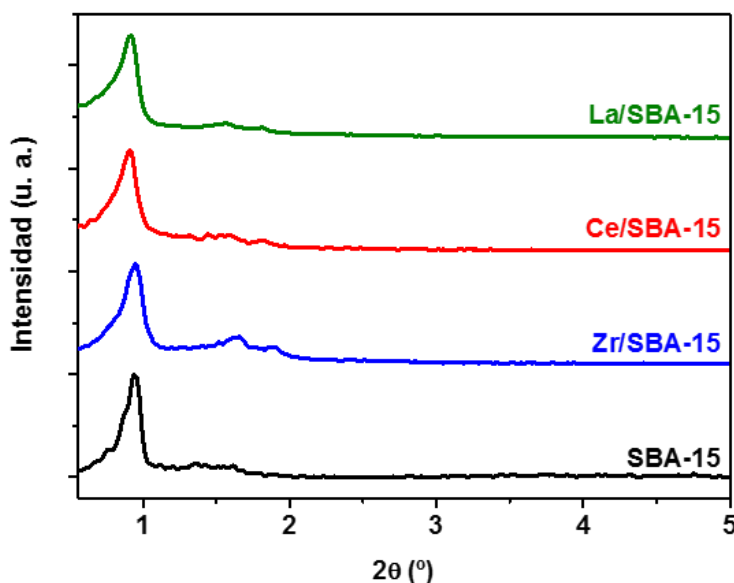


Figura 5.2: Difractogramas de rayos X del material SBA-15 puro e impregnado con Zr, Ce y La.

Sin embargo, el volumen de nitrógeno adsorbido es menor cuando se adicionan Zr, Ce o La a la estructura del material SBA-15, lo que sugiere una pérdida de área superficial y de porosidad debido a la incorporación de los promotores. La estructura porosa de la SBA-15 debe proporcionar distribuciones de poro relativamente estrechas <sup>167,168</sup>. En la Figura 5.3B se muestran las distribuciones de tamaño de poro obtenidas aplicando el método BJH a los datos de la isoterma. Como se puede observar, las muestras presentan una estrecha distribución de tamaño de poro (Figura 5.3.B), típico del material SBA-15. Sin embargo, estas distribuciones se ensanchan con la adición de los promotores, especialmente para el caso del lantano. Este último hecho se explica por la formación de una capa finamente dispersa de  $\text{La}_2\text{O}_3$  sobre el soporte <sup>169</sup>.

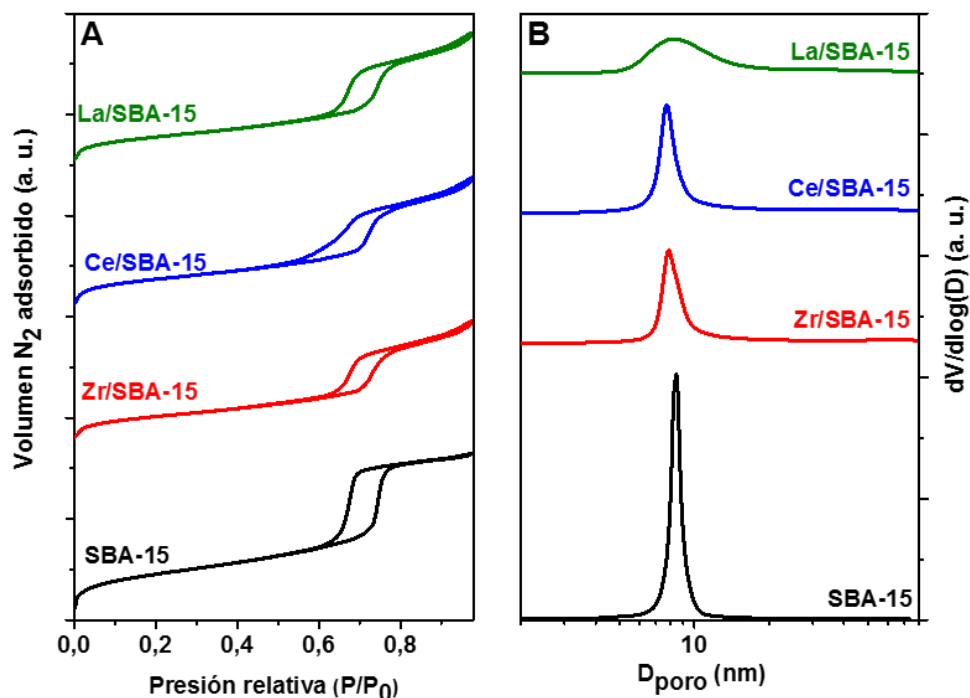


Figura 5.3: Análisis textural del material SBA-15 impregnado con Zr, Ce y La. (A) Isothermas de adsorción-desorción de N<sub>2</sub> a 77 K y (B) distribución de tamaño de poro.

En la Tabla 5.1 se muestran los valores de propiedades texturales de los soportes. Comparando el material SBA-15 con los soportes modificados, se puede observar una reducción en el área superficial, del volumen de poro y del diámetro de poro después de la incorporación de los promotores, especialmente con Zr. Esto es posiblemente debido a que las fases de Zr, Ce y La se depositan sobre el soporte, lo que bloquea parcialmente la estructura porosa de dicho material y, como consecuencia, la superficie específica y el volumen de poros del material disminuyen.

Tabla 5.1: Propiedades texturales de los soportes SBA-15, Zr/SBA-15, Ce/SBA-15 y La/SBA-15.

Soporte	S <sub>BET</sub> (m <sup>2</sup> /g)	V <sub>poro</sub> (cm <sup>3</sup> /g)	D <sub>poro</sub> (nm)
SBA-15	581	1,00	8,7
Zr/SBA-15	496	0,85	7,8
Ce/SBA-15	556	0,92	7,6
La/SBA-15	513	0,91	8,1

## CAPÍTULO 5:

### DISCUSIÓN DE RESULTADOS

Una vez caracterizados los soportes, con el fin de conocer la estructura y propiedades físico-químicas de los catalizadores preparados en este apartado y, de esta forma, determinar la influencia de la adición de elementos dopantes sobre las propiedades finales del catalizador y su actividad catalítica, se procedió a su caracterización mediante las siguientes técnicas analíticas: adsorción-desorción de N<sub>2</sub>, difracción de rayos X (DRX), reducción a temperatura programada (TPR) y microscopía electrónica de transmisión (TEM).

En la Tabla 5.2 se muestran las propiedades fisicoquímicas de los catalizadores calcinados y reducidos. Para todas las muestras, el contenido de cobalto y de zirconio, cerio o lantano medido por ICP-OES fue cercano a las cargas nominales, 7 %p/p de Co y 8,5 %p/p de Zr, Ce o La en los catalizadores calcinados. Las propiedades texturales se calcularon siguiendo el mismo procedimiento que en los soportes, y el tamaño de los cristales metálicos de cobalto han sido calculados a partir de los difractogramas de rayos X utilizando la ecuación de Scherrer, tanto para los catalizadores calcinados como los reducidos.

Tabla 5.2: Propiedades físico-químicas de los catalizadores Co/SBA-15 y Co/M/SBA-15 (M: Zr, Ce y La) calcinados y reducidos.

Catalizador	Co (%p/p)	M (%p/p)	S <sub>BET</sub> (m <sup>2</sup> /g)	V <sub>poro</sub> (cm <sup>3</sup> /g)	D <sub>poro</sub> (nm)	D <sub>Co3O4</sub> (nm)	D <sub>Co</sub> (nm)	D (%)
Co/SBA-15	7,0	-	539	0,86	8,2	9,4	7,3	13,2
Co/Zr/SBA-15	7,0	8,5	458	0,72	7,9	9,2	5,4	17,8
Co/Ce/SBA-15	7,0	8,4	478	0,73	7,8	9,2	5,6	17,1
Co/La/SBA-15	6,9	8,2	421	0,69	7,8	7,8	5,2	18,6

La Figura 5.4 muestra las isotermas de adsorción-desorción de N<sub>2</sub> y distribuciones de tamaño de poro de los catalizadores calcinados. Tanto el catalizador Co/SBA-15 como las muestras modificadas muestran isoterma del tipo IV con el ciclo de histéresis tipo H1, lo que indica una estructura mesoporosa con distribución hexagonal, típica de material SBA-15 utilizado como soporte<sup>167,168</sup>. La modificación del catalizador Co/SBA-15 mediante la adición de promotores como Ce, Zr y La mantiene casi inalterada la estructura mesoporosa del material SBA-15. Eso fue corroborados también con los análisis de DRX a bajo ángulo (no mostrados). De hecho, todos los materiales mostraron distribuciones de tamaño de poro estrechos. En comparación con el catalizador Co/SBA-15 (Tabla 5.2), la adición de Zr, Ce y La conduce a catalizadores con menores áreas superficiales, volúmenes de poro y poros



más estrechos, principalmente en el caso de Zr y La. Esto es debido al bloqueo parcial de los poros del soporte después de la incorporación de la fase activa. Comparando los catalizadores con los soportes se observa la misma tendencia para los valores de superficie específica, volumen de poro y tamaño medio de los poros. Respecto a las distribuciones de tamaño de poro (Figura 5.4A) se observa también un aumento en la anchura de la distribución, especialmente para el lantano.

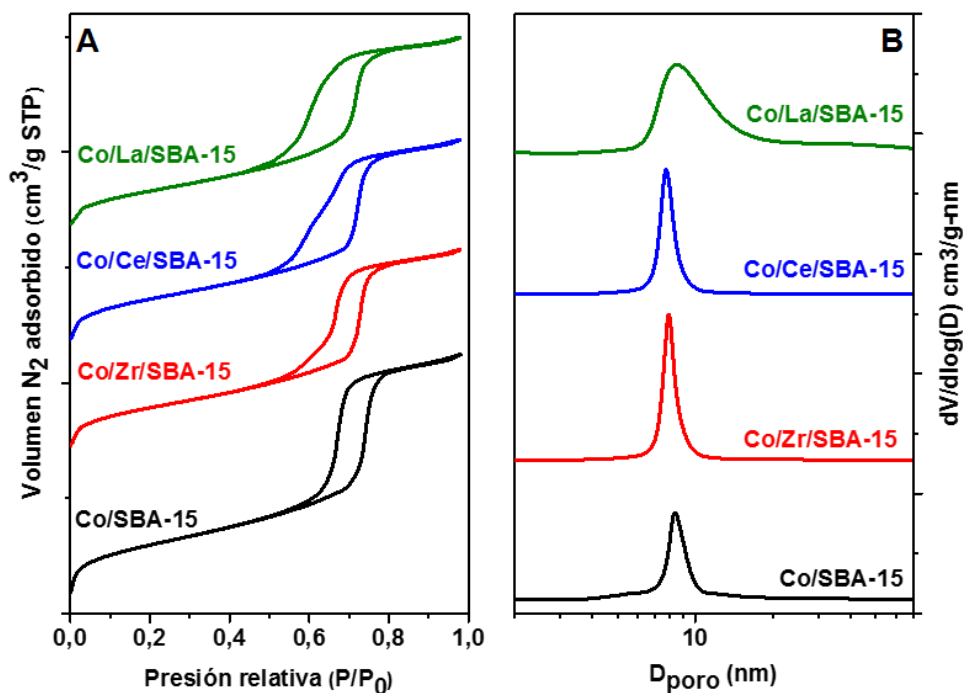


Figura 5.4: Análisis textural de los catalizadores Co/SBA-15 y Co/M/SBA-15 (M: Zr, Ce y La) calcinados. (A) Isothermas de adsorción-desorción de N<sub>2</sub> a 77 K y (B) distribución de tamaño de poro.

La Figura 5.5 muestra los patrones de difracción de rayos X a alto ángulo de los catalizadores calcinados y reducidos. En la Figura 5.5A se pueden observar los picos característicos de la estructura cúbica del Co<sub>3</sub>O<sub>4</sub> en  $2\theta = 31,3^\circ, 36,9^\circ, 44,8^\circ, 55,6^\circ, 59,4^\circ$  y  $65,3^\circ$  (JCPDS 42-1467). Como se puede observar, los catalizadores modificados muestran picos más anchos y menos intensos de óxido de Co, indicando tamaños de cristales de Co<sub>3</sub>O<sub>4</sub> más pequeños. Además, en el caso del catalizador Co/Ce/SBA-15, también se pueden observar los picos que corresponden al CeO<sub>2</sub> cúbico a  $2\theta = 28,4^\circ, 33,0^\circ, 47,3^\circ, 56,1^\circ$  y  $68,2^\circ$  (JCPDS 81 a 0792). Por el contrario, no se observan

## CAPÍTULO 5:

### DISCUSIÓN DE RESULTADOS

picos correspondientes a  $ZrO_2$ ,  $La_2O_3$ , lo cual se debe a la formación de cristales muy pequeños no detectables por DRX. En la Figura 5.5B se muestran los patrones de difracción de rayos X de los catalizadores reducidos. Puede observarse que los picos correspondientes al  $Co_3O_4$  desaparecen, observándose los picos correspondientes al  $Co^0$  ( $2\theta = 44,0^\circ$  y  $51,4^\circ$  (JCPDS-15-0806)) después de la reducción del catalizador. Sin embargo, los cristales de  $CeO_2$  no se reducen, ya que en el difractograma del catalizador reducido siguen apareciendo los picos correspondientes al óxido de cerio.

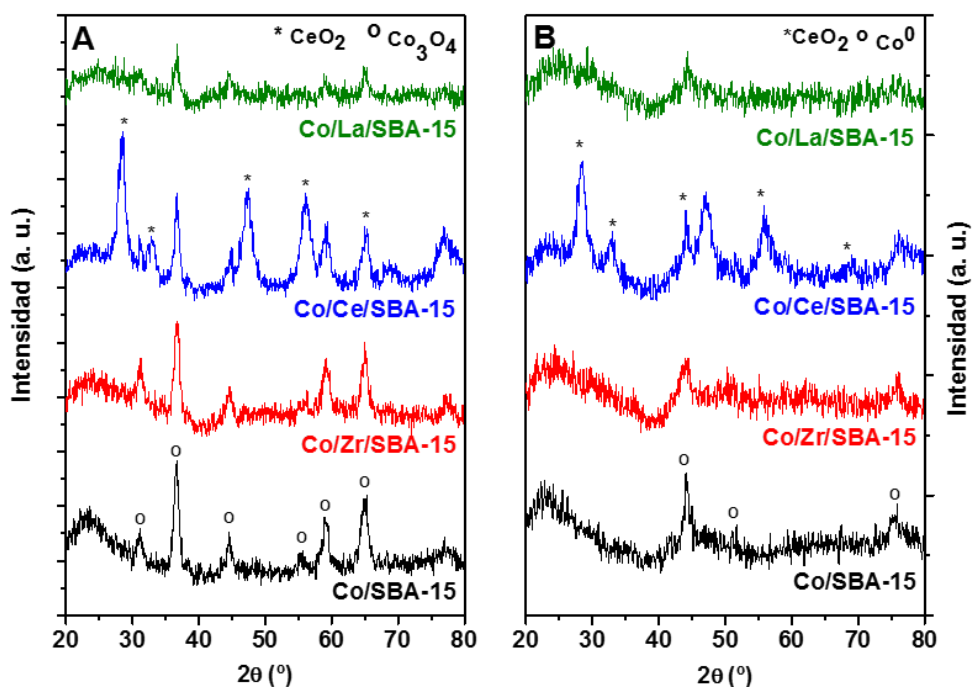


Figura 5.5: Difractogramas de rayos X de los catalizadores  $Co/SBA-15$  y  $Co/M/SBA-15$  ( $M$ : Zr, Ce y La) calcinados (A) y reducidos (B).

La Tabla 5.2 recoge el tamaño medio de los cristales de  $Co_3O_4$  y  $Co^0$  calculados mediante la ecuación de Scherrer. Observando los valores, se comprueba un aumento en la dispersión de la fase de Co debida a la incorporación de Zr, Ce y La. Además, se puede observar, en los catalizadores reducidos, que los cristales son más pequeños que en el caso de las muestras calcinadas. También se incluyen los valores de dispersión de cobalto ( $D$ ), que se calcularon a partir de los tamaños de los cristales de Co,  $D_{Co}$  (nm), aplicando la ecuación  $D = 96 / D_{Co}^{170}$ . Esta ecuación asume una geometría esférica para las partículas de metal, y una densidad superficial del Co de  $14,6 \text{ atm/nm}^2$ .

Según los datos, la muestra de Co/SBA-15 tiene los mayores tamaños de cristal de  $\text{Co}^0$  mientras que en las muestras modificadas son más pequeños, sobre todo en el caso de La.

La Figura 5.6 muestra los perfiles de TPR de las muestras calcinadas. En todas las muestras se observan varios picos de reducción a diferentes temperaturas.

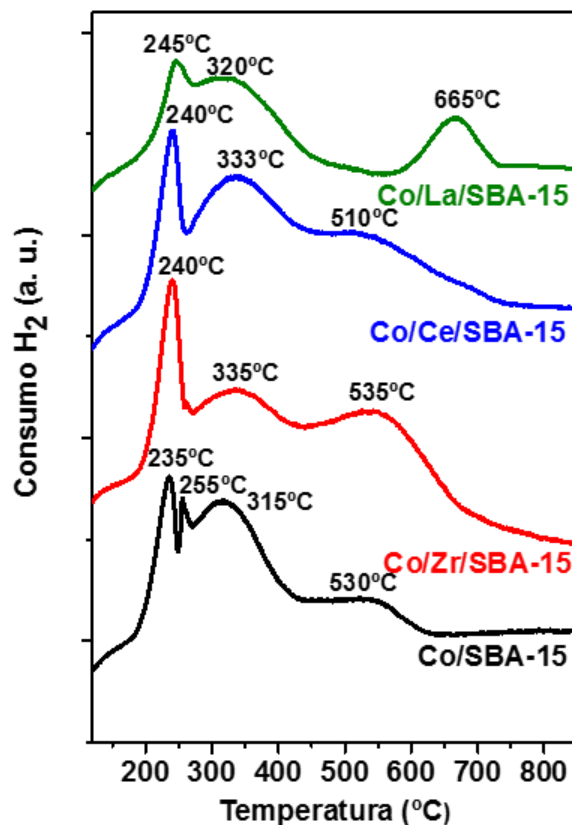


Figura 5.6: Perfiles de TPR de los catalizadores Co/SBA-15 y Co/M/SBA-15 (M: Zr, Ce y La) calcinados.

La muestra de Co/SBA-15 presenta tres primeros picos de reducción a baja temperatura, con máximos situados en 235, 255 y 315 °C, lo que corresponde al proceso de reducción por etapas donde los cristales de  $\text{Co}_3\text{O}_4$  se reducen en primer lugar a  $\text{CoO}$  y luego a  $\text{Co}^0$ <sup>171</sup>. El cuarto pico de reducción por encima de 500°C corresponde a otras especies de óxidos de cobalto con una fuerte interacción con el soporte SBA-15, cuyo grado de interacción es proporcional a la temperatura de reducción<sup>172-174</sup>. Como se explicó anteriormente, las

## CAPÍTULO 5:

### DISCUSIÓN DE RESULTADOS

muestras modificadas presentan cristales de  $\text{Co}_3\text{O}_4$  más pequeños, los cuales van a interactuar en gran medida con el soporte, por lo que es razonable obtener picos de reducción desplazados hacia temperaturas más altas <sup>172,174-176</sup>. Además, esta mayor interacción de las muestras modificadas proporciona más estabilidad a la fase metálica, lo que explica la formación de cristales más pequeños de la fase de Co. En este sentido, los catalizadores modificados presentan un primer pico de reducción de óxido de cobalto a 240-245 °C <sup>95</sup> y el segundo alrededor de 325-330 °C. Por lo tanto, es razonable pensar que estas partículas de óxido de cobalto más pequeñas de los catalizadores modificados apenas se redujeron a estas temperaturas en comparación con partículas de óxido de cobalto más grandes que se encuentran en el catalizador Co/SBA-15. En línea con esto, la contribución relativa del tercer pico por encima de 500 °C, al perfil global de reducción, aumentó para las muestras modificadas, ya que se produce la reducción de estos cristales más pequeños que tienen mayor interacción con el soporte. En este caso, la reducción a alta temperatura tiene la contribución de las especies de óxido de cobalto que interactúan fuertemente con el soporte SBA-15 junto con los cristales de los óxidos de los promotores como se evidencia por análisis EDX, que se explicara más adelante. Se han encontrado varios estudios donde se afirma la fuerte interacción con el soporte de los óxidos metálicos de los promotores debida a la incorporación de Zr y Ce <sup>177,178</sup>. En el caso del catalizador de Co/La/SBA-15, la temperatura de este tercer pico de reducción es mayor (alrededor de 665 °C) y puede también ser debido a la reducción de la perovskita  $\text{LaCoO}_3$  <sup>174</sup>.

La Figura 5.7 muestra las imágenes de TEM de los catalizadores calcinados. En todas las muestras se puede observar la estructura mesoporosa con simetría hexagonal del material SBA-15 utilizado como el soporte. Las partículas más oscuras corresponden al  $\text{Co}_3\text{O}_4$  depositado sobre el soporte. Como puede verse en la ampliación de la Figura 5.7A, la muestra de Co/SBA-15 contiene agregados metálicos relativamente grandes (> 80 nm) de partículas más pequeñas de  $\text{Co}_3\text{O}_4$  (9-19 nm). Sin embargo, los catalizadores modificados muestran una mayor homogeneidad en la distribución de las partículas de  $\text{Co}_3\text{O}_4$  sobre el soporte. Por tanto, los catalizadores modificados presentan partículas más pequeñas y con mayor dispersión, lo cual explica las diferencias observadas en los análisis de TPR. Según el análisis EDX, estas partículas se componen de cristales de  $\text{Co}_3\text{O}_4$  y  $\text{ZrO}_2$ ,  $\text{La}_2\text{O}_3$  o  $\text{CeO}_2$ .

En resumen, a partir de la caracterización de los catalizadores, se puede concluir que se obtuvo una mayor dispersión de metal y una mayor

interacción entre la fase de Co y el soporte por la incorporación de Zr, Ce y La al material SBA-15, manteniéndose en todos los casos la estructura mesoporosa del soporte. Un comportamiento similar se ha observado para catalizadores de Cu-Ni/SBA-15 catalizadores modificados con Ce y La <sup>169</sup> y para catalizadores de Co/SiO<sub>2</sub> modificados por Zr y La <sup>177</sup>.

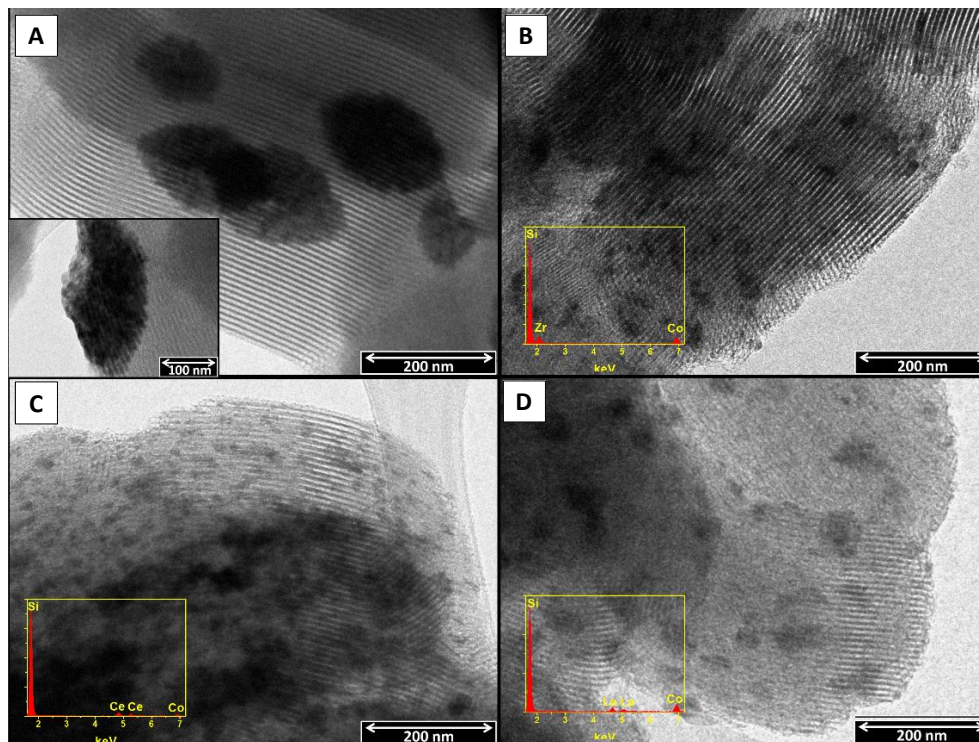


Figura 5.7: Micrografías de TEM y EDX de los catalizadores calcinados: (A) Co/SBA-15, (B) Co/Zr/SBA-15, (C) Co/Ce/SBA-15 y (D) Co/La/SBA-15.

### 5.1.2 Ensayos catalíticos: Efecto de la temperatura y la velocidad espacial de reacción.

La etapa inicial de la experimentación realizada en este apartado consistió en la realización de ensayos bajo diferentes condiciones de operación, con el objetivo de establecer la influencia de estas variables sobre el reformado con vapor de glicerol y determinar unas condiciones de trabajo óptimas para estudiar la actividad catalítica de los materiales preparados. En todos los experimentos referidos en este apartado, se ha empleado el catalizador Co/SBA-15.

## CAPÍTULO 5:

### DISCUSIÓN DE RESULTADOS

Las variables de operación consideradas para el estudio fueron: la temperatura de reacción y la velocidad espacial de reacción. Para estudiar el efecto de la temperatura de reacción sobre la conversión catalítica del glicerol se realizaron experimentos a diferentes temperaturas (400, 500 y 600 °C), manteniendo constantes el resto de variables ( $S/C=2$ ,  $Q_{N_2}=60$  mL/min,  $P=1$  atm). Por su parte, la variación de la velocidad espacial (WHSV), que se define como el caudal másico de alimentación líquida entre la masa de catalizador, se realizó modificando la cantidad de catalizador empleado durante la reacción en el intervalo 0,1-0,3 g, consiguiendo los valores de WHSV: 23,2, 11,6 y 7,7  $h^{-1}$ . Para llevar a cabo cada experimento se mantuvo el caudal de alimentación constante e igual a 0,075 mL/min.

Los resultados catalíticos del reformado con vapor de glicerol se resumen en la Figura 5.8 en términos de conversión frente a velocidad espacial a para diferentes TOS, la Figura 5.9 en términos de conversión de glicerol frente a la temperatura y la velocidad espacial de reacción. En la Tabla 5.3 se muestran los valores de la composición de los productos de la corriente gaseosa.

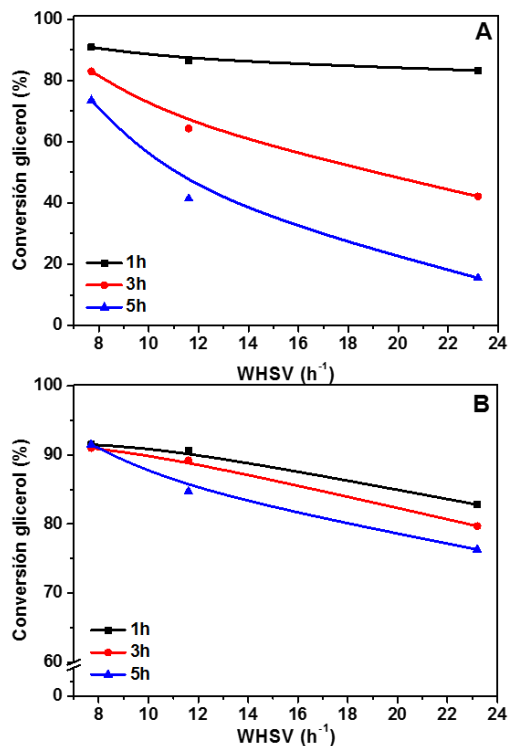


Figura 5.8: Conversión de glicerol frente a la velocidad espacial utilizando el catalizador de Co/SBA-15 a diferentes TOS. (A) 400°C y (B) 600°C ( $S/C=2$ ).

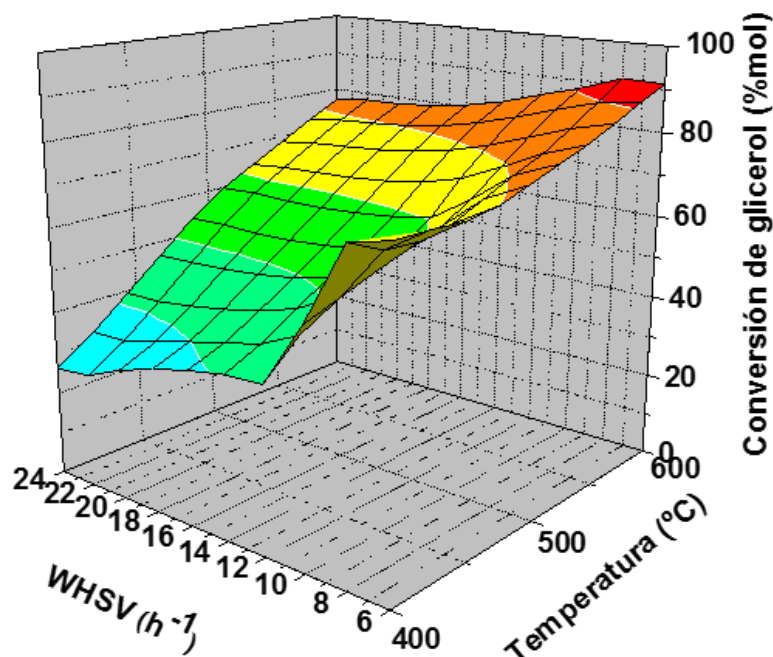


Figura 5.9: Conversión de glicerol utilizando el catalizador de Co/SBA-15. Efecto de la temperatura y la velocidad espacial de reacción (TOS=5h y S/C=2).

En todos los experimentos realizados a mayores temperaturas se alcanzó un mayor grado de conversión. Al ser una reacción endotérmica se justifica que las mejores conversiones se den a mayores temperaturas. Además, durante los experimentos se observó la tendencia decreciente de la conversión conforme avanza la reacción. Durante el transcurso de las dos primeras horas la reacción tiende a estabilizarse, manteniendo la conversión constante. Pero conforme avanza el tiempo, la actividad del catalizador disminuye y esta disminución se ve más acusada a menores temperaturas, ya que, a estas temperaturas, el catalizador tiene menos capacidad catalítica para convertir el glicerol a productos gaseosos. Por otro lado, como se observa en la Tabla 5.3, los experimentos realizados a menor temperatura presentaron una mayor cantidad de productos líquidos, lo cual se traduce en un menor rendimiento a productos gaseosos. El análisis de la fracción líquida mostró la formación de compuestos no deseados, tales como acroleína, propilenglicol, hidroxiacetona, acetaldehído, ácido acético y etanol, en concentraciones inferiores a 3 %p/p.

## CAPÍTULO 5:

### DISCUSIÓN DE RESULTADOS

En cuanto al efecto de la velocidad espacial de reacción, se deduce que, a menor velocidad espacial, habrá mayor cantidad de catalizador presente en el lecho catalítico y, por tanto, un mayor número de centros activos lo que dará lugar a conversiones mayores. Además, a menores velocidades espaciales se consigue aumentar el tiempo de contacto entre los reactivos y los centros activos del catalizador. Por tanto, velocidades espaciales excesivamente elevadas disminuyen el tiempo de residencia de los reaccionantes, reduciendo de este modo la conversión de glicerol. Al aumentar la velocidad espacial de alimentación, se aprecia una tendencia decreciente del rendimiento en la fase gaseosa. Si la velocidad espacial aumenta, los reactivos recorren el volumen del reactor más rápidamente, reduciendo las reacciones de reformado, y favoreciendo la formación de productos no deseados. De este modo, la producción de líquidos aumenta con el incremento de la velocidad espacial, a costa de la reducción en el rendimiento de la fase gaseosa, ya que el catalizador no es capaz de convertir totalmente el glicerol a productos gaseosos debido a que el tiempo de residencia de los reactivos es menor.

*Tabla 5.3: Distribución de productos en el reformado con vapor de glicerol usando el catalizador Co/SBA-15 (TOS=5h y S/C=2).*

Temperatura (°C)	WHSV (h <sup>-1</sup> )	Y <sub>gases</sub> (%p/p)	Distribución productos (%mol)					CO <sub>2</sub> /CO
			H <sub>2</sub>	CO <sub>2</sub>	CO	CH <sub>4</sub>	C <sub>2</sub> H <sub>4</sub>	
400	23,2	39,5	49,5	30,1	19,3	1,1	0,0	1,6
	11,6	40,9	48,7	29,3	21,3	0,7	0,0	1,4
	7,7	41,0	52,3	28,5	18,5	0,6	0,1	1,5
500	23,2	44,2	48,6	32,8	18,1	0,5	0,0	1,8
	11,6	45,7	49,5	29,5	20,7	0,3	0,0	1,4
	7,7	48,9	54,0	27,8	18,0	0,2	0,0	1,5
600	23,2	46,1	49,4	31,8	18,7	0,1	0,0	1,7
	11,6	53,1	51,6	29,7	18,9	0,0	0,8	1,6
	7,7	61,6	57,1	26,6	16,3	0,0	0,0	1,6

En cuanto a la distribución de productos, como es de esperar, a menor temperatura se obtiene menor producción de H<sub>2</sub> y CO<sub>2</sub>, lo cual coincide con valores más elevados de CO y CH<sub>4</sub>. Esto es consecuencia de que al aumentar la temperatura se favorecen las reacciones de WGS y el reformado de metano, consiguiéndose de este modo también un aumento en la producción de hidrógeno.



En la Tabla 5.3 se puede apreciar cómo, en la distribución de productos gaseosos, los efectos de la variación de la velocidad espacial no son tan acusados como en el caso de la variación de la temperatura de reacción. No obstante, se aprecia una tendencia creciente en la producción de hidrógeno al disminuir la velocidad espacial de reacción, mientras que el efecto contrario se observa en la cantidad de metano, disminuyendo al disminuir la velocidad espacial. Esto es debido, como ya se ha comentado anteriormente, a que al aumentar la velocidad espacial el tiempo de contacto de los reactivos con los centros activos del catalizador es menor, desfavoreciendo las reacciones de reformado, lo cual implica la producción de productos gaseosos no deseados.

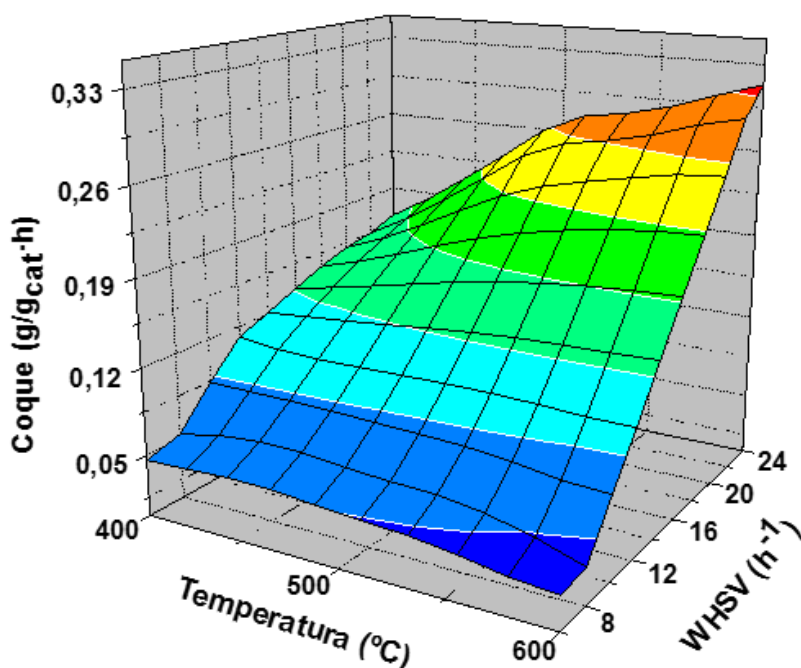


Figura 5.10: Cantidad de coque formado en el reformado de glicerol utilizando el catalizador de Co/SBA-15. Efecto de la temperatura y la velocidad espacial de reacción (TOS=5h y S/C=2).

En la Figura 5.10 se muestra la cantidad de coque depositada durante la reacción, determinada mediante análisis termogravimétrico del catalizador usado. Como se puede comprobar, en las reacciones llevadas a cabo a menor temperatura de reacción la cantidad de coque depositada es menor para velocidades espaciales elevadas. Lo cual es lógico, ya que, como se ha comentado anteriormente, la cantidad de compuestos carbonosos no deseados en la fracción líquida es mayor, no llegando a permitir que se

## CAPÍTULO 5:

### DISCUSIÓN DE RESULTADOS

deposite carbón sobre los centros activos del catalizador. Por otro lado, a temperaturas elevadas está favorecida la reacción de gasificación del coque, por lo que la cantidad de coque depositada durante la reacción no conlleva valores elevados. Además, se observa que a temperaturas elevadas y bajas velocidades espaciales de reacción la deposición de coque es menor, ya que no se favorece la formación de depósitos carbonosos debido a la conversión prácticamente total de glicerol. Por tanto, se puede concluir que la cantidad de coque depositado se ve afectado con la temperatura a velocidades espaciales altas.

A modo de resumen de los resultados catalíticos descritos, es posible concluir que la variación de la temperatura y de la velocidad espacial de reacción, implican una alteración importante en el proceso ya que no sólo tienen influencia directa sobre las reacciones primarias y secundarias del proceso, sino también sobre la desactivación del catalizador. Considerando este hecho, se han seleccionado unas condiciones de operación de 500-600 °C y 7,7 h<sup>-1</sup> para llevar a cabo la evaluación de la actividad catalítica de los diferentes materiales sintetizados. En estas condiciones, se maximiza la producción de hidrógeno, además de alcanzar un óptimo grado de conversión de glicerol y los efectos de desactivación del catalizador por deposición de coque se encuentran relativamente minimizados.

#### **5.1.3 Ensayos catalíticos: Efecto de la adición de Zr, Ce y La.**

En este apartado se ha estudiado el efecto de la adición de Zr, Ce y La al catalizador Co/SBA-15, llevando a cabo las reacciones bajo las condiciones de operación seleccionadas en el apartado anterior.

Los catalizadores que se han descrito en este apartado fueron sometidos a ensayos de reformado con vapor de glicerol a 500 y 600°C, una relación S/C=2,0, una LHSV=15 h<sup>-1</sup> y una WHSV=7,7h<sup>-1</sup>. En la Figura 5.11 se resumen los resultados catalíticos del reformado con vapor de glicerol, en términos de conversión de glicerol frente al tiempo de reacción. En la Tabla 5.4 se muestra la composición de los productos de la corriente gaseosa a un TOS de 5h. Los productos líquidos también se recogieron durante la reacción y se analizaron, confirmándose que esta corriente contiene glicerol y productos intermedios no convertidos, tales como acroleína, propilenglicol, hidroxiacetona, acetaldehído, ácido acético y etanol, en concentraciones inferiores a 1,5 %p/p.

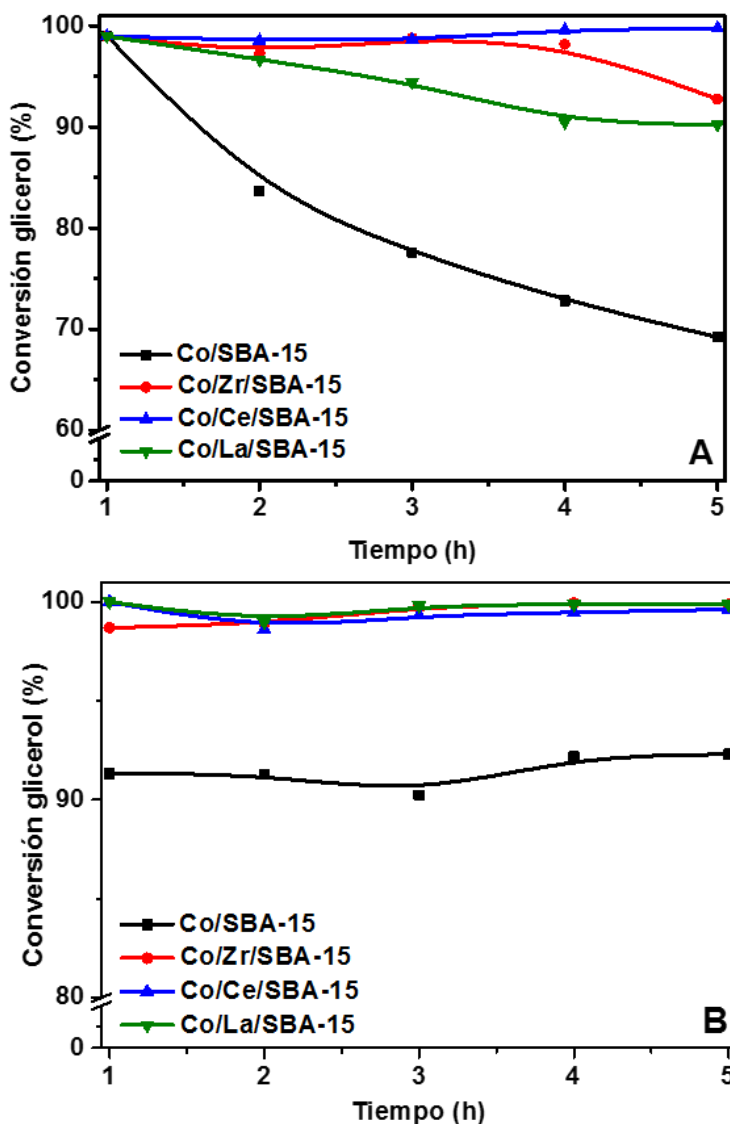


Figura 5.11: Conversión de glicerol a 500°C (A) y 600°C (B) sobre catalizadores de Co/SBA-15 y Co/M/SBA-15 (M= Zr, Ce y La)(S/C=2,0, LHSV=15 h<sup>-1</sup>, WHSV=7.7 h<sup>-1</sup>).

Analizando los resultados a 500°C, el catalizador Co/SBA-15 se desactiva en mayor medida que los catalizadores modificados, donde la conversión de glicerol cae de un 98 % a un 75% en un par de horas (de 1 a 3 horas de reacción). Por el contrario, el catalizador Co/Ce/SBA-15 mantiene casi constante la conversión de glicerol inicial, próxima al 100%, a lo largo de las 5 horas de reacción.

## CAPÍTULO 5:

### DISCUSIÓN DE RESULTADOS

Como puede verse en la Tabla 5.4, el catalizador Co/Zr/SBA-15 conduce a una mayor cantidad de coque depositada. Ello es debido a los sitios ácidos del óxido de zirconio, que catalizan reacciones de deshidratación que producen etileno, que es el responsable de que la cantidad de coque depositada sea más alta para este catalizador durante el reformado con vapor de glicerol a 500 °C. Por otro lado, el catalizador Co/Ce/SBA-15 dio lugar a un menor rendimiento a productos líquidos, lo cual es de esperar ya que es el que mejor actividad catalítica muestra en el reformado con vapor de glicerol en términos de conversión a productos gaseosos y depósito de coque. Además, la Tabla 5.4 también muestra que la muestra de Co/Ce/SBA-15 produce menos coque que la muestra Co/SBA-15 a pesar de su conversión más alta. Ello puede ser debido a las propiedades redox del CeO<sub>2</sub> y la alta movilidad de oxígeno, que reducen los depósitos de carbón en las reacciones de reformado con vapor <sup>124</sup>. La mayor estabilidad del catalizador Co/Ce/SBA-15 puede estar también relacionada con sus propiedades texturales (Tabla 5.2), lo que va a dificultar la desactivación por taponamiento debido a los depósitos de coque sobre los sitios activos. El catalizador Co/La/SBA-15 produce menos cantidad de coque que el resto de catalizadores, esto puede ser debido a la incorporación de La<sub>2</sub>O<sub>3</sub> al catalizador puede generar especies oxicarbonatadas (La<sub>2</sub>O<sub>2</sub>CO<sub>3</sub>), las cuales reaccionan con el carbón depositado para producir CO y óxido de lantano de nuevo <sup>179</sup>.

Tabla 5.4: Distribución de productos en el reformado con vapor de glicerol usando catalizadores Co/SBA-15 y Co/M/SBA-15 (M: Ce, Zr, La) (TOS=5h, S/C=2,0, LHSV=15 h<sup>-1</sup>, WHSV=7.7 h<sup>-1</sup>).

T (°C)	Catalizador	Y <sub>gases</sub> (%)	Distribución de productos (%mol)					CO <sub>2</sub> /CO	Coque (mg/g <sub>cat</sub> h)
			H <sub>2</sub>	CO <sub>2</sub>	CO	CH <sub>4</sub>	C <sub>2</sub> H <sub>4</sub>		
500	Co/SBA-15	48,9	54,0	27,8	18,0	0,2	0,0	1,5	0,028
	Co/Zr/SBA-15	39,5	41,8	27,7	28,6	1,4	0,5	1,0	0,058
	Co/Ce/SBA-15	57,4	48,2	43,7	5,2	3,2	0,0	8,4	0,025
	Co/La/SBA-15	39,2	40,9	35,6	22,6	0,8	0,0	1,6	0,023
600	Co/SBA-15	61,6	57,1	26,6	16,3	0,0	0,0	1,6	0,022
	Co/Zr/SBA-15	62,7	75,2	13,6	7,6	1,9	1,7	1,8	0,024
	Co/Ce/SBA-15	69,0	68,2	23,9	7,1	0,8	0,0	3,4	0,024
	Co/La/SBA-15	63,3	73,5	18,5	6,1	1,6	0,0	3,0	0,020

En cuanto a la distribución de productos, el catalizador Co/Ce/SBA-15 produce mayores cantidades de  $\text{CO}_2$  y muy bajas cantidades de CO, ya que como se mencionó antes, el óxido de cerio mejora la movilidad del oxígeno y la reactividad con el agua, lo que favorece la reacción de WGS, mientras que el reformado con vapor de metano puede reducirse levemente, produciendo así un mayor rendimiento a gases y, por tanto, una mayor producción de hidrógeno <sup>169</sup>. Por lo tanto, el catalizador Co/Ce/SBA-15 producirá más hidrógeno que los catalizadores Co/Zr/SBA-15 y Co/La/SBA-15.

Al aumentar la temperatura de reacción hasta 600°C, la conversión de glicerol inicial del catalizador Co/SBA-15 es inferior que la alcanzada a 500 °C. Por el contrario, los catalizadores modificados mantienen la conversión de glicerol cerca de 100% a lo largo de todo el tiempo de reacción. Este hecho puede explicarse porque los cristales más grandes de  $\text{Co}^0$ , medidos por difracción de rayos X en Co/SBA-15 (7,3 nm), son menos activos a 600°C que los cristales más pequeños (5,6 a 5,2 nm) y por la mejor dispersión de los cristales de Co encontrada en los catalizadores modificados (véase Tabla 5.2). En cuanto a la distribución de productos, se observa cómo los catalizadores modificados mejoran la producción de hidrógeno en comparación con Co/SBA-15, porque de acuerdo a los perfiles de reducción que se muestran en la Figura 5.6, los catalizadores modificados requieren temperaturas superiores a 520-530 °C para obtener especies de cobalto completamente reducidas.

En resumen, se ha observado que la actividad catalítica disminuye con el tiempo para la muestra no modificada, lo que condujo a una mayor cantidad de productos líquidos y sólidos. Sin embargo, los catalizadores modificados con Zr, Ce y La lograron conversiones cercanas al 100 %mol, que se mantuvo constante con el tiempo, y una mayor producción de hidrógeno, sobre todo a mayor temperatura.

## 5.2 REFORMADO CON VAPOR DE GLICEROL USANDO CATALIZADORES Ni/SBA-15. EFECTO DE LA ADICIÓN DE Ca Y Mg.

El objetivo del presente apartado es el estudio del reformado con vapor de glicerol utilizando catalizadores soportados con Ni como fase activa. De acuerdo con la bibliografía, los catalizadores basados en Ni han obtenido muy buenos resultados catalíticos en el reformado de glicerol en términos de conversión y selectividad a hidrógeno<sup>126,180,181</sup>. Además, en trabajos previos de reformado con vapor de etanol llevados a cabo con catalizadores de Ni y Co, se ha observado que los catalizadores que contiene Ni como fase activa obtienen mejores resultados en cuanto a conversión de etanol y producción de hidrógeno<sup>174</sup>.

Con la finalidad de mejorar las propiedades de los catalizadores de Ni soportados sobre el material mesoporoso SBA-15 para la reacción de reformado de glicerol con vapor, se estudió el efecto de la modificación del soporte por introducción de elementos que mejoren su comportamiento catalítico, en particular la consecución de una mayor actividad y reducción de la cantidad de carbono depositado. Las principales estrategias para ello fueron:

- 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 de una menor deposición de coque para desfavorecer la desactivación del catalizador.
- Mejora de la reducibilidad de la fase activa, lo cual inhibe su reoxidación, consiguiendo una mayor actividad y estabilidad del catalizador.

En este sentido, los elementos alcalinotérreos han sido utilizados en el reformado de compuestos oxigenados, ya que mejoran las propiedades y el comportamiento de los catalizadores en esta reacción<sup>182-184</sup>. Además, el método de preparación de catalizadores dopados también juega un papel importante, ya que el efecto del promotor es mayor cuando el soporte se impregna con el elemento dopante antes que con la fase activa<sup>183</sup>.

Por ello, en este apartado se estudia la influencia de la incorporación de elementos alcalino térreos (Ca y Mg) en catalizadores con un 7 %p/p de Ni soportados sobre el material mesoporoso SBA-15. El soporte SBA-15 se modificó por impregnación a humedad incipiente con disoluciones acuosas

de  $\text{Mg}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$  y  $\text{Ca}(\text{NO}_3)_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$  en la concentración apropiada para conseguir, tras la calcinación, contenidos del 7 %p/p de Mg o Ca en el soporte final modificado. Las muestras se nombraron como Ni/SBA-15, Ni/Mg/SBA-15 y Ni/Ca/SBA-15.

### 5.2.1 Caracterización de catalizadores.

En primer lugar, con el fin de conocer la estructura y propiedades físico-químicas del material SBA-15 y de los soportes modificados por la adición de Mg y Ca, se procedió a la caracterización de los soportes mediante las siguientes técnicas analíticas: análisis termogravimétrico, difracción de rayos X y adsorción-desorción de  $\text{N}_2$ . De esta forma, se puede determinar la influencia de la adición de elementos alcalino térreos sobre las propiedades finales del catalizador y su actividad catalítica.

Con el objetivo de seleccionar la mínima temperatura de calcinación que conduzca a la obtención del óxido del elemento alcalinotérreo correspondiente en los soportes modificados con la menor sinterización, los soportes impregnados se sometieron a análisis termogravimétrico en corriente de aire. La Figura 5.12 muestra los termogramas correspondientes al material SBA-15 y a los precursores de los soportes Mg/SBA-15 y Ca/SBA-15, consistentes en SBA-15 impregnada con nitrato de magnesio y de calcio, respectivamente.

Como se observa en la Figura 5.12, en el caso de la muestra de SBA-15 solo se observa la pérdida de agua con el mínimo de la velocidad de pérdida de peso situado alrededor de los 60°C. Mientras que, en el caso de la muestra impregnada con nitrato de magnesio, se puede observar la pérdida de agua con el mínimo situado alrededor de los 60°C y otra pérdida de peso entre 250-540°C, con el mínimo situado a 450°C. Esta pérdida se atribuye a la descomposición del nitrato de magnesio a óxido de magnesio. Para el caso de la muestra de SBA-15 impregnada con nitrato de calcio se observa la pérdida por eliminación de agua con el mínimo situado alrededor de los 60°C, igual que en el caso anterior, y otra pérdida de peso entre 320-580°C, con el mínimo situado alrededor de los 415°C, debida a la descomposición del nitrato de calcio a óxido de calcio.

Por tanto, con el objetivo de utilizar un mismo pretratamiento para todos los soportes, se seleccionó la temperatura de calcinación de 550°C para obtener los óxidos correspondientes.

## CAPÍTULO 5:

### DISCUSIÓN DE RESULTADOS

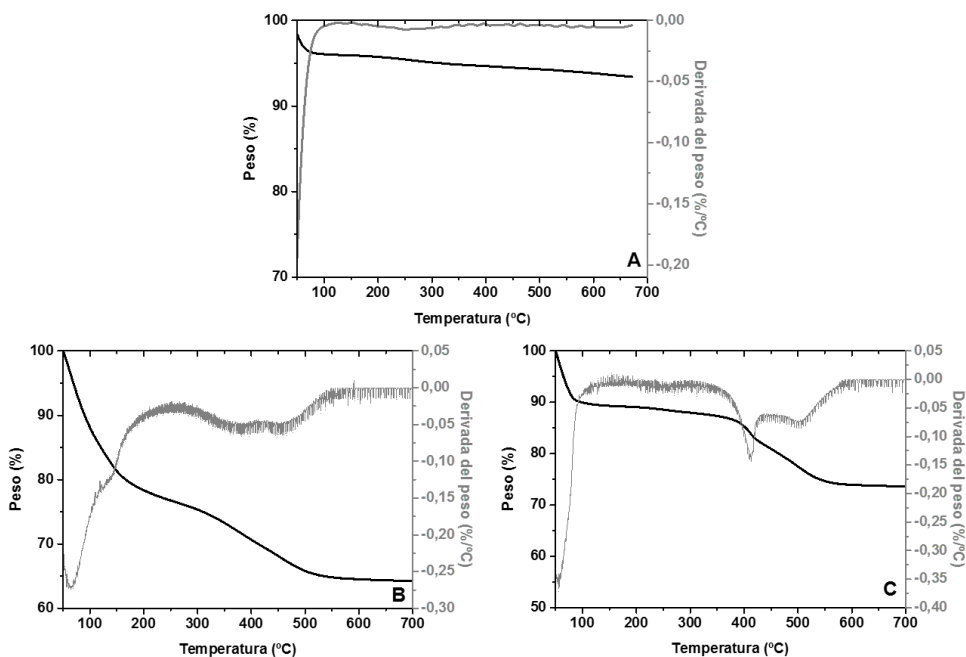


Figura 5.12: Análisis termogravimétrico en corriente de aire del material SBA-15 puro y modificado con precursores alcalinotérreos: (A) SBA-15, (B) Ca/SBA-15 y (C) Mg/SBA-15.

El análisis de DRX sirve para verificar la estructura correspondiente al material mesoporoso SBA-15. La Figura 5.13 muestra los patrones de difracción de rayos X a bajo ángulo de los soportes calcinados. Para todas las muestras se observa un pico de difracción de alta intensidad y dos reflexiones de menor intensidad, correspondiente a los planos (1 0 0), (1 1 0), (2 0 0) respectivamente, característicos de la estructura mesoporosa de simetría hexagonal ordenada y bidimensional del material SBA-15. Aunque la intensidad de los picos disminuye ligeramente con la incorporación de Ca o Mg, se puede observar que la estructura del soporte se conserva al incorporar los elementos alcalinotérreos.

Los patrones de difracción a alto ángulo no se muestran, ya que no se observó ningún pico correspondiente a ninguna de las especies de Mg y Ca. Esto es indicativo de una alta dispersión de estos óxidos sobre el soporte, proporcionando tamaños de cristales muy pequeños, que no pueden observarse por DRX.



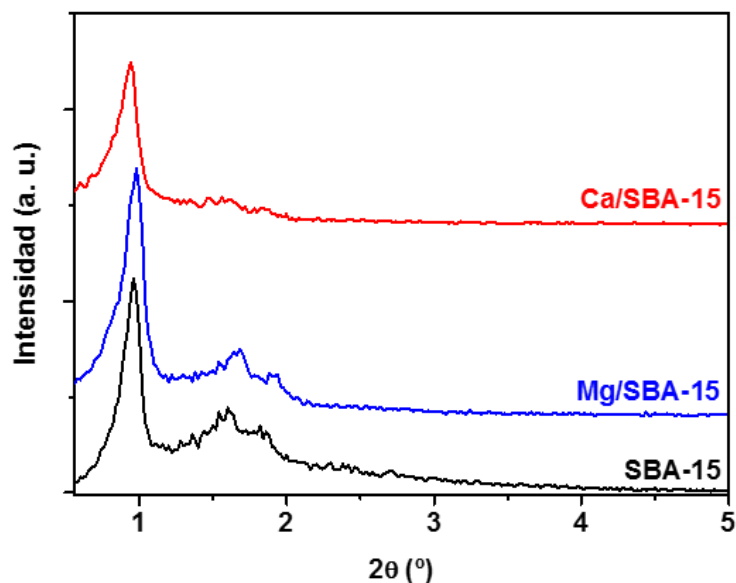


Figura 5.13: Difractogramas de rayos X del material SBA-15 original y los impregnados con precursores alcalinotérreos (Mg y Ca).

En la Figura 5.14 se muestran las isoterma de adsorción-desorción de nitrógeno a 77K de los soportes, junto con la distribución de poro correspondiente, obtenida aplicando el método BJH.

En todas las muestras se observan isoterma de tipo IV, correspondientes a los materiales mesoporosos en los que el llenado de los mesoporos tiene lugar por condensación capilar. También se observa ciclo de histéresis H1, que se atribuye a materiales cuyos poros son regulares en forma y tamaño que dan lugar a distribuciones de tamaño de poro relativamente estrecha (Figura 5.14.B) <sup>167,168</sup>. Esto indica la conservación de la estructura porosa después de la adición promotores.

Sin embargo, el volumen de nitrógeno adsorbido es menor cuando se adicionan Mg y, sobre todo, Ca al material SBA-15. Esto indica una pérdida de área superficial y de porosidad debido a la incorporación de los promotores. Por otra parte, las muestras presentan una estrecha distribución de tamaño de poro, alrededor de 8,7 nm (Figura 5.14.B), típica del material SBA-15. Sin embargo, para el soporte modificado con Ca dicha distribución es más ancha, esto puede deberse a que, en comparación con el MgO, el CaO tiene una menor densidad lo cual da lugar a un mayor recubrimiento de la superficie del soporte <sup>122</sup>.

## CAPÍTULO 5:

### DISCUSIÓN DE RESULTADOS

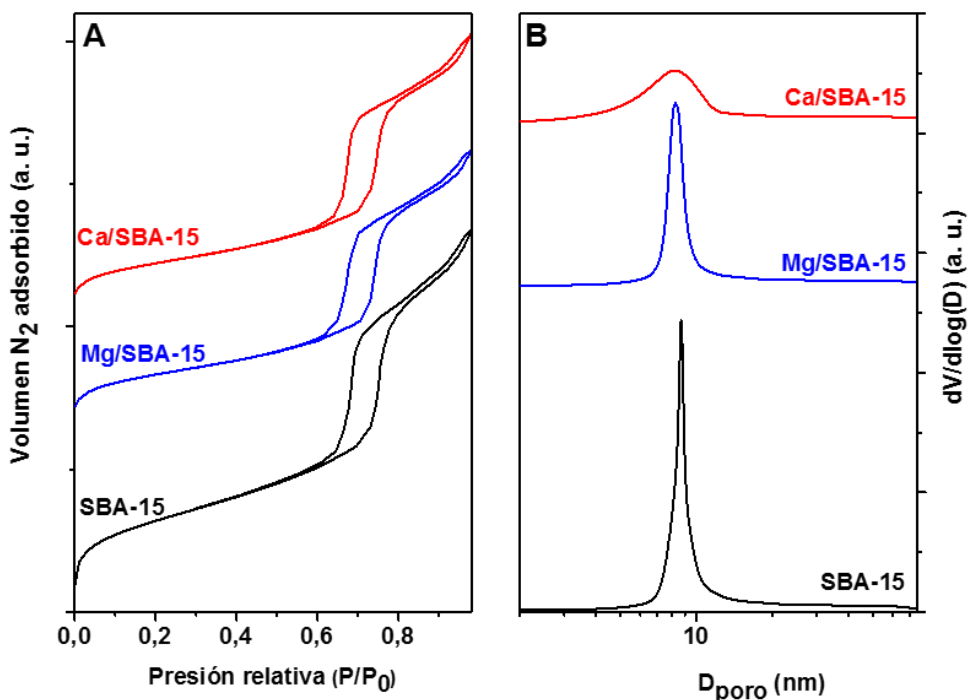


Figura 5.14: Análisis textural del material SBA-15 original y los impregnados con precursores alcalinotérreos (Mg y Ca). (A) Isotermas de adsorción-desorción de  $N_2$  a 77 K y (B) distribución de tamaño de poro.

En la Tabla 5.5 se muestran los valores de propiedades texturales de los soportes. Comparando el material SBA-15 con los soportes modificados, se puede observar una reducción significativa en el área superficial y del volumen de poro después de la incorporación de los promotores, especialmente con Ca, mientras que en el diámetro de poro medio solo se observa una pequeña variación. Como se ha observado en los patrones de difracción de rayos X de los soportes, las fases de Mg y Ca se depositan sobre el SBA-15 en forma de una capa finamente dispersa sobre la superficie interna de los poros. Esto probablemente provoque que el metal cubra la entrada y salida de los poros y, como consecuencia, el área superficial y el volumen de poros del material disminuyen, mientras que el tamaño medio de los poros no cubiertos permanece casi constante.

Tabla 5.5: Propiedades texturales de los soportes SBA-15, Mg/SBA-15 y Ca/SBA-15.

Soporte	$S_{\text{BET}}$ ( $\text{m}^2/\text{g}$ )	$V_{\text{poro}}$ ( $\text{cm}^3/\text{g}$ )	$D_{\text{poro}}$ (nm)
SBA-15	581	1,00	8,7
Mg/SBA-15	350	0,74	8,3
Ca/SBA-15	333	0,73	8,2

Con el fin de conocer la estructura y propiedades físico-químicas de los catalizadores preparados en este apartado y, de esta forma, determinar la influencia de la adición de elementos alcalinotérreos sobre las propiedades finales del catalizador, se procedió a su caracterización mediante las siguientes técnicas analíticas: adsorción-desorción de  $\text{N}_2$ , difracción de rayos X, TPR y TEM.

En la Tabla 5.6 se muestran las propiedades físico-químicas de los catalizadores calcinados y reducidos. Para todas las muestras, el contenido de níquel y de magnesio o calcio medido por ICP-OES fueron cercanas a las cantidades nominales, 7 %p/p de Ni y 7 %p/p de Mg o Ca en los catalizadores calcinados.

Tabla 5.6: Propiedades físico-químicas de los catalizadores Ni/SBA-15, Ni/Mg/SBA-15 y Ni/Ca/SBA-15 calcinados y reducidos.

Catalizador	Ni (%p/p)	M (%p/p)	$S_{\text{BET}}$ ( $\text{m}^2/\text{g}$ )	$V_{\text{poro}}$ ( $\text{cm}^3/\text{g}$ )	$D_{\text{poro}}$ (nm)	$D_{\text{NiO}}$ (nm)	$D_{\text{Ni}}$ (nm)
Ni/SBA-15	6,8	-	545	0,91	8,3	17,4	12,0
Ni/Mg/SBA-15	6,7	6,9	313	0,62	7,4	14,1	10,0
Ni/Ca/SBA-15	6,5	5,9	291	0,58	7,3	6,4	4,5

En la Figura 5.15 se muestran las isotermas de adsorción-desorción de nitrógeno a 77K de los catalizadores, junto con la distribución de poro correspondiente. En todas las muestras se observan isotermas de tipo IV, correspondientes a los materiales mesoporosos en los que el llenado de los mesoporos tiene lugar por condensación capilar, y con ciclo de histéresis H1, que se atribuye a materiales cuyos poros son regulares en forma y tamaño que dan lugar a distribuciones de tamaño de poro estrechas, (Figura 5.15B). Por tanto, nuevamente se confirma la conservación de la estructura porosa después de la adición de la fase activa. Sin embargo, en el caso de los catalizadores Ni/Mg/SBA-15 y Ni/Ca/SBA-15, la distribución del tamaño de los poros es más ancha que para el catalizador Ni/SBA-15, sobre todo en el caso del catalizador modificado con Ca, esto está relacionado con una mayor

## CAPÍTULO 5:

### DISCUSIÓN DE RESULTADOS

distorsión de la estructura porosa mediante la incorporación de calcio al soporte.

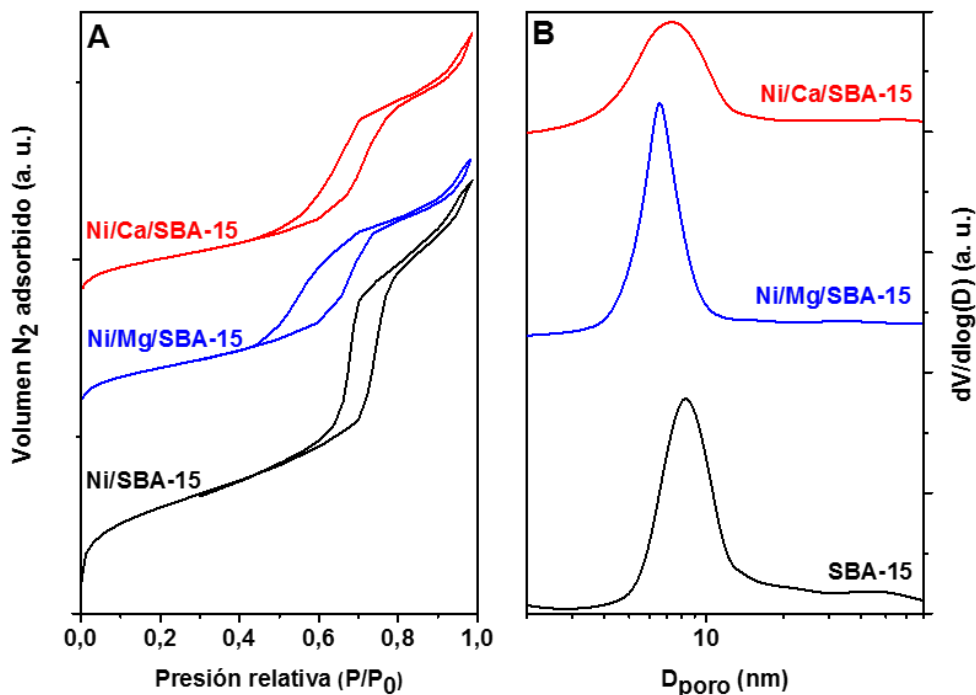


Figura 5.15: Análisis textural de los catalizadores Ni/SBA-15, Ni/Mg/SBA-15 y Ni/Ca/SBA-15 calcinados. (A) Isothermas de adsorción-desorción de N<sub>2</sub> a 77 K y (B) distribución de tamaño de poro.

En cuanto a las propiedades texturales, como es de esperar, la incorporación de Ni conduce a una menor área superficial y, sobre todo, un menor volumen de poro y diámetro medio de poro, en comparación con los soportes correspondiente. Esto es debido al taponamiento parcial de los poros del soporte después de la incorporación de la fase activa. Comparando el catalizador Ni/SBA-15 con los catalizadores modificados, se observa la misma tendencia para los valores de superficie específica, volumen de poro y tamaño medio de los poros que, en caso de los soportes, por lo que los valores de las propiedades texturales disminuyen en el orden: Ni/SBA-15 > Ni/Mg/SBA-15 > Ni/Ca/SBA-15.

En la Figura 5.16A se muestran los difractogramas de rayos X de los catalizadores calcinados, pudiendo observarse picos a  $2\theta = 37,3^\circ$ ,  $43,3^\circ$  y  $62,9^\circ$ , correspondientes a los planos (1 1 1), (2 0 0) y (0 2 2) del NiO cúbico

(JCPDS 78-0643), respectivamente. Estos picos desaparecen en los difractogramas de rayos X de las muestras reducidas (Figura 5.16B), donde se observan picos a  $2\theta = 44,5^\circ$  y  $51,8^\circ$ , correspondientes a los planos (1 1 1) y (2 0 0) del  $\text{Ni}^0$  cúbico (JCPDS 04-0850), respectivamente. Esto verifica la reducción completa del  $\text{NiO}$  a  $\text{Ni}^0$  durante el proceso de activación empleado. Como en el caso de los soportes modificados, ningún pico correspondiente a cualquiera de las especies de Mg o Ca se observan en los catalizadores modificados, lo que indica que la alta dispersión de estas especies sobre el soporte se mantiene después de la incorporación de la fase de Ni y los procesos de calcinación y reducción.

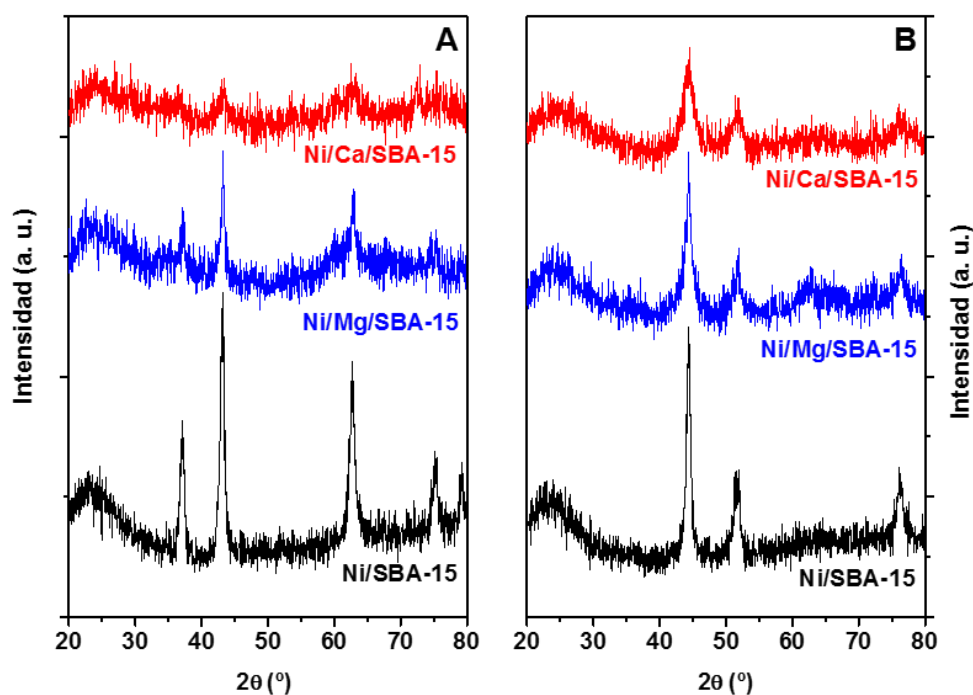


Figura 5.16: Difractogramas de rayos X de los catalizadores Ni/SBA-15, Ni/Mg/SBA-15 y Ni/Ca/SBA-15 calcinados (A) y reducidos (B).

Además, en las muestras modificadas, se puede observar que los picos tanto de  $\text{NiO}$  como de  $\text{Ni}^0$  son más anchos y menos intensos que en el caso del catalizador de Ni/SBA-15, principalmente para el catalizador de Ni/Ca/SBA-15, esto es indicativo de la formación de cristales más pequeños de la fase de Ni debido a la incorporación de Mg y Ca al soporte. Este efecto de dispersión de las fases de Ni debida a la incorporación de Mg y Ca se

## CAPÍTULO 5:

### DISCUSIÓN DE RESULTADOS

corroborar por la medida de los tamaños de los cristales calculados a partir de los picos correspondientes a los planos (2 0 0) del NiO y (1 0 0) de Ni<sup>0</sup>.

En la Tabla 5.6 también se muestra el diámetro medio de los cristales de la fase de níquel, que han sido calculados a partir de los difractogramas de rayos X utilizando la ecuación de Scherrer, tanto para los catalizadores calcinados como los reducidos. Tanto para las muestras calcinadas como las reducidas, el diámetro medio de estos cristales disminuye en el orden: Ni/SBA-15>Ni/Mg/SBA-15>Ni/Ca/SBA-15. Se puede observar, en los catalizadores reducidos, que los cristales son más pequeños que en el caso de las muestras calcinadas. Esto es debido a la contracción de la celda de NiO al pasar a Ni<sup>0</sup> debido a la diferencia del volumen molar de estas fases<sup>120</sup>. Además, el tamaño final también depende de la estabilidad térmica del catalizador durante el proceso de reducción, ya que impide la sinterización de la fase activa.

La Figura 5.17 muestra los perfiles de TPR de los catalizadores calcinados. Se pueden observar dos zonas de reducción: (i) una región por debajo de 400 °C (265 a 400 °C), correspondiente a la reducción de las partículas de NiO con baja interacción metal-soporte (el NiO puro se reduce entre 230 y 350 °C con un máximo alrededor de 300 °C); (ii) otra región por encima de 400 °C, asignado a la reducción de la fase de Ni que interactúa fuertemente con el soporte. El área total bajo los perfiles es casi la misma para todas las muestras, indicando un grado de reducción similar, que resultó ser aproximadamente del 100%. Sin embargo, el área bajo la curva de la zona de baja temperatura disminuye en el orden Ni/SBA-15>Ni/Mg/SBA-15>Ni/Ca/SBA-15, correspondiendo estas áreas a un 13,6 y un 7,6% del total del área de reducción para los catalizadores Ni/Mg/SBA-15 y Ni/Ca/SBA-15 respectivamente. Mientras que el área bajo de la región a alta temperatura aumenta en el mismo orden, así como la temperatura del máximo del pico de reducción se desplaza hacia valores más altos. Esto sugiere el fortalecimiento de la interacción entre la fase de Ni y el soporte por la incorporación de Mg y especialmente Ca en el catalizador. Además, esta fuerte interacción de las muestras modificadas proporciona más estabilidad a la fase metálica, que impide la sinterización de los cristales de la fase activa, lo que explica la formación de cristales más pequeños de la fase de Ni y más difíciles de reducir.

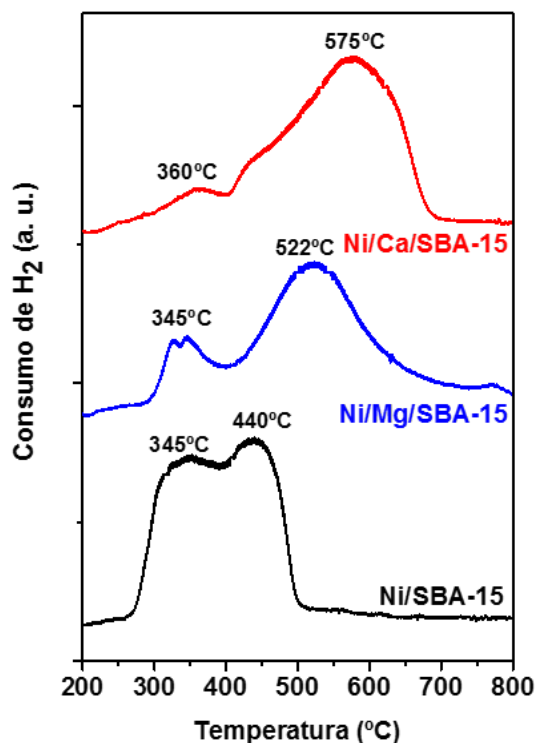


Figura 5.17: Perfiles de TPR de los catalizadores Ni/SBA-15, Ni/Mg/SBA-15 y Ni/Ca/SBA-15 calcinados.

Por último, las diferencias en el tamaño de partículas detectadas por DRX y TPR de la fase Ni también se confirmó mediante micrografías de TEM. En la Figura 5.18 se muestran las micrografías de los catalizadores calcinados. En todas las muestras se puede observar la estructura mesoporosa con simetría hexagonal del material SBA-15 utilizado como el soporte, junto con partículas oscuras correspondientes al NiO depositado sobre el soporte. El diámetro medio de partículas de NiO se ha obtenido a partir de mediciones directas en las imágenes (se han medido un mínimo de 50 partículas metálicas en un mínimo de 3 zonas diferentes de la muestra).

En la muestra de Ni/SBA-15 (Figura 5.18A) se pueden ver claramente las partículas de NiO con diámetros de entre 12 y 25 nm. Sin embargo, la muestra de Ni/Ca/SBA-15 (Figura 5.18C), estas partículas no se pueden distinguir claramente, donde con una alta ampliación de dichas partículas se pueden medir diámetros de 4 a 8 nm. La Figura 5.18B muestra una situación intermedia para el catalizador Ni/Mg/SBA-15, donde se observan algunas

## **CAPÍTULO 5:**

### **DISCUSIÓN DE RESULTADOS**

partículas grandes de 18-25 nm y otras más pequeñas de 4-9 nm de diámetro. Estas mediciones se correlacionan bastante bien con el tamaño calculado a partir de DRX (Tabla 5.6).

Por lo tanto, esto confirma la alta dispersión de la fase Ni debida a la incorporación de Mg y, sobre todo, Ca al soporte SBA-15. Ello explica la distribución de las partículas metálicas que se observa en las muestras de Ni/SBA-15 y Ni/Mg/SBA-15, ya que el tamaño de partícula medio de la fase de Ni es mayor que el diámetro de poro del material SBA-15 (Tabla 5.6). Como consecuencia, las micrografías TEM de la muestra de Ni/SBA-15 sólo muestran partículas de NiO fuera de los poros del soporte, mientras que en el catalizador Ni/Mg/SBA-15 se observa una distribución bimodal de partículas metálicas. Por otro lado, en las imágenes TEM no se han observado partículas de promotores, ya que se dispersan en forma de una capa fina sobre el soporte SBA-15, como se demuestra por EDX análisis realizado en áreas del soporte libre de partículas visibles.

Por todo lo expuesto, se puede concluir, a partir de la caracterización de los catalizadores, que la incorporación de Mg y, sobre todo, Ca, da lugar a una mayor dispersión de metal y una mayor interacción entre la fase de Ni y el soporte.



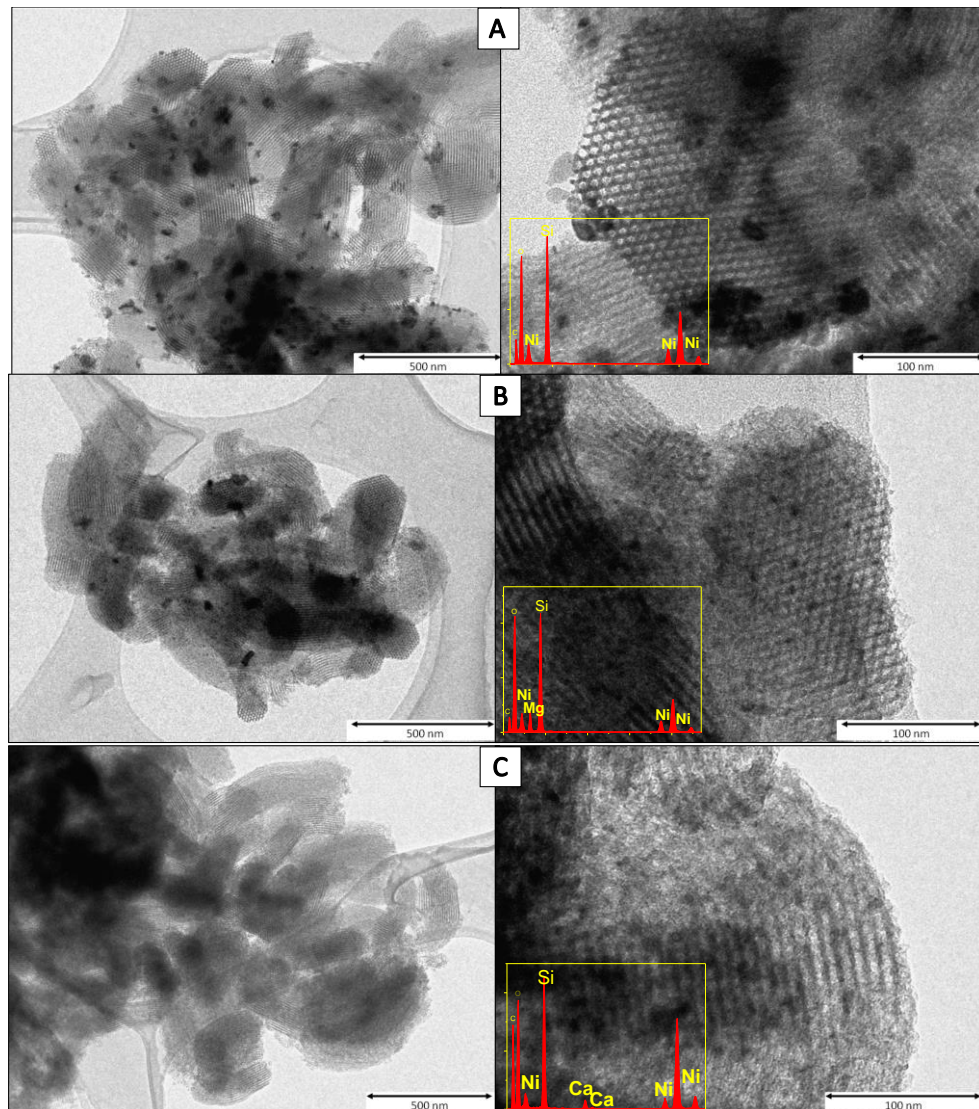


Figura 5.18: Micrografías de TEM y EDX de los catalizadores calcinados: Ni/SBA-15 (A), Ni/Mg/SBA-15 (B) y Ni/Ca/SBA-15 (C).

### 5.2.2 Ensayos catalíticos: Reformado con vapor de glicerol

Los catalizadores descritos en este apartado fueron sometido a ensayos de reformado con vapor de glicerol a 600°C, una relación S/C=2,0, y velocidades espaciales de LHSV=45h<sup>-1</sup> y WHSV=23,2h<sup>-1</sup> (correspondientes a un caudal de alimentación de 0,075 mL/min y 100 mg de catalizador). Los resultados

## CAPÍTULO 5:

### DISCUSIÓN DE RESULTADOS

catalíticos del reformado con vapor de glicerol se resumen en la Figura 5.19 en términos de conversión de glicerol frente al tiempo de reacción y en la Tabla 5.7 se muestra el rendimiento a gases y la composición de los productos de la corriente gaseosa.

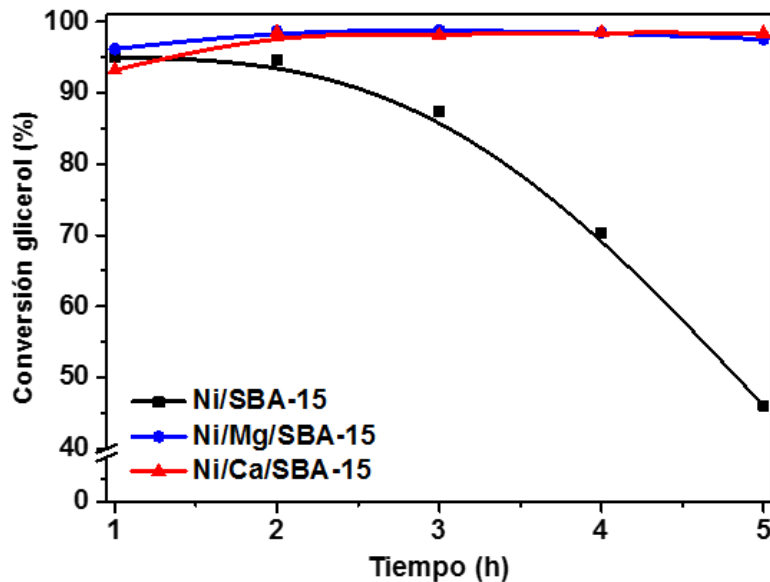


Figura 5.19: Conversión de glicerol utilizando catalizadores Ni/SBA-15, Ni/Mg/SBA-15 y Ni/Ca/SBA-15 ( $T=600^{\circ}\text{C}$ ,  $S/C = 2,0$ ,  $LHSV=45 \text{ h}^{-1}$ ,  $WHSV=23,2 \text{ h}^{-1}$ ).

Los productos condensables también se recogieron y analizaron durante la reacción. El análisis por CG confirmó que esta corriente es una solución acuosa que contiene glicerol y productos intermedios no convertidos. Entre estos últimos se encuentran: acroleína, propilenglicol, hidroxiacetona, acetaldehído, ácido acético y etanol, en concentraciones inferiores a 1 %p/p, a excepción de la hidroxiacetona que variaba entre 1,5 y 3,5 %p/p, correspondiendo el valor más alto al catalizador de Ni/Ca/SBA-15.

Todos los catalizadores alcanzaron conversiones de glicerol superior al 89% después de la estabilización de las condiciones de operación (1h), dando lugar principalmente a productos gaseosos con un rendimiento a gases por encima del 64 %p/p en todos los casos. Tanto la conversión como el rendimiento a gases fueron mayores para los catalizadores modificados con Mg y Ca, como consecuencia de la mayor dispersión del Ni. Por otra parte, después de 5 horas de reacción, la conversión disminuyó significativamente para el catalizador de Ni/SBA-15 junto con la producción de gases, lo que

indica la desactivación de esta muestra. Sin embargo, los catalizadores modificados Ni/Mg/SBA-15 y Ni/Ca/SBA-15 fueron capaces de mantener los valores de conversión por encima de 95%, lo que se atribuye a una mayor estabilidad térmica del Ni debido a una interacción metal-soporte más fuerte.

*Tabla 5.7: Distribución de productos en el reformado con vapor de glicerol usando catalizadores Ni/SBA-15, Ni/Mg/SBA-15 y Ni/Ca/SBA-15 (TOS=5h, T=600°C, LHSV=45 h<sup>-1</sup>, WHSV=23,2 h<sup>-1</sup> y S/C=2,0).*

Catalizador	Y <sub>gases</sub> (%p/p)	Distribución de productos (%mol)				CO <sub>2</sub> /CO	Coque (g/g <sub>cat</sub> h)
		H <sub>2</sub>	CO <sub>2</sub>	CO	CH <sub>4</sub>		
<b>Ni/SBA-15</b>	64,2	52,6	22,5	24,0	1,0	0,9	0,252
<b>Ni/Mg/SBA-15</b>	66,8	53,3	30,1	15,0	1,7	2,0	0,243
<b>Ni/Ca/SBA-15</b>	69,4	53,0	28,9	16,3	1,8	1,8	0,190

La distribución de productos gaseosos se mantuvo prácticamente constante durante el transcurso la reacción para todas las muestras, excepto para el catalizador Ni/SBA-15, para el cual se observó una disminución de la producción de hidrógeno a partir de las 3 horas de reacción debida a la desactivación del catalizador. A pesar de esto, se obtuvieron contenidos de hidrógeno superiores a 50 %mol en todos los casos. El resto de los productos obtenidos en la corriente gaseosa fueron dióxido de carbono, monóxido de carbono y en menor cantidad metano. Aunque el contenido de hidrógeno en la corriente gaseosa es similar para todos los catalizadores, aumentó en el orden Ni/SBA-15 < Ni/Ca/SBA-15 < Ni/Mg/SBA-15, y la misma tendencia se observó para el dióxido de carbono, y por tanto también en la relación CO<sub>2</sub>/CO. Esto indica una mayor contribución de las reacciones de reformado y WGS, que conducen a la formación de una mayor cantidad de hidrógeno en el caso de las muestras modificadas, probablemente como resultado de una mayor dispersión de Ni. Por otro lado, el porcentaje de metano encontrado en la corriente gaseosa fue inferior al 2 %mol en todos los casos, pero al contrario de lo esperado, se produjo una mayor cantidad para las muestras modificadas. Esto puede ser debido a que se favorece la formación de metano a partir de productos intermedios, que no pueden ser completamente convertido en hidrógeno.

En la Tabla 5.7 también se ha incluido la cantidad de coque formado durante la reacción, determinada por TG. La deposición de coque más elevada se encontró para la muestra de Ni/SBA-15, mientras que los catalizadores

## CAPÍTULO 5:

### DISCUSIÓN DE RESULTADOS

modificados con Ca y Mg dieron lugar a una menor formación de coque, principalmente el catalizador modificado con Ca. En este tipo de catalizadores se ha observado que la adición elementos alcalinos y partículas de Ni más pequeñas, como se han obtenido en las muestras modificadas con Ca y Mg, afecta negativamente el mecanismo de formación de nanofibras de carbono<sup>182,185-187</sup>. El catalizador modificado con Mg produce menor cantidad de coque como consecuencia de la elevada conversión de glicerol mantenido a lo largo de las 5h de reacción, ya que se producen menos compuestos no deseados, desfavoreciendo así la deposición de coque<sup>182</sup>. En el caso del catalizador modificado con Ca, a pesar de la alta conversión de glicerol, debido a la mayor basicidad de CaO en comparación con MgO, se obtuvo la menor cantidad de coque con una reducción de alrededor del 25% con respecto a la muestra de Ni/SBA-15. Esto corrobora la resistencia a la formación de carbono debido a la incorporación de Ca al catalizador.

En resumen, se ha observado que la actividad disminuye con el tiempo para el catalizador no modificado, lo que condujo principalmente a productos líquidos y sólidos. Sin embargo, los catalizadores modificados con Mg y Ca lograron conversiones superiores al 95 %mol, que se mantuvo constante con el tiempo, y una mayor producción de hidrógeno.

#### 5.2.3 Caracterización de catalizadores usados.

Las principales causas de desactivación atribuidas a los catalizadores de níquel utilizados en los procedimientos de reformado son la pérdida de superficie activa por sinterización de metal y la deposición de coque<sup>185,188,189</sup>. Con el fin de determinar las causas del diferente comportamiento en la actividad catalítica a lo largo de tiempo entre el catalizador Ni/SBA-15 y los catalizadores modificados, se han caracterizado los catalizadores usados en el reformado con vapor de glicerol durante 5 horas de reacción.

En la Figura 5.20 se muestran los patrones de difracción de rayos X de las muestras usadas. Se observan picos correspondientes a los planos (0 0 2) y (1 0 0) del carbono grafitico en  $2\theta = 26^\circ$  y  $43,7^\circ$  (JCPDS 41-1487), debido a la deposición de coque. Los picos correspondientes a los planos (1 1 1) y (2 0 0) del Ni cúbico también se observan en  $2\theta = 44,5^\circ$  y  $51,8^\circ$  (JCPDS 04 a 0850), aunque el pico principal de Ni se superpone con el pico de difracción del grafito a  $43,7^\circ$ . Por ello, se realizó un ajuste de las curvas de estos picos solapados para determinar el ancho de pico correspondiente al Ni (1 1 1) con el fin de calcular el tamaño de los cristales, que se resumen en la Tabla 5.8. Comparando estos valores con los del catalizador fresco (Tabla 5.6), se puede

ver como se ha producido una ligera sinterización de metal para todas las muestras. Sin embargo, esto no explica la pérdida de actividad significativa sufrida por el catalizador de Ni/SBA-15, en comparación con los catalizadores modificados que son más estables.

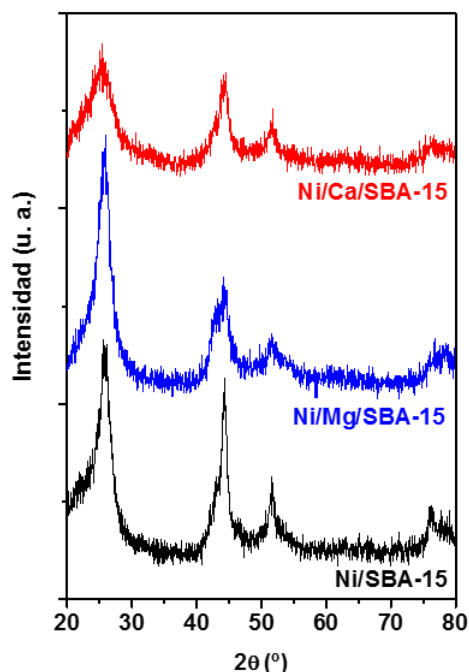


Figura 5.20: Difractogramas de rayos X de los catalizadores Ni/SBA-15, Ni/Mg/SBA-15 y Ni/Ca/SBA-15 usados en el reformado de glicerol ( $TOS=5h$ ,  $T=600^{\circ}C$ ,  $S/C = 2,0$ ,  $LHSV=45 h^{-1}$ ,  $WHSV=23,2 h^{-1}$ ).

Para determinar la estructura del coque formado y su posible correlación con la actividad de los catalizadores, se han calculado la distancia entre capas ( $d_{002}$ ) y el tamaño medio de los cristales de grafito a lo largo de la dirección perpendicular a los planos basales,  $L_c$ . Estos parámetros se registran en la Tabla 5.8 y se han calculado mediante las siguientes ecuaciones<sup>190</sup>:

$$d_{002} = \frac{\lambda}{2\text{sen}\theta_{002}}$$

$$L_c = \frac{0,9\lambda}{\beta\text{cos}\theta_{002}}$$

donde:  $\theta_{002}$  es el ángulo de difracción correspondiente al máximo del pico (0 0 2) correspondiente al grafito,  $\lambda$  es la longitud de onda de la radiación y  $\beta$  es la anchura a media altura del pico.

## CAPÍTULO 5:

### DISCUSIÓN DE RESULTADOS

Tabla 5.8: Caracterización de los catalizadores Ni/SBA-15, Ni/Mg/SBA-15 y Ni/Ca/SBA-15 usados en el reformado de glicerol (TOS=5h, T=600°C, S/C = 2,0, LHSV=45 h<sup>-1</sup>, WHSV=23,2 h<sup>-1</sup>).

Catalizador	Partículas Ni		Grafito		
	D <sub>Ni</sub> <sup>DRX</sup> (nm)	D <sub>Ni</sub> <sup>TEM</sup> (nm)	d <sub>002</sub> (Å)	L <sub>c</sub> (nm)	T <sub>max</sub> (°C)
Ni/SBA-15	14,0	14,3	3,44	8,0	562
Ni/Mg/SBA-15	10,6	9,2	3,45	5,5	549; 566
Ni/Ca/SBA-15	5,7	5,6	3,48	3,9	555

El valor d<sub>002</sub> del grafito se considera que es 3,38 Å (JCPDS 41-1487) y valores más altos implican menor grado de grafitización, al igual que valores más bajos de L<sub>c</sub>. Se han calculado los valores de las separaciones entre capas, dando valores en el rango de 3,44 a 3,48 Å, lo que sugiere que el coque formado es defectuoso. Por otra parte, los valores L<sub>c</sub> disminuyeron de forma significativa en el orden de Ni/SBA-15>Ni/Mg/SBA-15>Ni/Ca/SBA-15. Esto está relacionado con un mayor grado de desorden del carbono depositado en los catalizadores modificados.

En el reformado con vapor, la presencia de H<sub>2</sub>O en la reacción ayuda a eliminar parcialmente el coque a través de la gasificación. Esto da lugar a defectos estructurales en el sólido carbonoso, tales como vacantes, defectos de bordes, entre otros<sup>191</sup>. Por tanto, el análisis de TG puede emplearse como una técnica complementaria para la evaluación del orden estructural de los depósitos de coque, ya que cuanto más ordenada sea la estructura de carbono, más alta será la temperatura necesaria para la gasificación del mismo<sup>192,193</sup>. La Figura 5.21 muestra la derivada de la pérdida de peso respecto a la temperatura de los análisis de TG de los catalizadores usados. En ella puede observarse que la oxidación de los depósitos de carbono se llevó a cabo entre 450 y 625 °C, aunque las temperaturas máximas de gasificación (T<sub>max</sub>) oscilaron entre 555 °C y 566 °C dependiendo del catalizador (Tabla 5.8). Como referencia, el carbono amorfo se oxida por debajo de 550 °C, mientras que el carbono grafitico o filamentosos lo hace a temperaturas más altas<sup>194,195</sup>. El perfil de DTG del catalizador usado Ni/Mg/SBA-15 muestra dos picos solapados, lo que indica dos tipos de especies carbonosas con una reactividad similar, que puede ser atribuido a un mismo tipo de material carbonoso, pero con diferente grado de ordenación.

En general, T<sub>máx</sub> disminuyó en el orden de Ni/SBA-15>Ni/Mg/SBA-15>Ni/Ca/SBA-15, lo que indica que las estructuras de carbono más defectuosos han sido formadas en los catalizadores modificados. La cantidad

de coque depositado en el catalizador debe ser el resultado de la velocidad de formación menos la velocidad de gasificación. Por ello, la cantidad de coque depositada en los catalizadores modificados es inferior, puesto que como se ha indicado, la incorporación de Mg y Ca a los catalizadores de Ni mejora la gasificación del coque mediante la activación de la adsorción de  $H_2O$ <sup>186,195</sup>. Sin embargo, la deposición de carbono en el catalizador Ni/Mg/SBA-15 es sólo ligeramente inferior a la del catalizador Ni/SBA-15, mientras que una significativa desactivación sólo se observó en el caso del catalizador Ni/SBA-15. Esto sugiere que, en presencia de los promotores, el coque formado no bloqueó la superficie de níquel durante la reacción<sup>182</sup>.

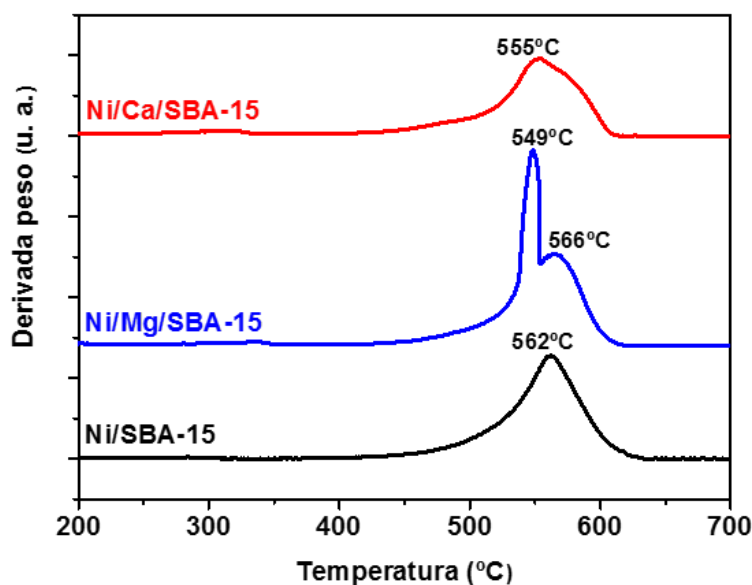


Figura 5.21: Perfiles de análisis termogravimétrico de los catalizadores Ni/SBA-15, Ni/Mg/SBA-15 y Ni/Ca/SBA-15 usados en el reformado de glicerol ( $TOS=5h$ ,  $T=600^{\circ}C$ ,  $S/C = 2,0$ ,  $LHSV=45 h^{-1}$ ,  $WHSV=23,2 h^{-1}$ ).

Para determinar la interacción entre las partículas de Ni y los depósitos de coque en las diferentes muestras, en la Figura 5.22 se muestran las imágenes TEM de los catalizadores utilizados en la reacción de reformado con vapor de glicerol. En todas las muestras se observa, como en el caso de los catalizadores sin usar, que la estructura del soporte SBA-15 ha sido conservada después de la reacción. Las partículas de Ni metálico también se pueden distinguir en forma de partículas oscuras redondas. Se puede observar la presencia de depósitos de coque con la morfología de nanofibras de carbono entre las partículas de los catalizadores, predominando en las

## CAPÍTULO 5:

### DISCUSIÓN DE RESULTADOS

muestras Ni/SBA-15 y Ni/Mg/SBA-15. En cuanto al tamaño de las partículas de Ni, siguen la misma tendencia observada para el catalizador calcinado, que eran más grandes en la muestra de Ni/SBA-15 (Fig. 5.18A), con diámetros entre 9 y 26 nm, y más pequeño para las muestras modificadas con tamaños que van de 5 a 16 nm para el catalizador Ni/Mg/SBA-15 (Fig. 5.18B) y de 4 a 8 nm para el catalizador Ni/Ca/SBA-15 (Fig. 5.18C). En la Tabla 5.8 se muestra la media del diámetro de las partículas de Ni medidas directamente en las micrografías, la cual muestra la misma tendencia que la calculada por difracción de rayos X, lo que confirma una ligera sinterización metálica durante el reformado con vapor de glicerol, sobre todo en el catalizador sin modificar.

En cuanto a los depósitos de carbón, se pueden encontrar algunas diferencias en la morfología dependiendo del catalizador. Las imágenes ampliadas muestran que los depósitos de carbón son una mezcla de fibras sólidas en forma de espiga y nanotubos de múltiples paredes (fibras huecas). Como se observa en las imágenes, la mayoría de los extremos de las fibras de carbono no tiene partículas de Ni. Sin embargo, se pueden ver algunas partículas de Ni en el extremo de las fibras de carbono formadas, lo que indica que estas fibras han empezado a formarse en la superficie del soporte. Esto indica que el crecimiento de las fibras de carbono puede tener lugar tanto desde el extremo como desde la base de las nanofibras, como se observó para otros catalizadores de Ni <sup>196</sup>. No obstante, en la muestra de Ni/SBA-15 se observan un mayor número de partículas de Ni en el extremo de la fibra de carbono en comparación con los catalizadores modificados. De acuerdo con la literatura <sup>197,198</sup>, el crecimiento desde el extremo de los filamentos causa un exceso de coque depositado, de forma que el carbono encapsula las partículas de Ni, por lo que el catalizador se desactiva. Por el contrario, en el caso de los filamentos que crecen desde la base, la superficie del metal sigue estando disponible para los reactivos, por lo tanto catalizador es más estable <sup>197,199</sup>. En el caso de las muestras modificadas se encontraron menos fibras de carbono con Ni en el extremo. Esto puede ser debido a que las partículas de Ni son más pequeñas y la interacción Ni-soporte es más fuerte (como se determinó por DRX, TEM y TPR), lo que impide la nucleación de carbono alrededor de las partículas de Ni y favorece el crecimiento desde la base <sup>196,200,201</sup>.



Por tanto, se observó una mayor cantidad de partículas de Ni cubiertas de grafito en la muestra de Ni/SBA-15 que en el caso de los catalizadores modificados con Mg y Ca. Además, las partículas de Ni en la muestra de Ni/SBA-15 son más grandes, por lo que tiene un menor número de sitios activos disponibles, de modo que es más sensible a la desactivación por deposición de coque. Esto puede explicar el mayor grado de grafitización observado por DRX y una mayor temperatura de gasificación de coque medida por TG para esta muestra (Tabla 5.8). Por lo tanto, la desactivación de la muestra de Ni/SBA-15 observada durante el reformado con vapor de glicerol (Figura 5.19) puede ser atribuida a la formación carbono encapsulado, que se encuentran rara vez en los catalizadores Ni/Mg/SBA-15 y Ni/Ca/SBA-15.

## CAPÍTULO 5:

### DISCUSIÓN DE RESULTADOS

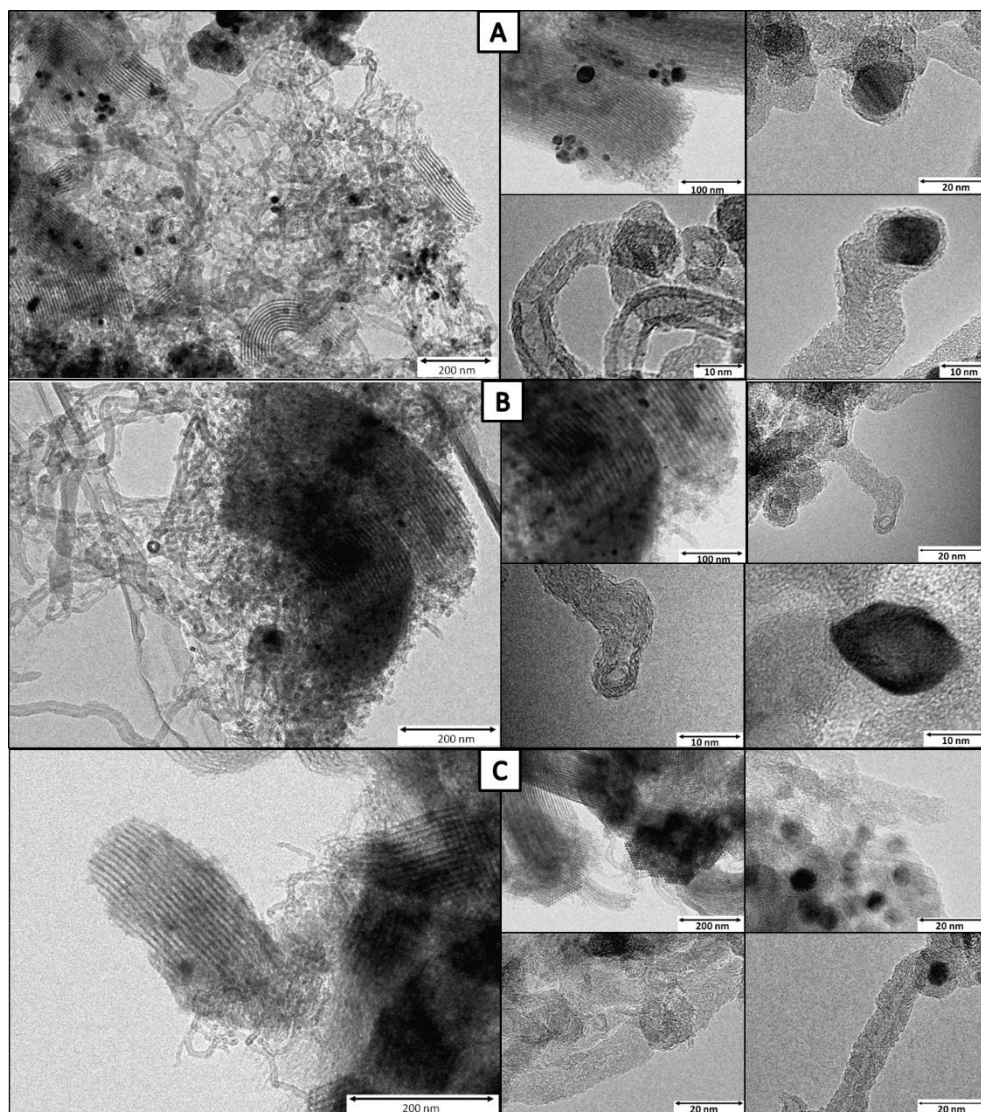


Figura 5.22: Micrografías de TEM de los catalizadores usados en el reformado de glicerol: Ni/SBA-15 (A), Ni/Mg/SBA-15 (B) y Ni/Ca/SBA-15 (C) (TOS=5h, T=600°C, S/C = 2,0, LHSV=45 h<sup>-1</sup>, WHSV=23,2 h<sup>-1</sup>).

### 5.3 REFORMADO CON VAPOR DE GLICEROL USANDO CATALIZADORES Ni-M/SBA-15 (M = Cu, Co Y Cr).

El objetivo del presente apartado es el estudio del reformado con vapor de glicerol utilizando catalizadores bimetálicos soportados con Ni como fase activa principal, ya que como se ha comprobado en los apartados 5.1 y 5.2, los catalizadores con fase activa de Ni obtienen mejores resultados que los catalizadores basados en Co. A 600°C y una WHSV=23,2 h<sup>-1</sup>, en el reformado con vapor de glicerol con catalizadores con Ni como fase activa se obtuvo una producción de hidrógeno del 52,6 %mol, con un rendimiento a productos gaseosos del 64,2 %p/p (Tabla 5.7), mientras que los catalizadores basados en Co obtuvieron un 49,4 %mol de hidrógeno y un rendimiento a gases del 46,1 %p/p (Tabla 5.3). En cuanto a la conversión de glicerol, el catalizador Ni/SBA-15 alcanzó una mayor conversión en las primeras horas de reacción que el catalizador Co/SBA-15, aunque sufrió una mayor desactivación debida a la formación de coque.

Por otro lado, los catalizadores con fases activas bimetálicas son una excelente alternativa para el reformado de compuestos oxigenados. Por ello, se ha propuesto el uso de catalizadores bimetálicos Ni-Cu, Ni-Co y Ni-Cr<sup>55,120</sup>, y se ha comparado su actividad catalítica con el catalizador Ni/SBA-15. Todos los ensayos catalíticos se han llevado a cabo a 600°C con un caudal de alimentación de 0,075 mL/min y 300mg de catalizador (LHSV=15h<sup>-1</sup>), ya que, como se ha observado en los apartados anteriores, una menor velocidad espacial dará lugar a mejores resultados catalíticos.

Para ello se realiza un estudio de la influencia de la incorporación de Cu, Co y Cr (4 %p/p) a la fase activa de un catalizador con un 15 %p/p de Ni soportados sobre el material mesoporoso SBA-15. Este porcentaje de fase activa de Ni se seleccionó en base a otras investigaciones realizadas con este tipo de catalizadores<sup>116</sup>. El soporte SBA-15 fue impregnado mediante el método de humedad incipiente con disoluciones acuosas conjuntas de Ni(NO<sub>3</sub>)<sub>2</sub>·6H<sub>2</sub>O y Cu(NO<sub>3</sub>)<sub>2</sub>·4H<sub>2</sub>O, Co(NO<sub>3</sub>)<sub>2</sub>·6H<sub>2</sub>O o Cr(NO<sub>3</sub>)<sub>2</sub>·9H<sub>2</sub>O en la concentración apropiada para conseguir, tras la calcinación, contenidos del 4%p/p de Cu, Co o Cr en el catalizador final. Las muestras se nombraron como Ni/SBA-15, Ni-Cu/SBA-15, Ni-Co/SBA-15 y Ni-Cr/SBA-15.

#### 5.3.1 Caracterización de catalizadores.

Con el fin de conocer la estructura y propiedades físico-químicas de los catalizadores preparados en este apartado y, de esta forma, determinar la

## CAPÍTULO 5:

### DISCUSIÓN DE RESULTADOS

influencia de la adición de un segundo metal a la fase activa sobre las propiedades finales del catalizador y su actividad catalítica, se procedió a su caracterización mediante las siguientes técnicas analíticas: adsorción-desorción de N<sub>2</sub>, difracción de rayos X, TPR y TEM.

En la Tabla 5.9 se muestran las propiedades físico-químicas de los catalizadores calcinados y reducidos. Para todas las muestras, el contenido de níquel y de cobre, cobalto o cromo medido por ICP-OES fueron cercanas a las cargas nominales, 15 %p/p de Ni y 4 %p/p de Cu, Co o Cr en los catalizadores calcinados. En la Tabla 5.9 también se puede observar el diámetro medio de los cristales de la fase de níquel, que han sido calculados a partir de los difractogramas de rayos X utilizando la ecuación de Scherrer, tanto para los catalizadores calcinados como los reducidos.

*Tabla 5.9: Propiedades físico-químicas de los catalizadores Ni/SBA-15 y Ni-M/SBA-15 (M: Cu, Co y Cr) calcinados y reducidos.*

	<b>Ni</b> <b>(p/p %)</b>	<b>M</b> <b>(p/p%)</b>	<b>S<sub>BET</sub></b> <b>(m<sup>2</sup>/g)</b>	<b>V<sub>poro</sub></b> <b>(cm<sup>3</sup>/g)</b>	<b>D<sub>poro</sub></b> <b>(nm)</b>	<b>D<sub>NiO</sub></b> <b>(nm)</b>	<b>D<sub>Ni</sub></b> <b>(nm)</b>
<b>Ni/SBA-15</b>	13,5	-	521	0,77	8,3	9,6	10,6
<b>Ni-Cu/SBA-15</b>	15,0	4,0	485	0,71	8,1	8,6	9,9
<b>Ni-Co/SBA-15</b>	14,5	4,0	486	0,72	8,0	8,5	9,0
<b>Ni-Cr/SBA-15</b>	14,3	3,6	482	0,68	8,3	5,4	5,8

Como se puede observar en la Figura 5.23, todos los materiales muestran isotermas tipo IV con ciclo de histéresis H1, la cual es típica del soporte utilizado, SBA-15, que es un material mesoporoso con una elevada área superficial específica y una estrecha distribución de tamaño de poro.

Sin embargo, la incorporación de Co, Cr y Cu al catalizador Ni/SBA-15 conlleva una disminución de la S<sub>BET</sub>, el volumen de poros y el diámetro de poros debido a la incorporación de estos metales en la estructura del soporte, ya que se produce el taponamiento parcial de los poros del soporte después de la incorporación de la fase activa. Además, si se comparan los valores de las propiedades físico-químicas del catalizador Ni/SBA-15 con un 15 %p/p de Ni y el catalizador utilizado en el apartado 5.2, con un 7 %p/p de Ni (Tabla 5.6), se observa que al tener más contenido de fase activa dichos valores se ven disminuidos debido a un mayor bloqueo de los poros del material SBA-15.

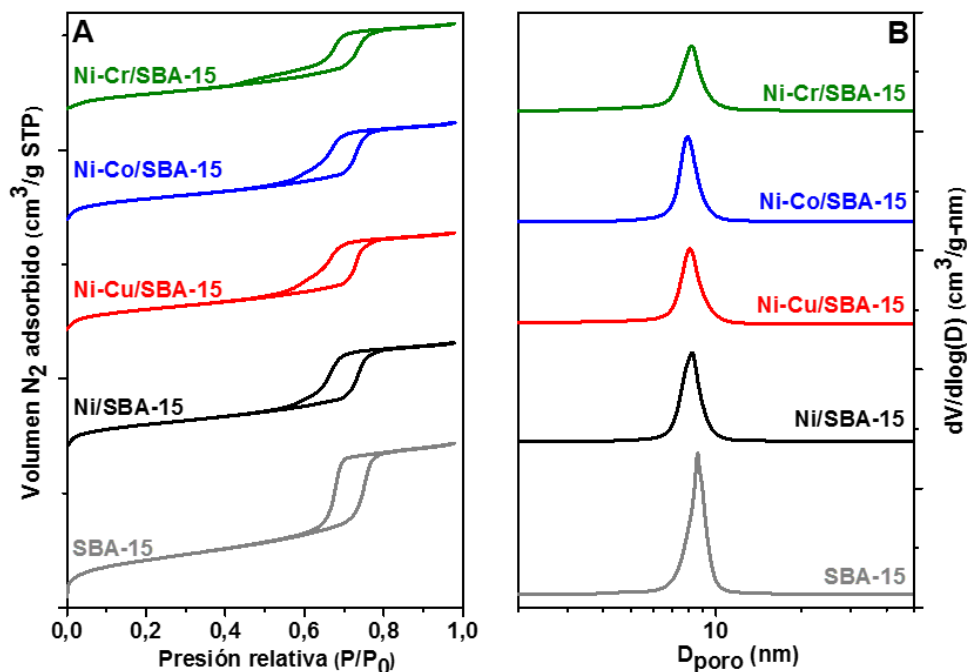


Figura 5.23: Análisis textural de los catalizadores Ni/SBA-15 y Ni-M/SBA-15 (M: Cu, Co y Cr) calcinados. (A) Isothermas de adsorción-desorción de N<sub>2</sub> a 77 K y (B) distribución de tamaño de poro.

La Figura 5.24 muestra los patrones de difracción de rayos X a bajo ángulo de los catalizadores calcinados. Para todas las muestras se observa un pico principal más intenso y otros dos picos menos intensos, los cuales se asignan a los planos de reflexión (1 0 0), (1 1 0) y (2 0 0), característicos de la estructura hexagonal mesoporosa del material SBA-15 utilizado como soporte. Esto indica que la estructura del soporte se ha mantenido después de la incorporación de la fase metálica, aunque la intensidad de los picos en los catalizadores se reduce significativamente en comparación con el soporte.

La Figura 5.25A muestra los patrones de difracción de rayos X a alto ángulo de los catalizadores calcinados. Los picos característicos del NiO, correspondientes a los planos de reflexión (1 1 1), (2 0 0) y (0 2 2), aparecen a 37,3°, 43,3° y 62,9° (JCPDS 78-0643). Además, para el caso del catalizador de Ni-Co/SBA-15 se observan picos correspondientes al Co<sub>3</sub>O<sub>4</sub> a 31,3°, 36,9°, 44,8°, 59,4° y 65,2° (JCPDS 42-1467), indicando la presencia de cristales de Co<sub>3</sub>O<sub>4</sub>. En el caso de los catalizadores Ni-Cr/SBA-15 y Ni-Cu/SBA-15 no se observan picos correspondientes a los óxidos de Cr y Cu. Esto puede ser

## CAPÍTULO 5:

### DISCUSIÓN DE RESULTADOS

debido a la formación de cristales muy pequeños no detectables por DRX y, por tanto, a la alta dispersión de estos metales en el soporte. Por otro lado, comparando los patrones DRX de los diferentes catalizadores, se observan que los picos de NiO son más anchos en los catalizadores que contienen Co, Cr o Cu, lo que indica que los cristales de Ni son más pequeños en los catalizadores bimetálicos.

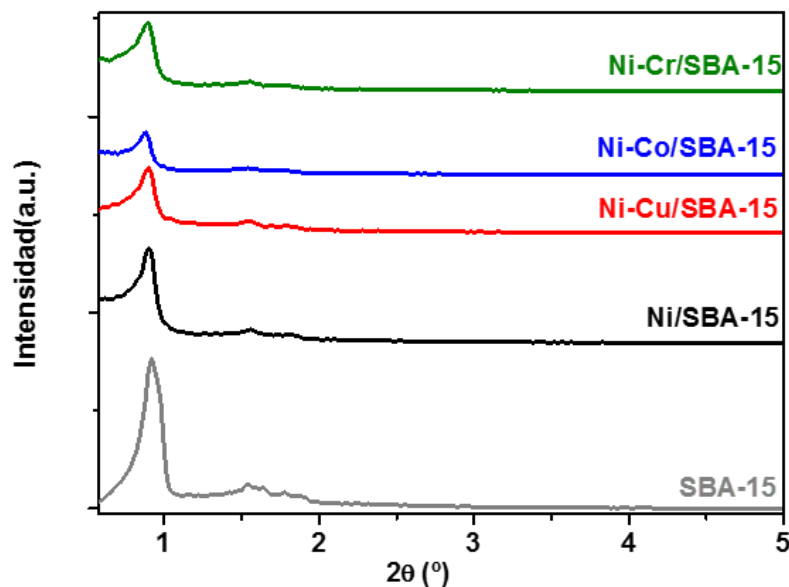


Figura 5.24: Diffractogramas de rayos X a bajo ángulo del soporte y de los catalizadores Ni/SBA-15 y Ni-M/SBA-15 (M: Cu, Co y Cr) calcinados.

En la figura 5.25B se muestran los diffractogramas de rayos X a alto ángulo de los catalizadores reducidos. Se observa que los picos correspondientes al NiO desaparecen, mostrando picos a  $44,5^\circ$  y  $51,8^\circ$  (JCPDS 04-0850), correspondientes a los planos de reflexión (1 1 1) y (2 0 0) del Ni<sup>0</sup>. En este caso ya no se observan picos correspondientes al Co<sub>3</sub>O<sub>4</sub>, indicando la reducción de los cristales de óxido de cobalto. Sin embargo, no se observan picos correspondientes a la fase Co<sup>0</sup>, lo cual puede ser debido a la alta dispersión de estos cristales en el soporte, ya que el contenido metálico de Co es menor que el de Ni. Al igual que en el caso de los catalizadores calcinados, tampoco se observan picos correspondientes al Cr y Cu. Se observa que los picos de Ni<sup>0</sup> son de menor intensidad que en el caso de los catalizadores bimetálicos, lo que indica un menor tamaño de cristal en el caso de estos catalizadores.

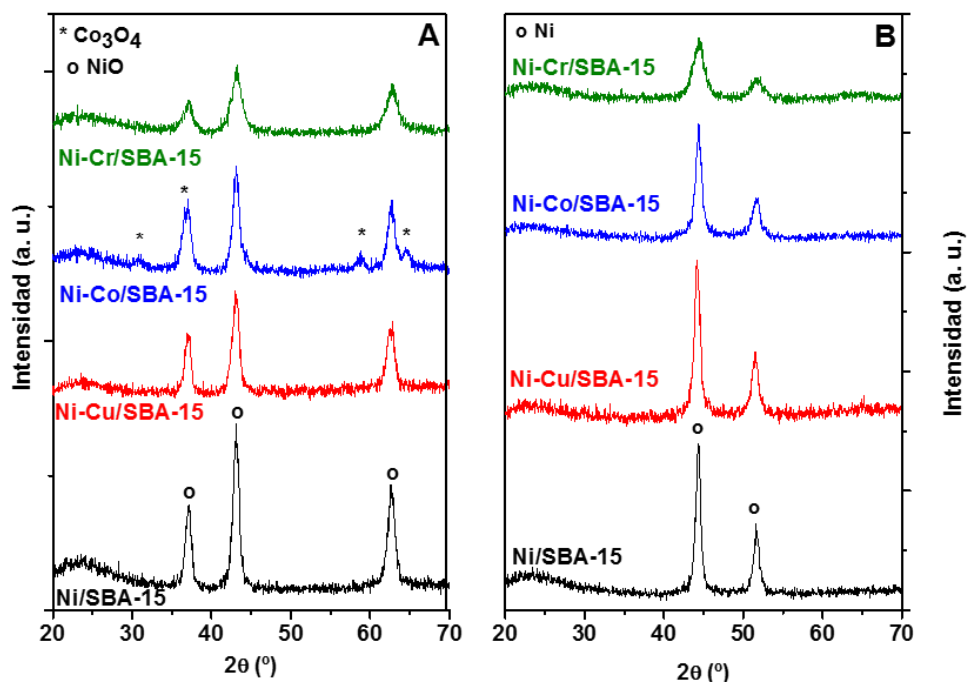


Figura 5.25: Difractogramas de rayos X de los catalizadores Ni/SBA-15 y Ni-M/SBA-15 (M: Cu, Co y Cr) calcinados (A) y reducidos (B).

En la Tabla 5.9 se muestran los valores del tamaño de los cristales de Ni calculados mediante la ecuación de Scherrer a partir de los DRX, tanto para los catalizadores calcinados como para los reducidos. Como se observa la adición de Co, Cu y Cr conlleva la formación de cristales más pequeños, lo cual verifica la mayor dispersión de la fase de Ni debida a la adición de Cu, Co y Cr. Se puede observar también, en los catalizadores reducidos, que los cristales son mayores que en el caso de las muestras calcinadas. Esto podría ser debido a que las partículas metálicas hayan sufrido sinterización debido a que hay mayor cantidad de fase metálica de Ni, en comparación con los catalizadores estudiados en el apartado 5.2, que contenían un 7 %p/p de Ni.

En la Figura 5.26 se muestran los perfiles de TPR de los catalizadores monometálicos (A) y bimetálicos (B). Se observa, en el caso del Ni/SBA-15, que la reducción del NiO se produce entre 250-500°C. Se pueden distinguir tres máximos localizados a 290, 345 y 450°C, que son debidos a partículas de NiO cuya interacción con el soporte es proporcional al aumento de la temperatura e inversamente proporcional al tamaño de los cristales del óxido de Ni. Así, por encima de 400°C se reducen las partículas de Ni con una fuerte

## CAPÍTULO 5:

### DISCUSIÓN DE RESULTADOS

interacción con el soporte. Para el catalizador Ni/SBA-15 con un 7 %p/p de Ni se obtuvo un perfil de TPR similar, con dos zonas de reducción centradas alrededor de 345 y 440°C. Como el contenido nominal de Ni es mayor en este caso (15 %p/p), la zona de reducción alrededor de 290°C puede atribuirse a aglomerados relativamente grandes de NiO con una interacción débil con el soporte SBA-15. La reducción térmica del óxido de cobre indica que la reducción del Cu/SBA-15 tiene lugar alrededor de los 230 °C, el cual tiene una mayor facilidad de reducción comparado con el Ni. En el caso del catalizador Co/SBA-15 se observan dos zonas de reducción, una reducción a menor temperatura, en un intervalo de temperaturas entre 200 y 400 °C, la cual se debe a la reducción de  $\text{Co}_3\text{O}_4$  a  $\text{CoO}$  y posterior reducción del  $\text{CoO}$  a  $\text{Co}^0$ ; y una zona de reducción a alta temperatura (525 °C), este máximo se debe a las especies de cobalto con mayor interacción con el soporte. Como se observa en la Figura 5.26A, el perfil de TPR del óxido de cromo indica que la reducción del cromo se produce en una sola etapa, en un intervalo de temperaturas entre 200-450 °C, con un máximo localizado a 350°C<sup>202</sup>.

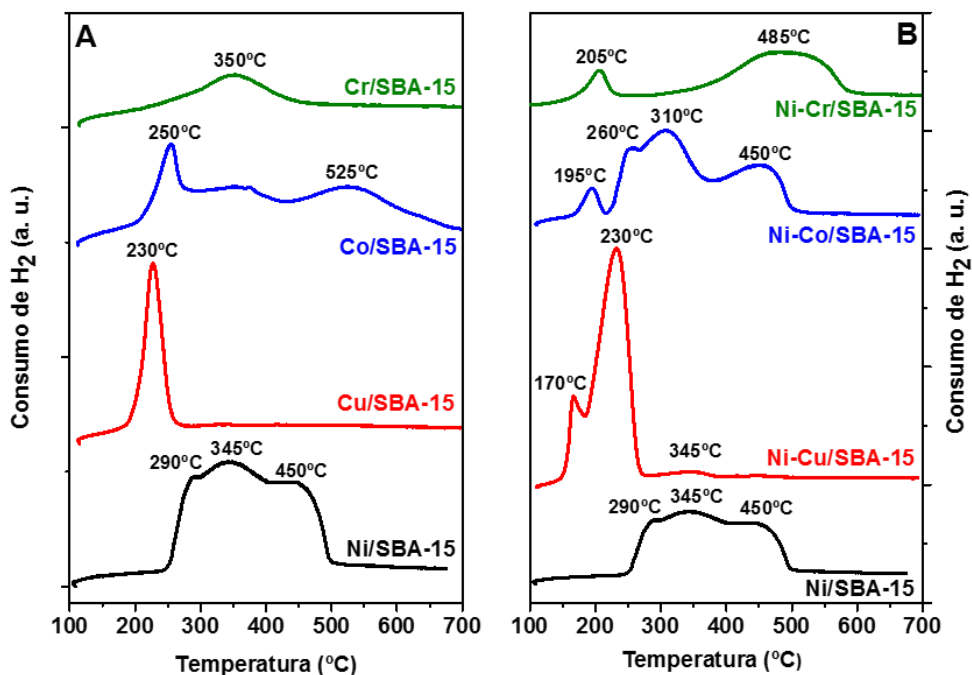


Figura 5.26: Perfiles de TPR de los catalizadores monometálicos Ni/SBA-15, Cu/SBA-15, Co/SBA-15 y Cr/SBA-15 (A) y bimetálicos Ni-M/SBA-15 (M: Cu, Co y Cr) (B).



En cuanto a los perfiles de TPR de los catalizadores bimetálicos (Figura 5.26B), en todos los catalizadores se observó que el área total bajo los perfiles de reducción era prácticamente la misma, indicando un grado de reducción similar, que resultó ser del 100% aproximadamente. En el caso del catalizador Ni-Cu/SBA-15, en el perfil de reducción se pueden observar una mayor zona de reducción a baja temperatura (150-275°C), con máximos localizados en 170 y 230°C, que se puede atribuir a la reducción de CuO y NiO, respectivamente. En los catalizadores bimetálicos de Ni-Cu existe una interacción sinérgica entre las fases de óxidos metálicos, lo que hace que las temperaturas de reducción disminuyan con respecto a catalizadores de Ni monometálicos<sup>71</sup>. Las zonas de reducción alrededor de 345°C y 450°C está también presentes en este catalizador, como en el caso del catalizador Ni/SBA-15, pero con una contribución insignificante. En el perfil TPR del catalizador Ni-Co/SBA-15 se observa cuatro zonas de reducción, con máximos localizados a 195, 260, 310 y 450°C. La disminución de la temperatura de reducción de estos óxidos metálicos en catalizadores bimetálicos es debida al efecto sinérgico entre las especies de níquel y cobalto<sup>203</sup>. Por lo tanto, se pueden asignar los picos por debajo de 400°C a la reducción de las partículas de Co<sub>3</sub>O<sub>4</sub> y NiO que interactúan débilmente con el material SBA-15 (análogo a la zona de reducción por debajo de 400°C de las correspondientes muestras monometálicas). Sin embargo, este efecto es menos pronunciado que en el catalizador Ni-Cu/SBA-15. Con respecto a la reducción a 450°C, corresponde a la reducción de especies de óxido de níquel y cobalto con una fuerte interacción con el soporte. En este caso, la incorporación de Co al catalizador también produce una menor interacción de la fase activa con el soporte. Finalmente, el perfil TPR correspondiente al catalizador Ni-Cr/SBA-15 se observan dos zonas de reducción diferenciadas. Según Yun y col.<sup>204</sup>, el pico de reducción a baja temperatura (alrededor de 205°C) puede atribuirse a la reducción de las especies de óxido de cromo afectadas por la presencia de Ni, mientras que la zona de reducción a alta temperatura corresponde a la reducción del óxido de níquel. En comparación con los otros catalizadores, la reducción del óxido de níquel en el catalizador Ni-Cr/SBA-15 se produce a mayores temperaturas, con un máximo localizado a 485°C, el cual se atribuye a la reducción de especies de óxido de níquel amorfo<sup>202</sup>.

La Figura 5.27 muestra las imágenes TEM de los catalizadores calcinados. En todos los casos se observa la estructura hexagonal mesoporosa con simetría hexagonal del material SBA-15 y las partículas de óxidos metálicos depositados sobre el soporte (zonas oscuras). La muestra Ni/SBA-15 presenta

## CAPÍTULO 5:

### DISCUSIÓN DE RESULTADOS

partículas de la fase de NiO con diferentes tamaños, entre 5 y 50 nm, lo cual concuerda con los resultados de los tamaños medidos por DRX. Algunos de las partículas muestran una forma irregular, lo que parece adaptarse al soporte, y otras muestran una forma cúbica probablemente debido a que las partículas están sobre la superficie externa del soporte.

En las imágenes se observa que los catalizadores bimetálicos tienen tamaños de partículas más pequeños que el catalizador Ni/SBA-15. Además, según el análisis EDX, estas partículas se componen de Ni y el metal correspondiente (Cu, Co y Cr) en todas las muestras. En el caso del catalizador Ni-Cr/SBA-15 se observa una mayor dispersión de las partículas, ya que el tamaño de estas es mucho menor que en el caso de los demás catalizadores. Mientras que los catalizadores Ni-Cu/SBA-15 y Ni-Co/SBA-15 muestran una situación intermedia, con partículas más pequeñas y mejor dispersas que en el catalizador Ni/SBA-15, con tamaños de partículas entre 5 y 25 nm y entre 5 y 10 nm, respectivamente.

En resumen, a partir de la caracterización de los catalizadores, se puede concluir que la incorporación de Cu, Co y Cr a la fase activa del catalizador Ni/SBA-15 da lugar a una mayor dispersión de metal, debido al menor tamaño de los cristales de Ni en la fase activa. En cuanto a la interacción de fase activa con el soporte, la adición de Cu da lugar a una mayor reducibilidad de las especies metálicas, esto también se observa en el caso de la adición de Co, pero en menor extensión. En el caso de la adición de Cr se observan dos tipos de fases, una fácilmente reducible y otra más difícil de reducir.

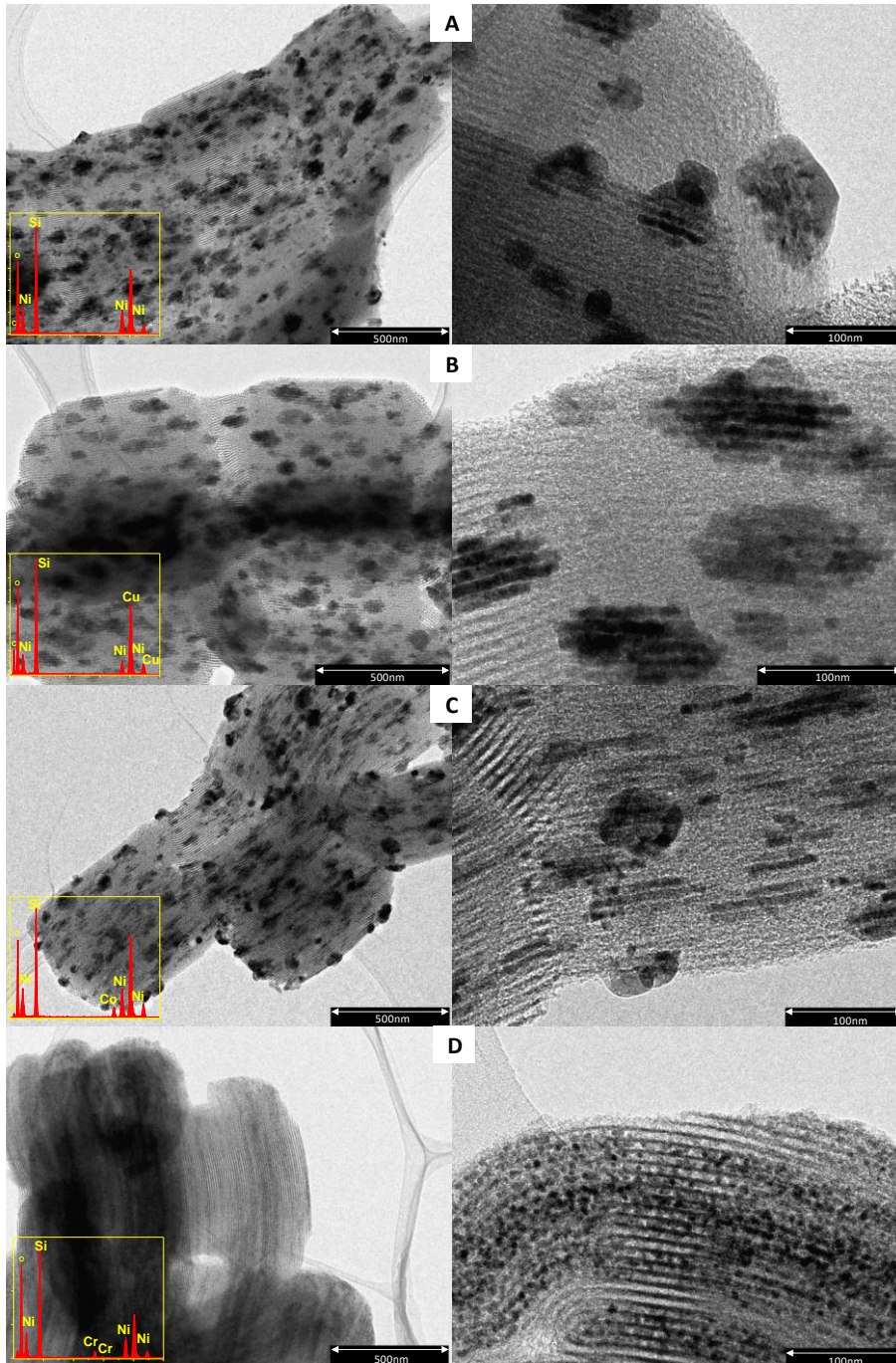


Figura 5.27: Micrografías de TEM y EDX de los catalizadores calcinados: (A) Ni/SBA-15, (B) Ni-Cu/SBA-15, (C) Ni-Co/SBA-15 y (D) Ni-Cr/SBA-15.

### 5.3.2 Ensayos catalíticos: Reformado con vapor de glicerol.

Los catalizadores bimetálicos que se han descrito en este apartado fueron sometido a ensayos de reformado con vapor de glicerol a 600°C, una relación S/C=2,0, una LHSV=15h<sup>-1</sup> y una WHSV=7,7h<sup>-1</sup>. Los resultados obtenidos se muestran en la Figura 5.28 en términos de conversión de glicerol frente al tiempo de reacción y en la Tabla 5.10 en términos de distribución de productos.

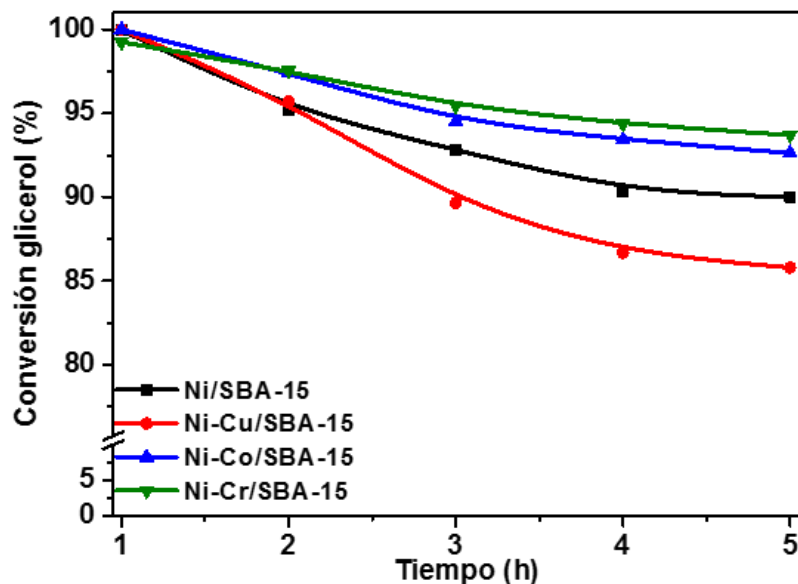


Figura 5.28: Conversión de glicerol utilizando catalizadores Ni/SBA-15 y Ni-M/SBA-15 (M: Cu, Co y Cr) ( $T=600^{\circ}\text{C}$ ,  $S/C=2,0$ ,  $LHSV=15\text{ h}^{-1}$ ,  $WHSV=7,7\text{ h}^{-1}$ ).

En la Figura 5.28 se observa el comportamiento catalítico que presentan en el proceso estudiado los distintos materiales preparados en este apartado. Las muestras Ni-Co/SBA-15 y Ni-Cr/SBA-15 muestran una actividad catalítica superior a la de la muestra Ni/SBA-15, mientras que la muestra Ni-Cu/SBA-15 presenta menor conversión de glicerol y un menor rendimiento a gases. Con respecto a la desactivación del catalizador, se observa que las muestras Ni-Co/SBA-15 y Ni-Cr/SBA-15, además de ser las más activas, son las que presentan una menor desactivación, ya que en cinco horas de reacción la conversión del glicerol baja al 92 y 93% respectivamente. La muestra Ni-Cu/SBA-15 presenta una desactivación más acentuada que el resto de muestras, ya que en cinco horas de reacción la conversión de glicerol baja del

100% al 85%. Estos resultados catalíticos están relacionados con la deposición de coque, ya que como se observa en la Tabla 5.10, los catalizadores Ni-Co/SBA-15 y Ni-Cr/SBA-15 presenta una gran resistencia a la formación de coque, mientras que el catalizador Ni-Cu/SBA-15 muestra la mayor cantidad de coque depositado en el catalizador usado después de los ensayos catalíticos.

Tabla 5.10: Distribución de productos en el reformado con vapor de glicerol usando catalizadores Ni/SBA-15 y Ni-M/SBA-15 (M: Cu, Co y Cr) (TOS=5h, T=600°C, S/C=2,0, LHSV=15 h<sup>-1</sup>, WHSV=7,7h<sup>-1</sup>).

Catalizador	Y <sub>gases</sub> (%p/p)	Distribución de productos (%mol)				CO <sub>2</sub> /CO	Coque (g <sub>coque</sub> /g <sub>cat</sub> ·h)
		H <sub>2</sub>	CO <sub>2</sub>	CO	CH <sub>4</sub>		
Ni/SBA-15	64,7	54,5	35,1	9,00	1,4	3,9	0,126
Ni-Cu/SBA-5	55,3	50,6	23,5	22,3	3,6	1,1	0,221
Ni-Co/SBA-5	62,3	52,2	25,3	19,00	3,5	1,3	0,022
Ni-Cr/SBA-15	67,4	61,4	26,6	10,8	1,3	2,5	0,013

El análisis de la distribución de productos indica que todos los catalizadores favorecen la reacción de reformado con vapor de glicerol, ya que todos logran una producción de hidrógeno por encima del 50 %mol, manteniéndose relativamente constante a lo largo de la reacción. Es sabido que los catalizadores basados en Ni favorecen la ruptura de los enlaces C-C y C-H, además favorecen también las reacciones de reformado de metano y WGS. Por ello, el catalizador Ni/SBA-15 tiene una elevada producción de CO<sub>2</sub>, mientras que la producción de CO y CH<sub>4</sub> es menor, en comparación con el resto de catalizadores. La muestra Ni-Cr/SBA-15 presenta los mejores resultados en cuanto a producción de H<sub>2</sub>, ya que en esta muestra se ha obtenido níquel metálico con un tamaño de partícula menor y más disperso sobre el soporte, lo cual aumenta la actividad catalítica, la selectividad a hidrógeno y la estabilidad del catalizador en la reacción de reformado con vapor de glicerol. El catalizador Ni-Co/SBA-15 no mejora los resultados catalíticos del catalizador Ni/SBA-15, a pesar de que las propiedades físico-químicas mejoraron con la adición de Co, consiguiéndose un menor tamaño de partícula y una mayor dispersión de las partículas de Ni. El catalizador Ni-Cu/SBA-15 obtuvo la menor producción de H<sub>2</sub>, esto es debido a que el Cu dificulta la capacidad del Ni para romper los enlaces C-C, impidiendo así la formación de H<sub>2</sub><sup>205</sup>. Además, para el catalizador Ni-Cu/SBA-15 la producción de CO y CH<sub>4</sub> es mayor que para el resto de catalizadores, ya que como

## CAPÍTULO 5:

### DISCUSIÓN DE RESULTADOS

observaron Zhang y col. en sus investigaciones, la reacción de reformado con vapor y la reacción de WGS están desfavorecidas cuando el Cu es añadido a la fase activa del catalizador, mientras que la reacción de metanación está favorecida <sup>206</sup>.

Los productos líquidos también se recogieron durante la reacción y se analizaron, confirmándose que esta corriente contiene glicerol y productos intermedios no convertidos, tales como acroleína, propilenglicol, hidroxiacetona, etilenglicol, metanol, acetaldehído, ácido acético, acetona y etanol, en concentraciones inferiores a 1,4 %p/p en el total de la corriente de productos líquidos.

En cuanto a la formación de coque, como se vio anteriormente, está relacionada con la desactivación del catalizador, siendo la muestra Ni-Cu/SBA-15 la que mayor deposición de coque presenta. Esto sugiere que el bajo rendimiento del catalizador basado en Cu está asociado con la elevada afinidad del cobre por las especies de carbono, lo cual bloquea parte de los sitios activos del catalizador, desfavoreciendo la reacción de reformado con vapor <sup>207</sup>. Las muestras Ni-Cr/SBA-15 y Ni-Co/SBA-15, en particular el catalizador de Cr, presentan una menor formación de coque, debido a que el tamaño de los cristales de Ni es menor y la dispersión de la fase activa mayor que en el caso del catalizador Ni/SBA-15, favoreciendo así la resistencia a la formación de coque y la consecuente desactivación del catalizador en la reacción de reformado con vapor de glicerol.

Con el fin de determinar la naturaleza del coque formado sobre las muestras ensayadas, la Figura 5.29 muestra los resultados de los análisis termogravimétricos realizados sobre los catalizadores utilizados en reacción. La curva DTG muestra que la mayor velocidad de pérdida de peso se corresponde con el material Ni-Cu/SBA-15, seguida del material Ni/SBA-15. Sin embargo, en el caso de las muestras Ni-Cr/SBA-15 y Ni-Co/SBA-15 muestran una velocidad de pérdida de peso muy baja. La combustión del coque depositado sobre estos catalizadores, genera un único pico muy bien definido, en un intervalo de temperaturas entre 500 y 600°C, y con un máximo localizado entre 560 y 580°C. Analizando el perfil de la curva DTG, se puede concluir que la mayoría del coque formado sobre los catalizadores posee una naturaleza grafitica, ya que el carbono grafitico gasifica a altas temperaturas, por encima de 550°C <sup>208</sup>. Así, este resultado es consecuencia de la formación de un tipo de coque de composición muy uniforme sobre todo el material.

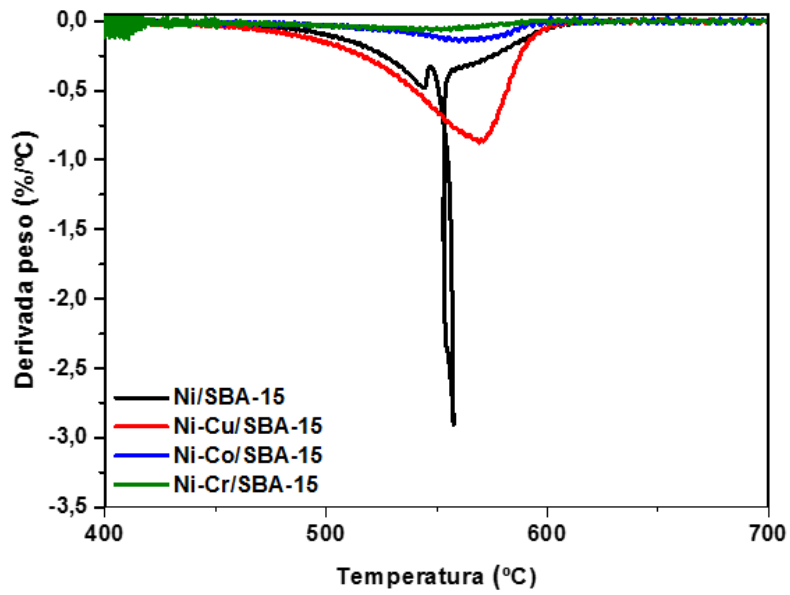


Figura 5.29: Análisis termogravimétrico de los catalizadores Ni/SBA-15 y Ni-M/SBA-15 (M: Cu, Co y Cr) usados en el reformado de glicerol (TOS=5h, T=600°C, S/C=2,0, LHSV=15 h<sup>-1</sup>, WHSV=7,7h<sup>-1</sup>).

## 5.4 COMPARACIÓN DE CATALIZADORES USADOS EN EL REFORMADO CON VAPOR DE GLICEROL.

A continuación, en la Tabla 5.11 se recogen los resultados catalíticos obtenidos en el reformado con vapor de glicerol usando catalizadores con fase activa de Ni o Co y catalizadores bimetálicos. En la Tabla 5.11 se muestra la conversión alcanzada por los diferentes catalizadores después de 5 horas de reacción, el rendimiento a productos gaseosos, la producción de hidrógeno, la cantidad de coque depositada y la relación  $\text{CO}_2/\text{CO}$  para cada catalizador estudiado.

En primer lugar, se han comparado los ensayos catalíticos de los catalizadores probados a una  $\text{LHSV}=45 \text{ h}^{-1}$ . Como se observa en la Tabla 5.11 el catalizador Co/SBA-15 obtiene mejores resultados que el catalizador Ni/SBA-15, obteniendo una mayor conversión de glicerol, menor desactivación y, por tanto, una menor cantidad de coque depositado tras la reacción de reformado con vapor de glicerol. No obstante, hay que destacar que estos resultados son al cabo de 5h de reacción, porque en la primera hora de reacción tanto el catalizador Ni/SBA-15 como Co/SBA-15 obtienen valores similares de conversión de glicerol. Por otro lado, la cantidad de productos gaseosos y la producción de  $\text{H}_2$  es menor en el catalizador Co/SBA-15.

Al añadir elementos alcalinotérreos al catalizador Ni/SBA-15 los resultados catalíticos mejoran considerablemente, consiguiendo conversiones de glicerol de casi del 100% y mayores producciones de  $\text{H}_2$ , sin observarse desactivación del catalizador son modificar, a pesar de que la cantidad de coque depositada durante la reacción fue más elevada que en el caso del catalizador Co/SBA-15.

Por otro lado, se compararon los ensayos catalíticos llevados a cabo a una  $\text{LHSV}=15 \text{ h}^{-1}$ . Como puede verse en la Tabla 5.11, todos los catalizadores alcanzan conversiones de glicerol por encima del 90% y rendimiento a productos gaseosos por encima del 60 %p/p, excepto en el catalizador Ni-Cu/SBA-15. La mayor desactivación también se obtuvo en el caso del catalizador Ni-Cu/SBA-15, lo cual está muy relacionado con los depósitos de coque, siendo en este caso donde se obtuvo la cantidad de coque depositada más elevada.

En cuanto a la producción de hidrógeno, todos los catalizadores obtuvieron valores por encima del 50 %mol de cantidad de  $\text{H}_2$ . Los catalizadores con Co como fase activa obtuvieron mayores producciones de



hidrógeno, debido a que los cristales de la fase activa son menores que el caso de los catalizadores bimetálicos, favoreciendo así la reacción de reformado con vapor de glicerol. El catalizador Ni-Cr/SBA-15 obtiene una elevada producción de hidrógeno, debido también a la alta dispersión de la fase activa en el soporte.

Los valores de la cantidad de coque depositada tras la reacción de reformado con vapor de glicerol muestran de nuevo que los catalizadores con menor tamaño de cristal de la fase activa, y, por tanto, mayor dispersión de la fase activa, dieron lugar a menores cantidades de coque. Siendo por tanto los catalizadores Ni-Co/SBA-15 y Ni-Cr/SBA-15 los que menor cantidad de coque formaron tras los ensayos catalíticos.

La relación CO<sub>2</sub>/CO nos indica la contribución de la reacción de WGS en el proceso de reformado. Para todos los catalizadores estudiados está favorecida la reacción de WGS, en especial para los catalizadores Co/Ce/SBA-15 y Co/La/SBA-15, debido a las propiedades Redox de estos catalizadores, ya comentadas anteriormente. En el caso de los catalizadores Ni/Ca/SBA-15 y Ni/Mg/SBA-15 no se aprecia tanto el efecto de la WGS debido a la elevada velocidad espacial a la que se ha llevado a cabo la reacción.

Tabla 5.11: Resumen de la actividad catalítica en el reformado con vapor de glicerol ( $T=600^{\circ}\text{C}$ ,  $S/C=2$  y  $TOS=5h$ ).

LHSV (h <sup>-1</sup> )	Catalizador	Conversión (%mol)	Y <sub>gases</sub> (%p/p)	H <sub>2</sub> (%mol)	Coque (g/g <sub>cat</sub> ·h)	CO <sub>2</sub> /CO
45	Co/SBA-15	78,6	46,1	46,1	0,032	1,7
	Ni/SBA-15	46,0	64,2	52,6	0,252	1,1
	Ni/Mg/SBA-15	97,5	66,8	53,3	0,243	2,0
	Ni/Ca/SBA-15	98,4	69,4	53,0	0,190	1,8
15	Co/SBA-15	92,3	61,6	57,1	0,022	1,6
	Co/Zr/SBA-15	99,9	62,7	75,2	0,024	1,8
	Co/Ce/SBA-15	99,6	69,0	68,2	0,024	3,4
	Co/La/SBA-15	99,9	63,3	73,5	0,020	3,0
	Ni/SBA-15	90,0	64,7	54,5	0,126	3,9
	Ni-Cu/SBA-15	85,8	55,3	50,6	0,221	1,1
	Ni-Co/SBA-15	92,6	62,3	52,2	0,022	1,3
	Ni-Cr/SBA-15	93,7	67,4	61,4	0,013	2,5

## **BLOQUE II: REFORMADO CATALÍTICO CON VAPOR DE COMPUESTOS OXIGENADOS**

### **5.5 REFORMADO CON VAPOR DE COMPUESTOS OXIGENADOS USANDO CATALIZADORES Ni-M/SBA-15 (M: Cu, Co Y Cr).**

En este apartado se va a llevar a cabo el estudio del reformado con vapor de diferentes compuestos modelos de la fase acuosa del bioaceite derivado de la pirólisis de biomasa. Como se ha mencionado en el Capítulo 2, el bioaceite derivado de la pirólisis contiene más de 400 compuestos diferentes, como son ácidos carboxílicos, alcoholes, aldehídos, cetonas, fenoles y otros compuestos oxigenados derivados de los carbohidratos y la lignina de la biomasa. El bioaceite se puede separar en dos fracciones: una fracción orgánica y otra fracción acuosa. La fracción acuosa del bioaceite no tiene muchas aplicaciones y es descartada en muchos casos, por lo que el reformado con vapor de dicha fase puede ser interesante desde el punto de vista de aumentar el valor económico del bioaceite. Los derivados oxigenados de los hidrocarburos son compuestos orgánicos en cuyas moléculas existen grupos funcionales que contienen átomos de oxígeno. Los compuestos oxigenados más importantes son: alcoholes, éteres y fenoles, cuyo grupo funcional contiene el enlace C-O; aldehídos y cetonas, que presentan un enlace doble C = O, y ácidos carboxílicos y ésteres, que contienen los dos tipos de enlace. La composición de la fase acuosa del bioaceite ha sido analizada por varios investigadores, indicando que el contenido de las principales familias de compuestos oxigenados es entre 25-43 %p/p de alcoholes, entre 25-19 %p/p de ácidos carboxílicos, entre 20-12% p/p de cetonas, entre 5-1 %p/p de fenoles y un 1 %p/p de furanos <sup>209</sup>. Debido a la complejidad de la composición de la fase acuosa del bioaceite, en los estudios de reformado con vapor del bioaceite se usan compuestos modelos o mezclas sintéticas de dichos compuestos modelos.

Como ya se ha visto en el apartado 5.3, los catalizadores con fases activas bimetálicas son una excelente alternativa para el reformado de compuestos oxigenados, además de ser catalizadores novedosos en este proceso. Por lo tanto, en el presente trabajo se ha propuesto el uso de catalizadores bimetálicos Ni-Cu, Ni-Co y Ni-Cr en el reformado con vapor de diferentes compuestos de la fase acuosa del bioaceite, como son etanol, hidroxiacetona,

ácido acético, fenol y furfural, además de una mezcla sintética de dichos compuestos modelos, y se ha comparado su actividad catalítica con el catalizador Ni/SBA-15. Todos los experimentos fueron llevados a cabo en las mismas condiciones, 600°C y LHSV=15h<sup>-1</sup> (Q=0,075 mL/min y 300 mg de catalizador).

### 5.5.1 Reformado con vapor de etanol.

Los catalizadores bimetalicos que se han descrito en el apartado 5.3.1 han sido probados en el reformado con vapor de etanol a 600°C, una relación S/C=1,85, una LHSV=15h<sup>-1</sup> y una WHSV=5,5h<sup>-1</sup>. Los resultados obtenidos se muestran en la Figura 5.30 en términos de conversión de etanol frente al tiempo de reacción y en la Tabla 5.12 en términos de distribución de productos.

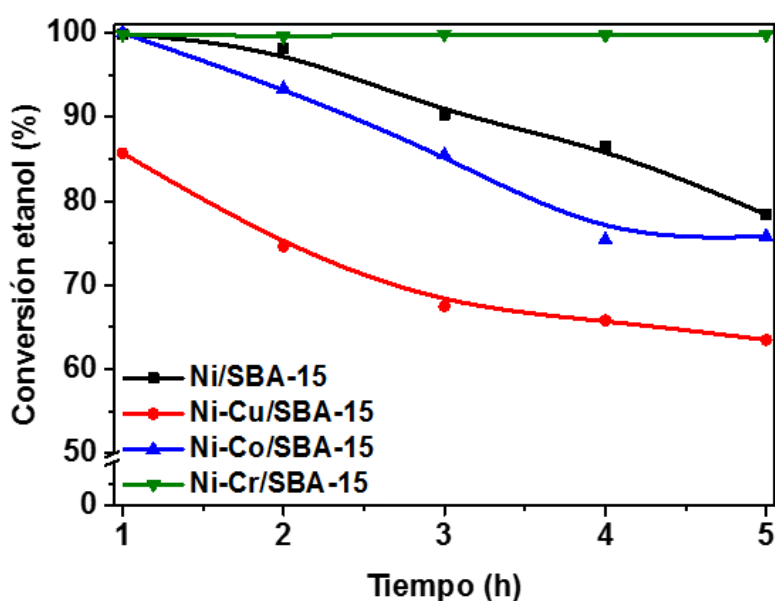


Figura 5.30: Conversión de etanol utilizando catalizadores Ni/SBA-15 y Ni-M/SBA-15 (M: Cu, Co y Cr) ( $T=600^{\circ}\text{C}$ ,  $S/C=1,85$ ,  $LHSV=15\text{ h}^{-1}$ ,  $WHSV=5,5\text{ h}^{-1}$ ).

En la Figura 5.30 y la Tabla 5.12 se observa como las muestras Ni/SBA-15, Ni-Cu/SBA-15 y Ni-Co/SBA-15 presentan menor conversión que la muestra Ni-Cr/SBA-15, además de un menor rendimiento a productos gaseosos. La muestra Ni-Cu/SBA-15 es la que presenta un comportamiento catalítico peor, ya que no consigue convertir el etanol al 100% y además muestra una mayor desactivación, disminuyendo la conversión de etanol del 86% al 63% después de 5 horas de reacción. Además, este catalizador es el que produce mayor

## CAPÍTULO 5:

### DISCUSIÓN DE RESULTADOS

contenido en carbono después del ensayo de actividad catalítica ( $0,195 \text{ g/g}_{\text{cat}}\cdot\text{h}$ ). Las muestras Ni/SBA-15 y Ni-Co/SBA-15 también presentan desactivación, pero al principio del ensayo catalítico consiguen alcanzar conversiones de etanol del 100%, disminuyendo la conversión al 78 y 76% respectivamente tras 5 horas de reacción. Por el contrario, la muestra Ni-Cr/SBA-15 presenta mayor actividad, que se mantiene constante con el tiempo y además menor cantidad de formación de coque que el resto de los catalizadores.

El reformado con vapor de etanol se trata de un proceso complejo en el que intervienen varias reacciones. Las principales reacciones que dan lugar a la formación de  $\text{H}_2$  son el reformado con vapor y la WGS. Los mecanismos de reacción implican otras reacciones secundarias, como son las reacciones de metanación, deshidratación o deshidrogenación (Apartado 2.4.1). Estas reacciones dan lugar a productos intermedios no deseados, los cuales se transforman fácilmente en carbono que se deposita sobre el catalizador, disminuyendo la eficacia de producción de hidrógeno<sup>12,135,210,211</sup>.

Tabla 5.12: Distribución de productos en el reformado con vapor de etanol usando catalizadores Ni/SBA-15 y Ni-M/SBA-15 (M: Cu, Co y Cr) (TOS=5h, T= 600°C, S/C=1,85, LHSV=15 h<sup>-1</sup>, WHSV=5,5h<sup>-1</sup>).

Catalizador	Y <sub>gases</sub> (%p/p)	Distribución de productos (%mol)				CO <sub>2</sub> /CO	Coque (g/g <sub>cat</sub> ·h)
		H <sub>2</sub>	CO <sub>2</sub>	CO	CH <sub>4</sub>		
Ni/SBA-15	56,3	57,7	20,9	14,3	7,1	1,5	0,028
Ni-Cu/SBA-15	52,5	56,5	21,3	13,5	8,7	1,6	0,195
Ni-Co/SBA-15	57,8	58,7	22,2	12,5	6,6	1,8	0,017
Ni-Cr/SBA-15	66,5	60,8	21,2	12,5	5,5	1,7	0,014

En cuanto a la distribución de productos gaseosos, todos los catalizadores dieron lugar a rendimientos a productos a gaseosos por encima del 52 %p/p. En todos los casos también se obtuvieron producciones de hidrógeno por encima del 56 %mol, lo cual indica que todos los catalizadores favorecen la reacción de reformado con vapor de etanol.

Como se observa en la Tabla 5.12, con el catalizador Ni-Cu/SBA-15 se obtienen los peores resultados en cuanto a producción de  $\text{H}_2$ , además de obtener la mayor cantidad de  $\text{CH}_4$ . Esto indica que este catalizador favorece la reacción de metanación, dando lugar a menor producción de hidrógeno y mayor producción de  $\text{CH}_4$ . Los catalizadores Ni-Co/SBA-15 y Ni-Cr/SBA-15 muestran los mejores resultados en cuanto a producción de  $\text{H}_2$ , siendo el

catalizador Ni-Cr/SBA-15 el que presenta menores contenidos en metano y coque. Esto es debido a que con la adición de estas fases metálicas al catalizador Ni/SBA-15 se consiguen menores tamaños de cristales de la fase activa y por tanto una mayor dispersión, lo cual favorece la actividad catalítica de estas muestras.

Los productos líquidos también se analizaron durante la reacción, comprobándose que esta corriente contiene etanol y productos intermedios no deseados, tales como acetaldehído, acetona y metanol, en concentraciones inferiores al 0,5 %p/p.

Por otro lado, analizando la formación de coque, se puede observar como la cantidad de coque formada para el catalizador Ni-Cu/SBA-15 es muy superior a la del resto de catalizadores, los cuales presentaron valores mucho menores. Este hecho ya fue observado en el reformado con vapor de glicerol y pone de manifiesto el bajo rendimiento del catalizador Ni-Cu/SBA-15 en el reformado con vapor de etanol, debido a que no favorece la ruptura de los enlaces C-C. Sin embargo, los catalizadores Ni-Co/SBA-15 y Ni-Cr/SBA-15 mostraron valores de formación de coque menores de  $0,017 \text{ g/g}_{\text{cat}}\cdot\text{h}$ , lo cual es debido a la formación de cristales de Ni más pequeños y a la mayor dispersión de la fase metálica en el soporte, disminuyendo la formación de coque.

Con el fin de determinar la naturaleza del coque formado durante la reacción de reformado con vapor de etanol se han realizado análisis de descomposición térmica del coque en los catalizadores usados. En la Figura 5.31 se muestran los resultados de los análisis termogravimétricos (DTG) realizados a los catalizadores usados tras la reacción de reformado con vapor de etanol. Las curvas muestran que la menor velocidad de pérdida de peso se corresponde con el catalizador Ni-Cr/SBA-15, seguido del catalizador Ni-Co/SBA-15, y la mayor velocidad de pérdida de peso se observa en el catalizador Ni-Cu/SBA-15. En la curva DTG, se observa que la combustión del carbono depositado sobre estos catalizadores genera un único pico de pérdida de peso muy bien definido a intervalos de temperatura elevado (500-600°C), y con un máximo localizado entre 530 y 560°C. Analizando los perfiles de las curvas DTG, se puede concluir que, durante la reacción de reformado con vapor de etanol, el tipo de coque depositado sobre el catalizador tiene una composición bastante uniforme.

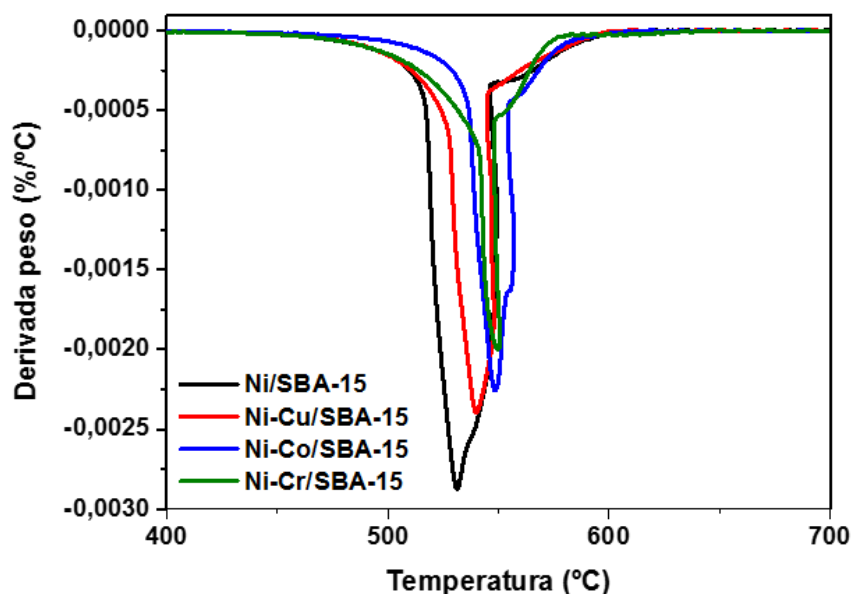


Figura 5.31: Análisis termogravimétrico de los catalizadores Ni/SBA-15 y Ni-M/SBA-15 (M: Cu, Co y Cr) usados en el reformado de etanol (TOS=5h, T= 600°C, S/C=1,85, LHSV=15 h<sup>-1</sup>, WHSV=5,5h<sup>-1</sup>).

### 5.5.2 Reformado con vapor de ácido acético.

En este apartado se ha estudiado el reformado con vapor de ácido acético utilizando catalizadores Ni-M/SBA-15 (M: Cu, Co y Cr) cuyos resultados se muestran en la Figura 5.32 en términos de conversión de ácido acético frente al tiempo de reacción y en la Tabla 5.13 aparece la distribución de productos presentes en la fase gaseosa.

En la Figura 5.32 y la Tabla 5.13 se observa que todos los catalizadores logran conversiones de ácido acético por encima del 91% y un rendimiento a productos gaseosos superiores al 40 %p/p. El comportamiento de las muestras Ni/SBA-15, Ni-Co/SBA-15 y Ni-Cr/SBA-15 es similar, aunque la muestra Ni-Co/SBA-15 es la que presenta mejores resultados catalíticos en términos de conversión y rendimiento a productos gaseosos. De nuevo, como se observa en la Tabla 5.13, como la presencia de Cr conduce a menores cantidades de coque depositado durante la reacción de reformado. La muestra Ni-Cu/SBA-15 presenta una mayor desactivación y por consiguiente una mayor formación de coque después de cinco horas de reacción. Esta misma tendencia se observa en el rendimiento a productos gaseosos, donde,

por el contrario, el catalizador Ni-Co/SBA-15 alcanza el rendimiento más elevado (54,4 %p/p).

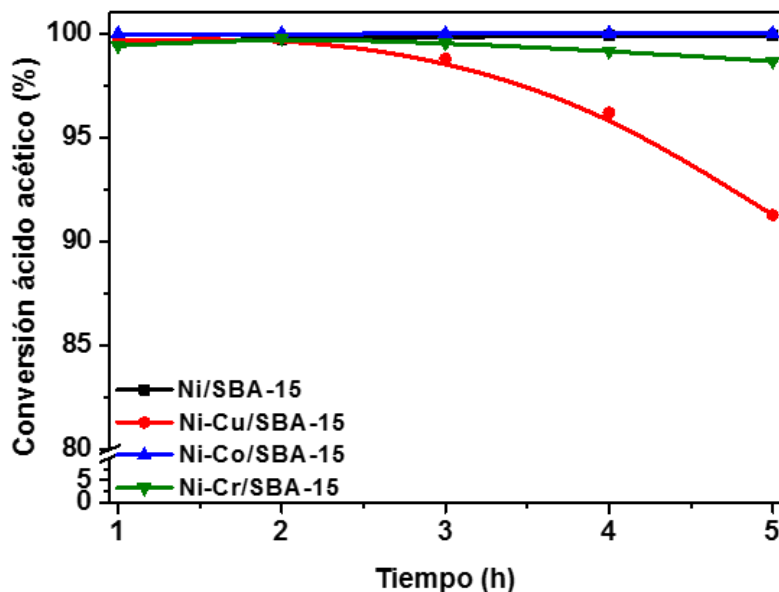
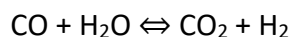
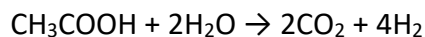
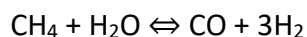


Figura 5.32: Conversión de ácido acético utilizando catalizadores Ni/SBA-15 y Ni-M/SBA-15 (M: Cu, Co y Cr) ( $T=600^{\circ}\text{C}$ ,  $S/C=2,0$ ,  $LHSV=15\text{ h}^{-1}$ ,  $WHSV=4,6\text{ h}^{-1}$ ).

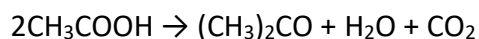
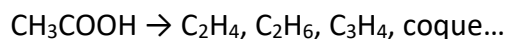
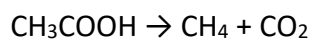
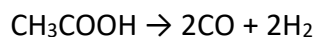
En el proceso de reformado de ácido acético intervienen muchas reacciones. Las principales reacciones que describen el proceso de reformado son el reformado con vapor de ácido acético y la reacción de WGS:



El reformado con vapor de metano también puede ocurrir:

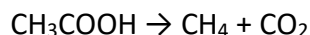


Además, también pueden tener lugar otras reacciones, como son la descomposición térmica, cetonización, metanación y la descarboxilación del ácido acético<sup>212-216</sup>. Estas reacciones son:



**CAPÍTULO 5:**

**DISCUSIÓN DE RESULTADOS**



La descomposición térmica del ácido acético, según Lemonidou y col.<sup>216</sup>, puede tener lugar por dos vías diferentes. Una de ellas es la formación de la especie acetato,  $\text{CH}_3\text{COO}^*$  (deshidrogenación) o, por otro lado, la formación de la especie acilo,  $\text{CH}_3\text{CO}^*$  (deshidroxilación por ruptura del enlace C-OH). La especie acetato,  $\text{CH}_3\text{COO}^*$  puede sufrir desoxidación para formar  $\text{CH}_3\text{CO}^*$  y  $\text{O}^*$  o descarboxilación para formar  $\text{CH}_3^*$  y  $\text{CO}_2$ . Por otro lado, existen dos posibilidades para la descomposición de la especie acilo ( $\text{CH}_3\text{CO}^*$ ), una es la ruptura del enlace C-C para formar  $\text{CH}_3^*$  y  $\text{CO}$ ; y otra la ruptura del enlace C-O para formar  $\text{CH}_3\text{C}^*$  y  $\text{O}^*$ . La energía de ruptura de los enlaces C-C y C-O son similares, por tanto, las dos vías de descomposición se podrán producir a la vez. Además, la descomposición de  $\text{CH}_3^*$  se produce por deshidrogenación, dando lugar a especies intermedias  $\text{CH}^*$  y también  $\text{H}_2$ .

*Tabla 5.13: Distribución de productos en el reformado con vapor de ácido acético usando catalizadores Ni/SBA-15 y Ni-M/SBA-15 (M: Cu, Co y Cr) (TOS=5h, T=600°C, S/C=2,0, LHSV=15 h<sup>-1</sup>, WHSV=4,6h<sup>-1</sup>).*

Catalizador	Y <sub>gases</sub> (%p/p)	Distribución de productos (%mol)				CO <sub>2</sub> /CO	Coque (g/g <sub>cat</sub> ·h)
		H <sub>2</sub>	CO <sub>2</sub>	CO	CH <sub>4</sub>		
<b>Ni/SBA-15</b>	45,2	54,7	36,4	7,9	1,0	4,6	0,045
<b>Ni-Cu/SBA-15</b>	42,3	51,8	35,9	10,4	1,9	3,5	0,154
<b>Ni-Co/SBA-15</b>	54,4	55,1	35,6	8,7	0,6	4,1	0,036
<b>Ni-Cr/SBA-15</b>	48,1	54,5	35,7	9,0	0,7	4,0	0,003

El análisis de la distribución de productos muestra que  $\text{H}_2$  y  $\text{CO}_2$  son los principales productos, indicando que el reformado con vapor y la reacción de WGS son las principales reacciones que tiene lugar en el proceso de reformado de ácido acético. Wang y col.<sup>217</sup> observaron que la energía para la formación de especies acetato (0,47 eV) es mucho menor que para la formación de especies acilo (1,06 eV), esto explica los elevados valores de porcentaje  $\text{CO}_2$  encontrados en la fase gas. Además, el elevado porcentaje de  $\text{CO}_2$  también es indicativo de la contribución de la reacción de cetonzación en el esquema de reacción del proceso de reformado de ácido acético<sup>213</sup>. Cabe destacar como la incorporación de Co y Cr favorecen la reacción de reformado de metano, cuyo porcentaje disminuye de forma notable, al mismo tiempo que se observa un aumento en el contenido en hidrógeno. El catalizador Ni-Cu/SBA-15 obtuvo la menor producción de  $\text{H}_2$ , y una mayor



producción de CO y CH<sub>4</sub>, lo cual indica que el Cu favorece la reacción inversa de WGS y la metanación <sup>218</sup>.

Los productos líquidos también se recogieron durante la reacción y se analizaron, confirmándose que esta corriente contiene ácido acético y productos intermedios no convertidos, tales como acroleína, metanol, acetaldehído, acetona y etanol, en concentraciones inferiores a 0,05 %p/p en total de la corriente de productos condensables.

Los análisis termogravimétricos de los catalizadores usados en reacción manifiestan nuevamente diferencias importantes en relación a la cantidad de coque formada. Las muestras Ni-Cr/SBA-15 y Ni-Co/SBA-15 presentan una menor formación de coque, debido a la presencia de cristales de Ni más pequeños que en el caso del catalizador Ni/SBA-15, favoreciendo la resistencia a la formación de coque y evitando la sinterización de la fase activa, lo cual evita su desactivación. La muestra Ni-Cr/SBA-15 presenta una menor deposición de coque, esto es debido a que los catalizadores que contiene cromo en su fase activa presentan sitios básicos en su superficie, lo cual proporciona al catalizador una elevada resistencia a la formación de coque, ya que el Cr inhibe la encapsulación del Ni por la formación de coque <sup>112,219</sup>. El catalizador Ni-Cu/SBA-15 tiene una mayor deposición de coque, lo cual está relacionado con la desactivación que sufre durante el ensayo catalítico, bloqueando parte de los sitios activos del catalizador, <sup>207</sup>.

La Figura 5.33 muestra los intervalos de la temperatura de combustión del coque depositado sobre cada uno de los catalizadores. Para todos los materiales, la pérdida de peso se produce a altas temperaturas, lo cual indica la naturaleza mayoritariamente gráfica de estos compuestos, ya que la oxidación del carbono grafítico se produce entre 560-590°C <sup>220-222</sup>. En el caso del catalizador Ni-Cu/SBA-15 se observan un pico de combustión de gran anchura (450-600°C) lo que muestra la presencia de especies carbonosas con menor temperatura de combustión y probablemente con un grado de ordenamiento inferior. La combustión del coque depositado sobre el resto de catalizadores, genera un único pico muy bien definido, en un intervalo de altas temperaturas (500-600°C) y con un máximo localizado entre 560 y 580°C, este hecho puede indicar una mayor homogeneidad en los compuestos que conforman la fracción de coque.

## CAPÍTULO 5:

### DISCUSIÓN DE RESULTADOS

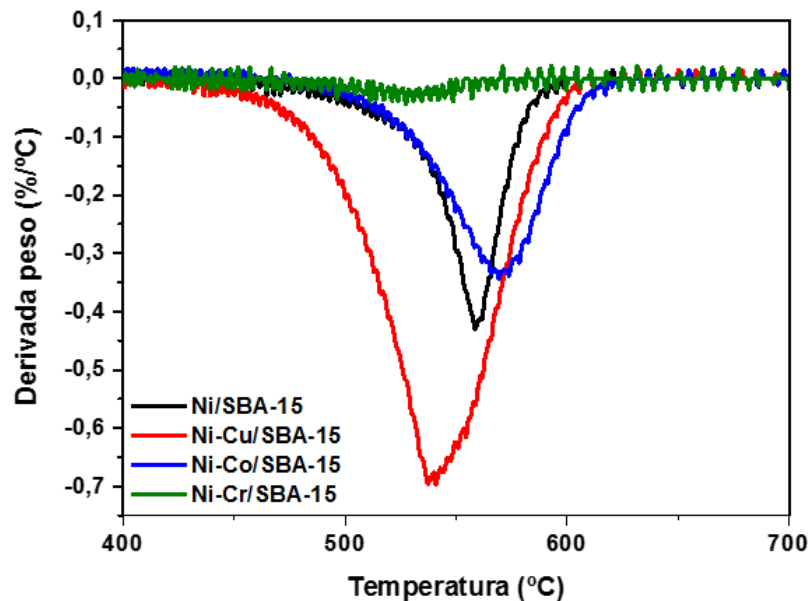


Figura 5.33: Análisis termogravimétrico de los catalizadores Ni/SBA-15 y Ni-M/SBA-15 (M: Cu, Co y Cr) usados en el reformado de ácido acético (TOS=5h, T=600°C, S/C=2,0, LHSV=15 h<sup>-1</sup>, WHSV=4,6h<sup>-1</sup>).

### 5.5.3 Reformado con vapor de hidroxiacetona.

La hidroxiacetona ha sido estudiada como compuesto modelo de la fase acuosa del bioaceite, ya que es uno de los compuestos mayoritarios de la familia de las cetonas, las cuales representan entre un 20-12 %p/p de la fase acuosa del bioaceite.

Los catalizadores Ni-M/SBA-15 (M: Cu, Co y Cr) han sido probados en el reformado con vapor de hidroxiacetona en las siguientes condiciones: T=600°C, relación S/C=2,7, LHSV=15h<sup>-1</sup> y WHSV=5,4h<sup>-1</sup>. Los resultados obtenidos se muestran en la Figura 5.34 en términos de conversión de hidroxiacetona frente al tiempo de reacción y en la Tabla 5.14 en términos de distribución de productos gaseosos.

El catalizador Ni-Cu/SBA-15 presenta un comportamiento catalítico peor, ya que presenta una gran desactivación, bajando la conversión de hidroxiacetona del 100% al 67% después de 5 horas de reacción. Además, este catalizador usado presentó el mayor contenido en coque depositado después del ensayo de actividad catalítica. Las muestras Ni/SBA-15 y Ni-Co/SBA-15 presentan una pequeña disminución de la actividad, siendo más acentuada

en el caso de la muestra Ni/SBA-15, bajando la conversión de hidroxiaetona al 95% después de cinco horas de reacción. Esto resultados se corresponden también con una mayor cantidad de coque depositada para la muestra Ni/SBA-15 que para la muestra Ni-Co/SBA-15.

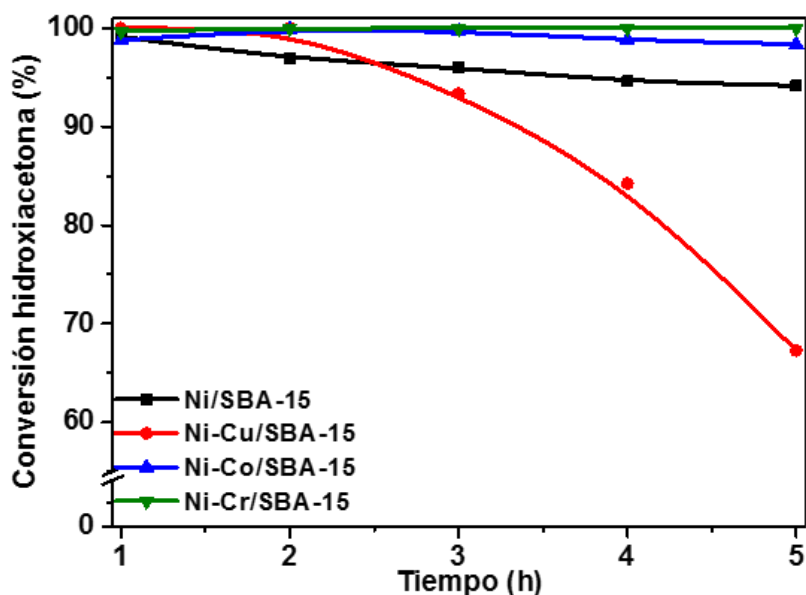
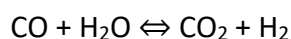
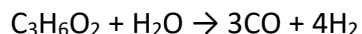
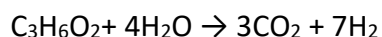


Figura 5.34: Conversión de hidroxiaetona utilizando catalizadores Ni/SBA-15 y Ni-M/SBA-15 (M: Cu, Co y Cr) ( $T=600^{\circ}\text{C}$ ,  $S/C=2,7$ ,  $LHSV=15\text{ h}^{-1}$ ,  $WHSV=5,4\text{ h}^{-1}$ ).

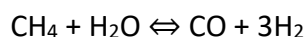
En el proceso de reformado de hidroxiaetona intervienen muchas reacciones. Las principales reacciones que describen el proceso de reformado son el reformado con vapor de hidroxiaetona <sup>223,224</sup> y la reacción de WGS:



La reacción global, que es la suma de las reacciones anteriores, es:



El reformado con vapor de metano, que está termodinámicamente limitado, también puede ocurrir:

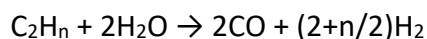
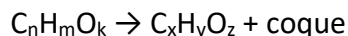
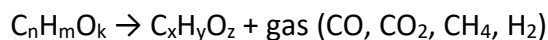


Otras posibles reacciones son la metanación y la inversa de la reacción de WGS, las cuales dan lugar a bajos rendimientos a hidrógeno <sup>225</sup>. Además, también pueden tener lugar reacciones de descomposición térmica que dan

## CAPÍTULO 5:

### DISCUSIÓN DE RESULTADOS

lugar a la formación de compuestos orgánicos oxigenados, gases y coque y el reformado con vapor de los compuestos intermedios<sup>223,224,226</sup>. Estas reacciones son:



Según Wang y col.<sup>217</sup>, existen dos posibles vías de descomposición térmica de la hidroxiacetona: la deshidrogenación del grupo hidroxilo (OH\*) para formar CH<sub>3</sub>COCH<sub>2</sub>O\* y la deshidroxilación para formar de CH<sub>3</sub>COCH<sub>2</sub>\*, a su vez estos dos compuestos intermedios pueden descomponerse por diferentes vías. Por un lado, el CH<sub>3</sub>COCH<sub>2</sub>O\* sufre dos etapas sucesivas de deshidrogenación para formar CH<sub>3</sub>COCO\*, el cual puede descomponerse y formar CH<sub>3</sub>CO\* y CO a través de la ruptura del enlace C-C de los dos grupos acilo o mediante la formación de CH<sub>3</sub>COC\* y O\*, por la ruptura del enlace C-O. Por otro lado, las especies CH<sub>3</sub>COCH<sub>2</sub>\* se pueden deshidrogenar formando CH<sub>3</sub>COCH\* o puede formar CH<sub>3</sub>CO\* por desmetilación. Las moléculas intermedias de CH<sub>3</sub>CO\* procedente de las dos vías de descomposición de la hidroxiacetona puede evolucionar mediante la ruptura del enlace C-C para formar CH<sub>3</sub>\* y CO, o por excisión del enlace C-O para formar CH<sub>3</sub>C\* y O\*. La energía de ruptura de los enlaces C-C y C-O son similares, por tanto, las dos vías de descomposición se podrán producir a la vez.

*Tabla 5.14: Distribución de productos en el reformado con vapor de hidroxiacetona usando catalizadores Ni/SBA-15 y Ni-M/SBA-15 (M: Cu, Co y Cr) (TOS=5h, T= 600°C, S/C=2,7, LHSV=15 h<sup>-1</sup>, WHSV=5,4h<sup>-1</sup>).*

Catalizador	Y <sub>gases</sub> (%p/p)	Distribución de productos (%mol)				CO <sub>2</sub> /CO	Coque (g/g <sub>cat</sub> ·h)
		H <sub>2</sub>	CO <sub>2</sub>	CO	CH <sub>4</sub>		
Ni/SBA-15	70,1	47,7	28,1	22,2	2,0	1,3	0,096
Ni-Cu/SBA-15	55,9	38,9	39,0	13,6	8,4	2,9	0,165
Ni-Co/SBA-15	63,7	43,0	34,1	21,2	1,7	1,6	0,077
Ni-Cr/SBA-15	72,0	52,0	24,8	21,1	2,1	1,2	0,018

El mecanismo expuesto anteriormente justifica la obtención de mayores porcentajes de CO y CH<sub>4</sub> en los productos de reacción que en el caso de utilizar ácido acético como compuesto modelo. Además, la formación de especies intermedias como la acetona actúan como precursores en la

formación de coque y justifican que la formación de coque sea superior en el reformado de hidroxiacetona respecto al reformado de ácido acético.<sup>227</sup>

El análisis de la distribución de productos indica que todos los catalizadores favorecen la reacción de reformado con vapor de hidroxiacetona, ya que todos logran un rendimiento a gases elevado con un contenido en hidrógeno por encima del 40 %mol, durante las 5 horas de reacción. El catalizador Ni/SBA-15 tiene una mayor producción de CO y CH<sub>4</sub>. La muestra Ni-Cr/SBA-15 presenta los mejores resultados en cuanto a producción de hidrógeno, ya que en esta muestra se ha obtenido níquel metálico con un tamaño de partícula menor y más disperso sobre el soporte, lo cual aumenta la actividad catalítica, favoreciendo la ruptura de los enlaces C-H y C-O. El catalizador Ni-Co/SBA-15 no mejora los resultados catalíticos en cuanto a producción de hidrógeno del catalizador Ni/SBA-15, a pesar de que las propiedades catalíticas mejoraron con la adición de Co, consiguiéndose un menor tamaño de partícula y una mayor dispersión de las partículas de Ni. En este caso el Co favorece el reformado de metano, lo que justifica la menor cantidad de CH<sub>4</sub> observada en la composición de la fase gas. El catalizador Ni-Cu/SBA-15 obtuvo la menor producción de H<sub>2</sub>, porque el Cu inhibe la capacidad del Ni para romper los enlaces C-C, dando lugar a una menor formación de CO y H<sub>2</sub>, mientras que la producción de CH<sub>4</sub> es mayor que para el resto de catalizadores, lo cual indica que el Cu no beneficia la reacción de reformado con vapor de la hidroxiacetona, ni el reformado de metano<sup>221</sup>.

Los productos líquidos también se recogieron durante la reacción y se analizaron, confirmándose que esta corriente contiene hidroxiacetona y productos intermedios no convertidos, tales como acroleína, propilenglicol, etilenglicol, metanol, acetaldehído, acetona y etanol, en concentraciones inferiores a 1 %p/p en la suma total de sus concentraciones, siendo el etanol y la acetona los que en mayor proporción se encuentran.

En cuanto a la formación de coque, se observan valores elevados de coque en comparación con los diferentes compuestos modelos, como se verá más adelante. Esto puede ser debido a la formación de especies CH\* y CH<sub>3</sub>C\* durante el proceso de reformado, las cuales son muy estables y se depositan sobre la superficie del catalizador dando lugar a la formación de coque. Además, como se vio anteriormente, está relacionada con la desactivación del catalizador, siendo, de nuevo, la muestra Ni-Cu/SBA-15 la que mayor deposición de coque presenta. Esto sugiere que el bajo rendimiento del catalizador basado en Cu está asociado con la elevada afinidad del cobre por

## CAPÍTULO 5:

### DISCUSIÓN DE RESULTADOS

las especies de carbono, lo cual bloquea parte de los sitios activos del catalizador, desfavoreciendo la reacción de reformado con vapor <sup>207</sup>. Las muestras Ni-Cr/SBA-15 y Ni-Co/SBA-15 presentan una menor formación de coque, debido a que el tamaño de los cristales de Ni es menor y la dispersión de la fase activa mayor que en el caso del catalizador Ni/SBA-15, favoreciendo así la resistencia a la formación de coque y a la consecuente desactivación del catalizador en la reacción de reformado con vapor de hidroxiacetona.

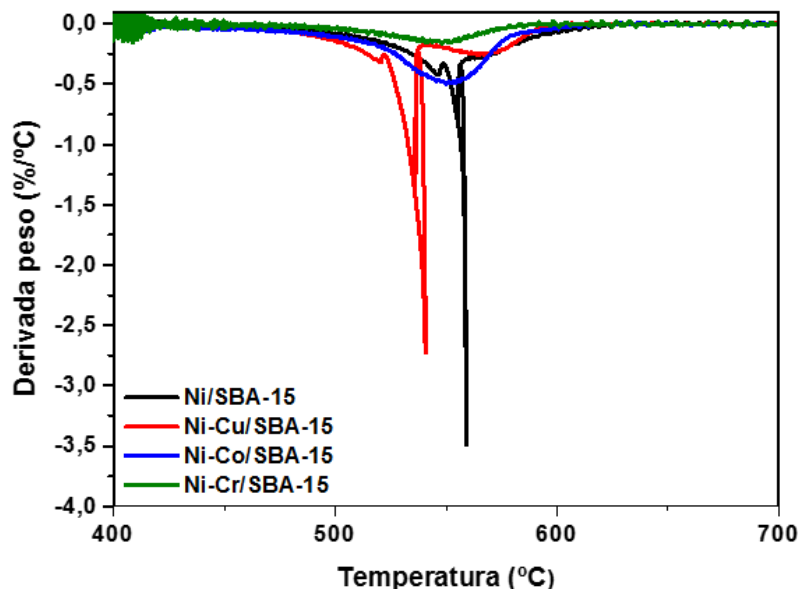


Figura 5.35: Análisis termogravimétrico de los catalizadores Ni/SBA-15 y Ni-M/SBA-15 (M: Cu, Co y Cr) usados en el reformado de hidroxiacetona (TOS=5h, T=600°C, S/C=2,7, LHSV=15 h<sup>-1</sup>, WHSV=5,4h<sup>-1</sup>).

Con el fin de determinar la naturaleza del coque formado sobre las muestras usadas en los ensayos catalíticos, la Figura 5.35 muestra los resultados de los análisis termogravimétricos realizados sobre los catalizadores utilizados en reacción. La combustión del coque depositado sobre estos catalizadores, genera un único pico muy bien definido, en un intervalo de altas temperaturas (500-600°C) y con un máximo localizado entre 560 y 580°C. En el caso del catalizador Ni-Cu/SBA-15 se observan dos mínimos en la curva, unos 540 y otro a 570°C, esto indica dos tipos de especies carbonosas con una reactividad similar, lo que puede ser atribuido a un tipo similar de material grafitico con diferente grado de ordenación. Analizando el perfil de la curva DTG, se puede concluir que la mayoría del

coque formado sobre los catalizadores posee una naturaleza gráfica, ya que el carbono gráfico se oxida por encima de 550°C, mientras que el carbono amorfo lo hace a temperaturas más bajas

#### 5.5.4 Reformado con vapor de fenol y furfural.

El fenol y el furfural han sido estudiados como compuestos modelos de la fase acuosa del bioaceite, ya que el fenol es uno de los compuestos mayoritarios de la familia de los fenoles, los cuales representan entre un 5-1 %p/p de la fase acuosa del bioaceite y el furfural es uno de los compuestos mayoritarios de la familia de los furanos, los cuales representan un 1 %p/p de la fase acuosa del bioaceite.

Aunque el reformado con vapor de fenol y furfural se ha llevado a cabo por separado, la discusión de los resultados se va a realizar de forma conjunta debido a la similitud de estos compuestos.

Los resultados catalíticos del reformado con vapor de fenol y furfural con los catalizadores bimetalicos se resumen en la Figura 5.36 en términos de conversión de fenol y furfural frente al tiempo de reacción, así como la composición de los productos de la corriente gaseosa se muestra en la Tabla 5.15. Las reacciones se llevaron a cabo a 600°C, con una LHSV=15h<sup>-1</sup>, una WHSV=1,1 h<sup>-1</sup> y una relación S/C=11,0 para el fenol y S/C=13,2 para el furfural. En estos dos casos, la relación molar S/C es tan elevada (6 veces la estequiométrica) debido a la solubilidad del fenol y el furfural en agua, 8,3 g/100mL en ambos casos, ya que, al utilizar, como en los otros compuestos, el doble de cantidad de agua de la estequiométrica (11 moles de agua/mol de fenol o 8 moles de agua/mol de furfural), ni el fenol ni el furfural son solubles en agua y la reacción de reformado de estos compuestos no se puede llevar a cabo.

En la Figura 5.36A se muestra la actividad catalítica que presentan los catalizadores estudiados en el reformado con vapor de fenol. En esta figura se observa que la muestra Ni-Cu/SBA-15 es la que presenta menor actividad catalítica, mientras que las otras tres muestras estudiadas presentan un comportamiento muy similar, siendo la muestra Ni/SBA-15 la que presenta una conversión de fenol ligeramente superior. Sin embargo, con este catalizador el rendimiento a productos gaseosos (Tabla 5.15) fue menor que en el caso de los catalizadores que contienen Cr y Co. Debido a que el fenol es un compuesto formado por un anillo de seis miembros, con los electrones en los orbitales  $\pi$ , y por tanto esto hace que los enlaces C-C sean muy fuertes

## CAPÍTULO 5:

### DISCUSIÓN DE RESULTADOS

y estables, por lo que ningún catalizador puede lograr convertir totalmente el fenol<sup>85,228</sup>. Como se puede observar todos los catalizadores sufren una ligera desactivación durante el reformado con vapor de fenol, excepto en el caso del catalizador Ni-Cu/SBA-15, que baja la conversión de fenol del 97,5 %mol al 84 %mol.

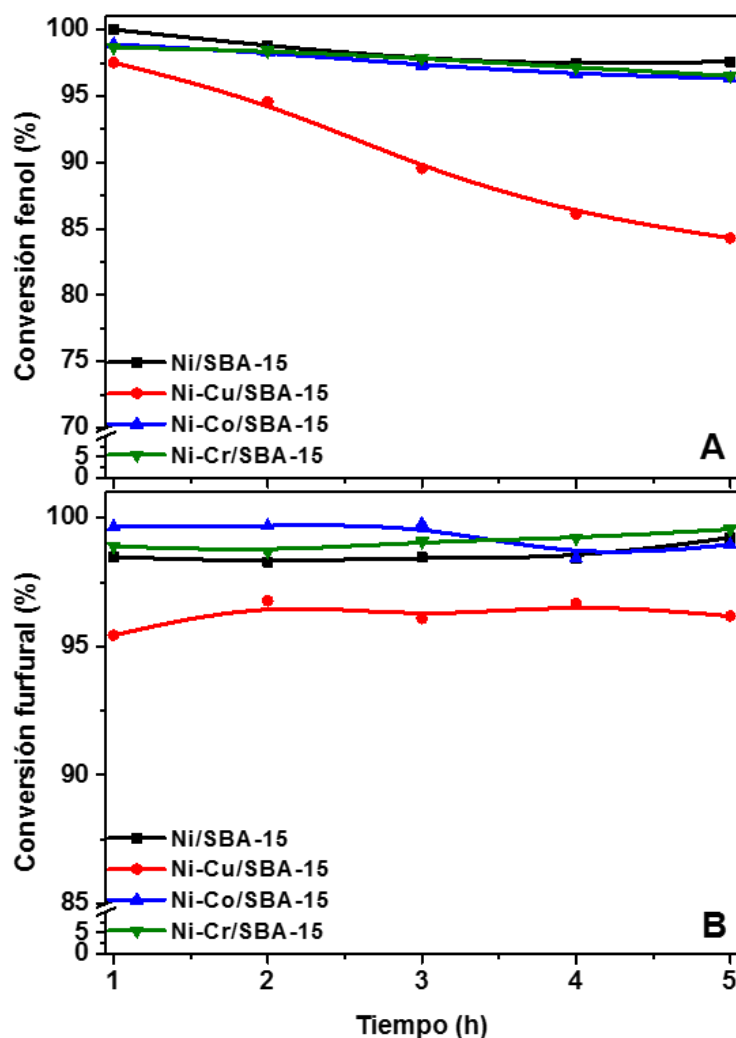


Figura 5.36: Conversión de (A) fenol ( $T=600^{\circ}\text{C}$ ,  $S/C=11,0$ ,  $LHSV=15\text{ h}^{-1}$ ,  $WHSV=1,1\text{ h}^{-1}$ ) y (B) furfural ( $T=600^{\circ}\text{C}$ ,  $S/C=13,2$ ,  $LHSV=15\text{ h}^{-1}$ ,  $WHSV=1,1\text{ h}^{-1}$ ) utilizando catalizadores Ni/SBA-15 y Ni-M/SBA-15 (M: Cu, Co y Cr).

En la Figura 5.36B se muestra la actividad catalítica que presentan los catalizadores estudiados en el reformado con vapor de furfural. De nuevo, el



catalizador Ni-Cu/SBA-15 presenta menor actividad catalítica, mientras que el resto de catalizadores estudiados presentan un comportamiento muy similar, siendo la muestra Ni-Cr/SBA-15 la que presenta una conversión de furfural ligeramente superior y un mayor rendimiento a productos gaseosos. Como ocurre con el fenol, el furfural es un aldehído aromático con una estructura de anillo de cinco miembros, esto hace que los enlaces C-C sean muy fuertes y estables y por tanto ningún catalizador puede lograr convertir totalmente el furfural. Sin embargo, el catalizador Ni-Cu/SBA-15 tiene menos capacidad para convertir totalmente el furfural mediante el reformado con vapor, dando lugar a conversiones por debajo del 97% durante toda la reacción. Como se puede observar ningún catalizador sufre desactivación durante el reformado con vapor de furfural.

*Tabla 5.15: Distribución de productos en el reformado con vapor de fenol (TOS=5h, T=600°C, S/C=11,0, LHSV=15 h<sup>-1</sup>, WHSV=1,1h<sup>-1</sup>) y furfural (TOS=5h, T=600°C, S/C=13,2, LHSV=15 h<sup>-1</sup>, WHSV=1,1h<sup>-1</sup>) usando catalizadores Ni/SBA-15 y Ni-M/SBA-15 (M: Cu, Co y Cr).*

	Catalizador	Y <sub>gases</sub> (%p/p)	Distribución de productos (%mol)				CO <sub>2</sub> /CO	Coque (g/g <sub>cat</sub> ·h)
			H <sub>2</sub>	CO <sub>2</sub>	CO	CH <sub>4</sub>		
Fenol	Ni/SBA-15	30,3	60,7	33,2	6,1	0,0	5,4	0,014
	Ni-Cu/SBA-15	30,3	59,4	28,5	12,0	0,0	2,4	0,02
	Ni-Co/SBA-15	46,3	60,7	32,9	6,4	0,0	5,1	0,007
	Ni-Cr/SBA-15	58,0	60,7	32,4	6,9	0,0	4,7	0,009
Furfural	Ni/SBA-15	26,7	56,6	35,1	8,3	0,0	4,2	0,021
	Ni-Cu/SBA-15	25,5	55,8	33,2	11,0	0,0	3,0	0,097
	Ni-Co/SBA-15	32,2	56,8	32,8	10,4	0,0	3,2	0,009
	Ni-Cr/SBA-15	44,2	57,5	37,7	4,9	0,0	7,7	0,003

En cuanto a la distribución de productos, los principales compuestos obtenidos en la corriente gaseosa fueron H<sub>2</sub>, CO<sub>2</sub> y CO, no se detectaron compuestos intermedios C<sub>2</sub> ni CH<sub>4</sub> y la cantidad de productos orgánicos intermedios en la corriente de condensado fue insignificante, menor del 0,07 %p/p para el reformado de fenol e inferiores del 0,04 %p/p en el caso del furfural. Esto implica que los catalizadores preparados son apropiados para este proceso, a pesar de que se pueden observar algunas diferencias entre ellos. Aunque el contenido de H<sub>2</sub> en la corriente gaseosa fue similar para todos los catalizadores, observándose pocas diferencias en la distribución de

## CAPÍTULO 5:

### DISCUSIÓN DE RESULTADOS

productos gaseosos, sí se observaron diferencias en el rendimiento a productos gaseosos, siendo el catalizador Ni-Cr/SBA-15 el que mayor rendimiento alcanzó, tanto en el reformado de fenol como en el reformado de furfural.

En ambos casos, el catalizador Ni-Cu/SBA-15 obtuvo una menor producción de  $H_2$ , esto es debido a que el Cu no favorece la conversión completa de productos intermedios a  $H_2$  y además no favorece la reacción de WGS, a pesar de que una relación S/C elevada debería favorecer la reacción de WGS<sup>229</sup>. El resto de catalizadores muestran valores más bajos de producción de CO, indicando que la reacción de WGS no está favorecida, debido a que los compuestos intermedios formados  $C_xH_y$  son difíciles de convertir a CO, el cual se convertiría posteriormente a  $H_2$  y  $CO_2$  mediante la reacción de WGS<sup>228</sup>. Además, el CO se puede producir a partir de la descomposición directa del fenol o el furfural (los cuales contienen enlaces C-O) o como resultado del reformado con vapor de los  $CH^*$  o  $C^*$  formados por la descomposición del fenol o el furfural. En ninguno de los ensayos catalíticos llevados a cabo por las diferentes muestras se observa producción de  $CH_4$ , esto es debido a que ni el fenol ni el furfural tiene grupos  $CH_3^*$  en su estructura, por lo que el  $CH_4$  no se formará durante el proceso de reformado con vapor de estos compuestos<sup>228,230</sup>.

El catalizador Ni-Co/SBA-15 no mejora los resultados catalíticos del catalizador Ni/SBA-15, a pesar de que las propiedades catalíticas mejoraron con la adición de Co, consiguiéndose un menor tamaño de partícula y una mayor dispersión de las partículas de Ni. Sin embargo, el catalizador de Ni-Cr/SBA-15 exhibió el mayor rendimiento a gases, además de una mayor producción de  $H_2$  y menor cantidad de CO, probablemente debido a los pequeños cristales de Ni detectados en esta muestra y su elevada dispersión, lo cual favorece la actividad catalítica y la selectividad hacia el  $H_2$  de dicho catalizador.

Las cantidades de coque depositadas sobre las muestras no son tan elevadas como en el caso de otros compuestos modelos utilizados en el reformado con vapor, ya que el reformado con vapor de fenol y furfural se ha llevado a cabo con una relación S/C bastante elevada, lo cual influye favorablemente en una menor formación de coque<sup>231</sup>. Las pérdidas de peso experimentadas por los materiales muestran el incremento de la cantidad de coque formada sobre cada muestra y estos valores se corresponden con las cantidades absolutas de coque formado después de un tiempo de reacción

de 5 h. Así, la mayor pérdida de peso se corresponde con el ensayo realizado con Ni-Cu/SBA-15, además de ser el catalizador que menos actividad catalítica mostró en términos de conversión de fenol y furfural y producción de hidrógeno. Esta cantidad más elevada de coque depositado sugiere una importante pérdida de actividad del catalizador, debido al bloqueo de los sitios activos del catalizador por parte de los depósitos de carbono, desfavoreciendo la reacción de reformado con vapor.

El catalizador Ni/SBA-15 también muestra una elevada cantidad de carbono depositado, esto puede ser debido a no se han convertido completamente los productos intermedios en H<sub>2</sub>, dando lugar a una mayor formación de compuestos carbonosos. Las muestras Ni-Co/SBA-15 y Ni-Cr/SBA-15 muestran una pérdida de peso por combustión del coque formado muy similar y más baja que en los otros catalizadores, debido a que el tamaño de los cristales de Ni es menor y la dispersión de la fase activa mayor que en el caso del catalizador Ni/SBA-15, favoreciendo así la resistencia a la formación de coque y a la consecuente desactivación del catalizador en la reacción de reformado con vapor de estos compuestos <sup>109,219</sup>.

La Figura 5.37, muestra las curvas del análisis termogravimétrico de los catalizadores usados en el reformado con vapor de fenol y furfural. La curva DTG también muestra el intervalo de temperaturas en el cual se produce la combustión del coque depositado sobre los catalizadores. En el caso del reformado con vapor de fenol (Figura 5.37A), la combustión del coque depositado sobre los catalizadores, genera un único pico muy bien definido, en un intervalo de altas temperaturas (500-650°C). Es interesante señalar la alta temperatura de combustión (610°C) que presenta la fracción de coque formada en el ensayo realizado con el catalizador Ni/SBA-15, este hecho sugiere que pueden existir diferencias significativas en la morfología de las fracciones de coque formadas en este ensayo, siendo las fases de carbono más estables y difíciles de quemar que en el resto de catalizadores, los cuales presentan una temperatura de combustión del coque entorno a los 560°C.

La Figura 5.37B muestra los resultados de los análisis termogravimétrico realizados sobre los catalizadores utilizados en la reacción de reformado con furfural. En el caso del catalizador Ni-Cu/SBA-15 se observan un pico de combustión de gran anchura (450-600°C) con dos mínimos, lo cual es debido a la combustión de diferentes tipos de especies carbonosas con una reactividad similar, lo que puede ser atribuido a un tipo similar de material grafitico con diferente grado. La combustión del coque depositado sobre el

## CAPÍTULO 5:

### DISCUSIÓN DE RESULTADOS

resto de catalizadores, genera un único pico muy bien definido, en un intervalo de altas temperaturas (500-600°C) y con un máximo localizado aproximadamente a 560°C, este hecho puede indicar una mayor homogeneidad en los compuestos que conforman la fracción de coque.

Analizando el perfil de la curva DTG, se puede concluir que, para todos los catalizadores, la pérdida de peso se produce a altas temperaturas, lo cual indica la naturaleza mayoritariamente gráfica de estos compuestos, ya que la oxidación del carbono gráfico se produce entre 560-590°C<sup>86,230,231</sup>.

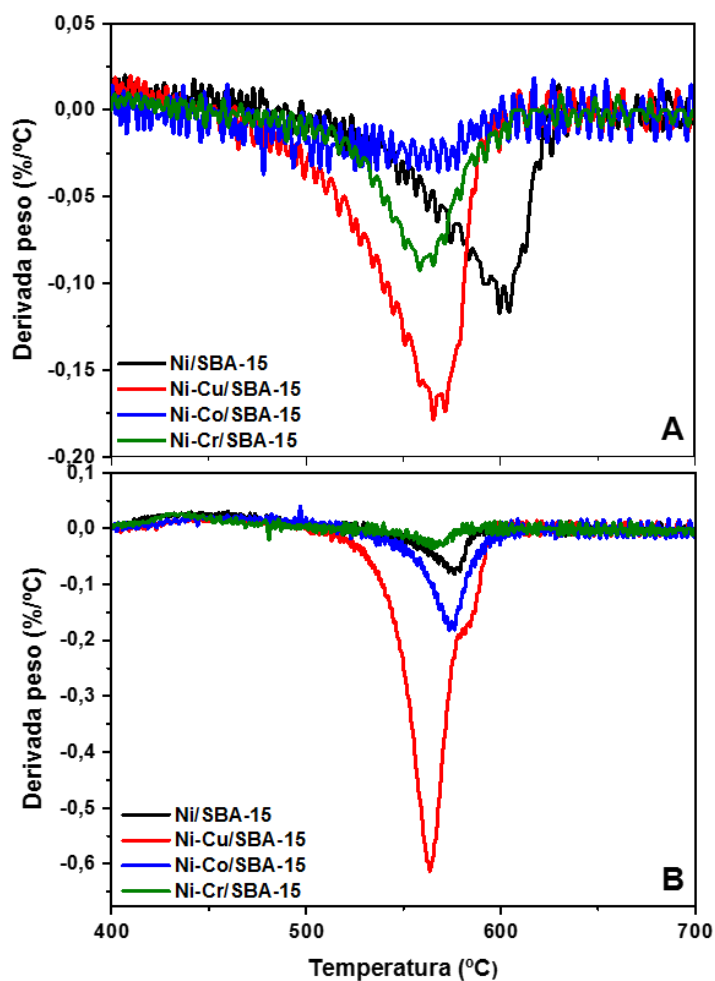


Figura 5.37: Análisis termogravimétrico de los catalizadores Ni/SBA-15 y Ni-M/SBA-15 (M: Cu, Co y Cr) usados en el reformado de (A) fenol ( $T=600^{\circ}\text{C}$ ,  $S/C=11,0$ ,  $LHSV=15\text{ h}^{-1}$ ,  $WHSV=1,1\text{ h}^{-1}$ ) y (B) furfural ( $T=600^{\circ}\text{C}$ ,  $S/C=13,2$ ,  $LHSV=15\text{ h}^{-1}$ ,  $WHSV=1,1\text{ h}^{-1}$ ).

### 5.5.5 Reformado con vapor de mezcla sintética de compuestos modelos de bioaceites.

Una vez analizado el reformado de compuestos modelos del bioaceite por separado se llevó a cabo el reformado con vapor de una mezcla sintética de estos compuestos modelos. Este grupo de investigación de la URJC trabaja en proyectos conjuntos con otro grupo de investigación de IMDEA Energía. En concreto IMDEA Energía realiza investigaciones sobre procesos de pirólisis de diferentes biomásas y en la URJC se lleva a cabo la presente investigación sobre el reformado con vapor de compuestos oxigenados. Por tanto, los datos de la composición de la mezcla fueron proporcionados por los análisis de la fase acuosa de diferentes procesos de pirólisis de muestras de paja de trigo llevados a cabo en IMDEA Energía.

La mezcla está formada por una disolución acuosa compuesta por un 19,2% de hidroxiacetona, un 31,5% de ácido acético, un 5,8% de furfural y un 4,4% de fenol. Por tanto, esta mezcla está compuesta por 51,0 %mol de H, 28,8 %mol de C y 20,2 %mol de O.

Los catalizadores bimetálicos que se han descrito en el apartado 5.3.1 han sido sometido a ensayos de reformado con vapor de una mezcla sintética de los compuestos modelos de la fase acuosa de bioaceite a 600°C, una relación molar S/C=1,1, una LHSV=15h<sup>-1</sup> y una WHSV=9,4 h<sup>-1</sup>. Los resultados obtenidos se muestran en la Figura 5.38 en términos de conversión frente al tiempo de reacción y en la Tabla 5.16 en términos de distribución de productos.

En la Figura 5.38 se observa como las muestras Ni-Co/SBA-15 y Ni-Cr/SBA-15 presentan mejor actividad catalítica en el reformado de compuestos oxigenados que las muestras Ni/SBA-15 y Ni-Cu/SBA-15, en línea con lo observado con los compuestos modelos individuales. La muestra Ni-Cu/SBA-15 es la que presenta un comportamiento catalítico peor, ya que presenta una gran desactivación, disminuyendo la conversión de compuestos oxigenados del 100% al 70%. Además, como se observa en la Tabla 5.16 el rendimiento a productos gaseosos es también menor y el contenido en carbono que presenta después del ensayo de actividad catalítica es bastante mayor. La muestra Ni/SBA-15 también presenta una gran desactivación, disminuyendo la conversión de la mezcla de compuestos modelos del bioaceite del 100% al 78% y por tanto dio lugar también a una elevada cantidad de coque depositado sobre el catalizador tras cinco horas de reacción. Las muestras Ni-Co/SBA-15 y Ni-Cr/SBA-15 presentan una pequeña disminución de la actividad, siendo más acentuada en el caso de la muestra

## CAPÍTULO 5:

### DISCUSIÓN DE RESULTADOS

Ni-Co/SBA-15, disminuyendo la conversión de compuestos oxigenados al 96,5% después de cinco horas de reacción. Además, estos catalizadores también presentaron mejores resultados en términos de rendimiento a productos gaseosos. Esto resultados se corresponden también con la cantidad de coque depositada tras los ensayos catalíticos, obteniéndose una mayor cantidad de coque depositado para la muestra Ni-Co/SBA-15 que para la muestra Ni-Cr/SBA-15.

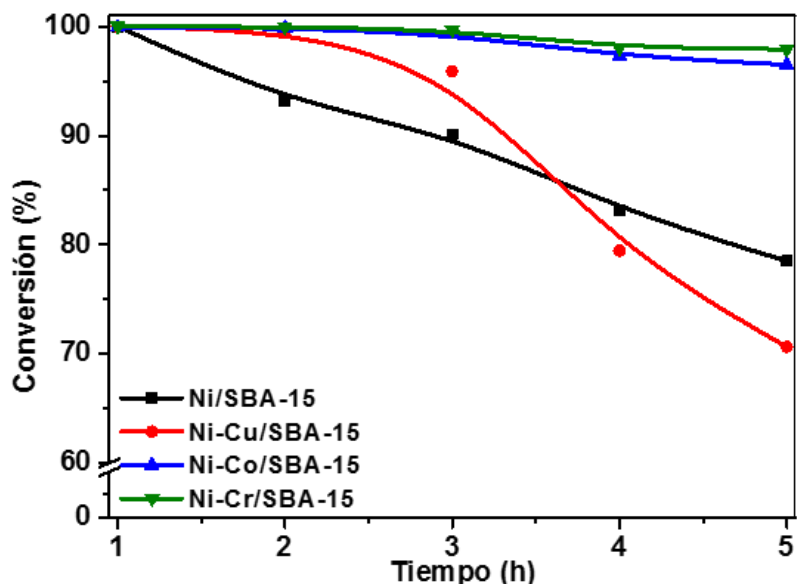


Figura 5.38: Conversión de la mezcla sintética de compuestos modelos de bioaceites utilizando catalizadores Ni/SBA-15 y Ni-M/SBA-15 (M: Cu, Co y Cr) ( $T=600^{\circ}\text{C}$ ,  $S/C=1,1$ ,  $LHSV=15\text{ h}^{-1}$ ,  $WHSV=9,4\text{ h}^{-1}$ ).

En cuanto a la distribución de productos, la producción de  $\text{CO}_2$ ,  $\text{CO}$  e  $\text{H}_2$  proviene del reformado con vapor de los compuestos oxigenados, y otras reacciones, como son la reacción de WGS, el reformado con vapor de metano o la reacción de Boudouard (Reacción 6) <sup>232</sup>. Generalmente, la conversión de los compuestos del bioaceite son difíciles de convertir totalmente a productos gaseosos mediante el reformado con vapor, debido a las posibles interacciones entre los diferentes componentes de la mezcla. Normalmente, se producirá pérdida de carbón debida a la formación de carbono sólido (deposición de coque) y líquidos condensables. Los líquidos condensables obtenidos en el reformado con vapor de la mezcla sintética de compuestos modelos fueron analizados mediante cromatografía de gases y los resultados mostraron que los principales compuestos orgánicos fueron hidroxiacetona,

ácido acético, fenol y furfural que no habían sido convertidos completamente, además de otros subproductos como acetona, acroleína, metanol, etanol, acetaldehído, propilenglicol y etilenglicol. En ningún caso la cantidad de estos productos superó el 1,5 %p/p de la corriente de productos condensables.

*Tabla 5.16: Distribución de productos en el reformado con vapor de la mezcla sintética de compuestos modelos de bioaceites usando catalizadores Ni/SBA-15 y Ni-M/SBA-15 (M: Cu, Co y Cr) (TOS=5h, T=600°C, S/C=1,1, LHSV=15 h<sup>-1</sup>, WHSV=9,4h<sup>-1</sup>).*

Catalizador	Y <sub>gases</sub> (%p/p)	Distribución de productos (%mol)				CO <sub>2</sub> /CO	Coque (g/g <sub>cat</sub> ·h)
		H <sub>2</sub>	CO <sub>2</sub>	CO	CH <sub>4</sub>		
<b>Ni/SBA-15</b>	77,6	48,4	25,8	23,3	2,5	1,1	0,317
<b>Ni-Cu/SBA-15</b>	68,1	45,6	23,9	23,3	7,1	1,0	2,741
<b>Ni-Co/SBA-15</b>	81,4	48,4	27,5	21,5	2,6	1,3	0,168
<b>Ni-Cr/SBA-15</b>	85,6	49,5	25,3	21,1	4,1	1,2	0,037

En la distribución de productos de la corriente gaseosa no se observan grandes diferencias para los catalizadores probados en el reformado con vapor, los principales productos obtenidos fueron H<sub>2</sub>, CO<sub>2</sub>, CO y CH<sub>4</sub>. La distribución de productos gaseosos permaneció constante durante las 5 horas de reacción para todas las muestras. A pesar de esto, si se observa que el catalizador Ni-Cu/SBA-15 dio lugar a una producción de H<sub>2</sub> menor que el resto de catalizadores y una mayor producción de CH<sub>4</sub>, debido a que el Cu no tiene capacidad para reformar compuestos oxigenados y, por tanto, no convierte completamente los productos intermedios en H<sub>2</sub>, además de no favorecer la reacción de WGS ni el reformado de metano. El catalizador Ni-Cr/SBA-15 logra una mayor producción de H<sub>2</sub> que los catalizadores Ni/SBA-15 y Ni-Co/SBA-15, ya que como se ha visto anteriormente, los catalizadores modificados con cromo aumentan la actividad catalítica, la selectividad a H<sub>2</sub> y la estabilidad del catalizador en el reformado con vapor de compuestos oxigenados.

La formación de coque es uno de los principales problemas en el reformado con vapor de bioaceites. La deposición de carbono bloquea los sitios activos del catalizador y causa la desactivación del mismo e inhibe la formación de productos gaseosos. Los análisis termogravimétricos de los catalizadores usados en reacción manifiestan nuevamente diferencias importantes en relación a la cantidad de coque formada. Las muestras Ni-Cr/SBA-15 y Ni-Co/SBA-15 presentan una menor formación de coque, debido a que el tamaño de los cristales de Ni es menor y la dispersión de la fase activa

## CAPÍTULO 5:

### DISCUSIÓN DE RESULTADOS

mayor que en el caso del catalizador Ni/SBA-15, favoreciendo así la resistencia a la formación de coque y a la consecuente desactivación del catalizador en la reacción de reformado con vapor de compuestos oxigenados. La muestra Ni-Cr/SBA-15 es la que menor deposición de coque presenta, esto es debido a que los catalizadores que contiene cromo en su fase activa presentan sitios básicos en su superficie, lo cual proporciona al catalizador una elevada resistencia a la formación de coque. Además, el catalizador Ni-Cr/SBA-15 favorece la reacción del coque con  $\text{CO}_2$ , formando CO (reacción 9) <sup>202</sup>. Los catalizadores Ni/SBA-15 y Ni-Cu/SBA-15 tienen una mayor deposición de coque, lo cual está relacionado con la desactivación que sufren durante el ensayo catalítico, esto es debido a que el coque bloquea parte de los sitios activos del catalizador, desfavoreciendo la reacción de reformado con vapor y favoreciendo la formación de carbón sobre la superficie del catalizador. Así, la mayor pérdida de peso se corresponde con el ensayo realizado con Ni-Cu/SBA-15, en el cual se produce la combustión de  $2,741 \text{ g/g}_{\text{cat}} \cdot \text{h}$  del catalizador usado.

La curva DTG (Figura 5.39) muestra el intervalo de temperaturas en el cual se produce la combustión del coque depositado sobre los catalizadores. En el caso del catalizador Ni-Cu/SBA-15 se observan un pico de combustión de gran anchura ( $450\text{-}650^\circ\text{C}$ ) y con picos muy localizados, lo cual es debido a la combustión de diferentes tipos de especies carbonosas con una reactividad similar, lo que puede ser atribuido a un tipo similar de material grafitico con diferente grado. La combustión del coque depositado sobre el resto de catalizadores, genera un único pico, en un intervalo de altas temperaturas ( $500\text{-}600^\circ\text{C}$ ) y con un máximo localizado aproximadamente a  $560^\circ\text{C}$ , este hecho puede indicar una mayor homogeneidad en los compuestos que conforman la fracción de coque. Para todos los materiales, la pérdida de peso se produce a altas temperaturas, lo cual indica la naturaleza mayoritariamente grafitica de estos compuestos, ya que la oxidación del carbono grafitico se produce entre  $560\text{-}590^\circ\text{C}$ .



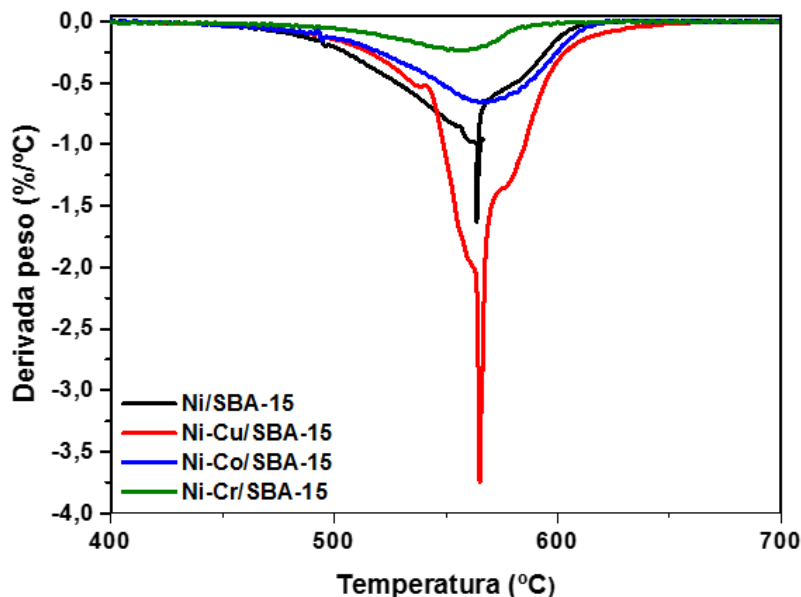


Figura 5.39: Análisis termogravimétrico de los catalizadores Ni/SBA-15 y Ni-M/SBA-15 (M: Cu, Co y Cr) usados en el reformado de la mezcla sintética de compuestos modelos de bioaceites (TOS=5h, T=600°C, S/C=1,1, LHSV=15 h<sup>-1</sup>, WHSV=9,4h<sup>-1</sup>).

### 5.5.6 Resumen de los resultados catalíticos del reformado con vapor de compuestos oxigenados con catalizadores Ni-M/SBA-15 (M: Cu, Co y Cr).

En la Tabla 5.17 se recogen los resultados catalíticos obtenidos en el reformado con vapor de los diferentes compuestos oxigenados usando catalizadores bimetálicos Ni-M/SBA-15 (M: Cu, Co y Cr), en términos de la conversión alcanzada por los catalizadores después de 5 horas de reacción, la desactivación del catalizador, la producción de hidrógeno, la cantidad de coque depositada y la relación CO<sub>2</sub>/CO para cada reactivo estudiado.

Como se ha visto, el catalizador Ni-Cu/SBA-15 proporciona los peores resultados para todos los reactivos estudiados, en términos de conversión, producción de hidrógeno y formación de coque. Mientras que el catalizador Ni-Cr/SBA-15 obtiene los mejores resultados catalíticos, en términos de conversión, producción de hidrógeno y formación de coque, para el reformado con vapor de etanol, hidroxiacetona, fenol y furfural. En el caso del ácido acético los mejores resultados catalíticos se obtienen con el catalizador Ni-Co/SBA-15, aunque son muy parecidos a los resultados

## CAPÍTULO 5:

### DISCUSIÓN DE RESULTADOS

obtenidos con el catalizador Ni-Cr/SBA-15, siendo este el que dio lugar a un menor valor de coque depositado. En el reformado con vapor de la mezcla sintética de compuestos modelos de la fase acuosa del bioaceite, los catalizadores Ni-Co/SBA-15 y Ni-Cr/SBA-15 obtienen los mejores resultados. Es importante destacar que en este caso se obtuvieron de forma general los peores resultados catalíticos, lo cual puede ser debido a las posibles interacciones entre los compuestos de la mezcla, que dificulta el reformado de dichos compuestos de forma conjunta.

En cuanto a la conversión, se observa que el etanol, la hidroxiacetona y el ácido acético son los compuestos más fáciles de reformar, alcanzando el mayor grado de conversión. Esto es lógico, ya que los enlaces de estas moléculas son más débiles que los que presentan compuestos como el fenol y furfural.

Los mayores valores de desactivación se observan para la mezcla sintética de compuestos modelo, lo cual está muy relacionado con los depósitos de coque, siendo en este caso donde se obtuvieron las cantidades de coque depositadas más elevadas. En el caso del fenol y el furfural, como ya se ha comentado anteriormente, los valores de coque obtenidos fueron muy bajos, lo cual era debido a la elevada relación S/C a la que se han llevado a cabo los ensayos catalíticos, lo cual lleva también a una menor desactivación de los catalizadores. Sin embargo, en la mezcla sintética de compuestos modelo, la relación S/C era menor, lo cual puede justificar este comportamiento.

En cuanto a la producción de hidrógeno, el etanol obtiene valores de producción de hidrógeno más elevados que el resto de compuestos, debido a la facilidad de reformar este compuesto. Además, el fenol y el furfural obtienen también una elevada producción de hidrógeno, esto es debido a que al no contener  $\text{CH}_3$  en su estructura no se produce  $\text{CH}_4$ , por lo que todos los H de la molécula pasan a formar  $\text{H}_2$ . El resto de compuestos tiene una producción de hidrógeno cercana al 50 %mol en la mayoría de los casos.

La relación  $\text{CO}_2/\text{CO}$  nos indica la contribución de la reacción de WGS en el proceso de reformado. Para todos los reactivos estudiados está favorecida la reacción de WGS, especialmente en el caso del ácido acético, el fenol y furfural. En el caso de la mezcla sintética, los valores de la relación  $\text{CO}_2/\text{CO}$  son prácticamente 1, lo que indica que en este caso la reacción de WGS no está tan favorecida, ya que la producción de  $\text{CO}_2$  y  $\text{CO}$  es casi la misma.

Tabla 5.17: Resumen de la actividad catalítica en el reformado con vapor de diferentes compuestos oxigenados usando catalizadores Ni-M/SBA-15 (M: Cu, Co y Cr) ( $T=600^{\circ}\text{C}$  y  $LHSV=15\text{h}^{-1}$ )

		Ni/SBA-15	Ni-Cu/SBA-15	Ni-Co/SBA-15	Ni-Cr/SBA-15
Conversión (%mol)	Etanol	78,4	63,5	75,8	99,8
	Ácido acético	99,9	91,3	100	98,7
	Hidroxiacetona	94,2	67,3	98,4	100
	Fenol	97,6	84,3	96,3	96,5
	Furfural	99,2	96,2	99,0	99,6
	Mezcla	78,5	70,6	97,9	96,5
Desactivación (%mol)	Etanol	21,6	22,2	24,2	0,1
	Ácido acético	0,0	8,4	0,0	0,7
	Hidroxiacetona	5,0	32,7	0,4	0,0
	Fenol	2,4	13,2	2,6	2,1
	Furfural	0,0	0,7	0,0	2,1
	Mezcla	21,5	29,4	2,1	3,4
$\text{H}_2$ (%mol)	Etanol	57,7	56,5	58,7	60,8
	Ácido acético	54,7	51,8	55,1	54,5
	Hidroxiacetona	47,7	38,9	43,0	52,0
	Fenol	60,7	59,4	60,7	60,7
	Furfural	56,6	55,8	56,8	57,5
	Mezcla	48,4	45,6	48,4	49,5
Coque (g/gcat·h)	Etanol	0,028	0,195	0,017	0,014
	Ácido acético	0,045	0,154	0,036	0,003
	Hidroxiacetona	0,096	0,165	0,077	0,018
	Fenol	0,014	0,020	0,007	0,009
	Furfural	0,021	0,097	0,009	0,003
	Mezcla	0,317	2,741	0,168	0,037
$\text{CO}_2/\text{CO}$	Etanol	1,5	1,4	1,8	1,7
	Ácido acético	4,6	3,4	4,1	4,0
	Hidroxiacetona	1,3	2,9	1,6	1,2
	Fenol	5,4	2,4	5,2	4,7
	Furfural	4,2	3,0	3,1	7,8
	Mezcla	1,1	1,0	1,3	1,2

## 5.6 OPTIMIZACIÓN DEL CONTENIDO METÁLICO DEL CATALIZADOR Ni-Cr/SBA-15 EN EL REFORMADO CON VAPOR.

El contenido de fase activa en el catalizador tiene un papel fundamental en las propiedades catalíticas del mismo, ya que determina en gran parte el número de centros activos disponibles para que se produzca la reacción. Sin embargo, en el caso de catalizadores bimetálicos, no solo es importante considerar el contenido de cada metal por separado, sino también la relación molar que existe entre ellos.

Tras el estudio anterior, se ha elegido el catalizador Ni-Cr/SBA-15, ya que ha obtenido los mejores resultados catalíticos en cuanto a conversión, producción de hidrógeno y formación de coque. Por ello, en este apartado se va a realizar un estudio más exhaustivo de la influencia de la carga metálica sobre las propiedades del catalizador Ni-Cr/SBA-15 en el reformado con vapor de etanol. Este estudio de la variación del contenido metálico de la fase activa del catalizador se ha llevado a cabo en el reformado con vapor de agua de etanol, ya que el etanol es un compuesto fácil de reformar con el que se han obtenido muy buenos resultados catalíticos en el reformado con vapor en estudios previos llevados a cabo con catalizadores bimetálicos, tales como Ni-Cu y Ni-Co<sup>112,140,233,234</sup>.

El soporte SBA-15 se modificó por impregnación a humedad incipiente con disoluciones acuosas conjuntas de  $\text{Ni}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$  y  $\text{Cr}(\text{NO}_3)_3 \cdot 9\text{H}_2\text{O}$  en la concentración apropiada para conseguir, tras la calcinación, contenidos entre un 7 y un 15 %p/p de Ni y relaciones Ni/Cr entre 2,5 y 7,5.

### 5.6.1.1 Caracterización de catalizadores.

En primer lugar, se prepararon catalizadores bimetálicos Ni-Cr con un contenido metálico de Ni del 7, 11 y 15 %p/p y una relación molar de Ni/Cr=3,75 en todos los casos. A continuación, se realizó un estudio de la influencia de la variación de la relación molar Ni/Cr sobre las propiedades de catalizadores Ni-Cr/SBA-15 y su actividad catalítica en el reformado con vapor de etanol. Para ellos, se prepararon una serie de catalizadores Ni-Cr/SBA-15 con diferente contenido metálico, donde el porcentaje de Ni usado fue del 15 %p/p en todos los casos y las relaciones molares Ni/Cr estudiadas fueron 2,5, 3,75 y 7,5. Estos catalizadores fueron caracterizados mediante las diferentes técnicas de caracterización ya mencionadas, además de llevarse a cabo

ensayos catalíticos del reformado con vapor de etanol a 600°C, una LHSV=15h<sup>-1</sup> y WHSV=5,5h<sup>-1</sup>.

Con el fin de conocer la estructura y propiedades físico-químicas de los catalizadores preparados en este apartado y, de esta forma, determinar la influencia de la variación del contenido metálico y la relación molar Ni/Cr en la fase activa sobre las propiedades finales del catalizador y su actividad catalítica, se procedió a su caracterización mediante las siguientes técnicas analíticas: adsorción-desorción de N<sub>2</sub>, difracción de rayos X, TPR y TEM.

En la Tabla 5.18 se muestran las propiedades físico-químicas de los catalizadores calcinados y reducidos. Para todas las muestras, el contenido de níquel y cromo medido por ICP-OES fueron cercanas a las cargas nominales, 7, 11 y 15 %p/p de Ni, mientras que el contenido de Cr varió en función de la relación molar de cada muestra en los catalizadores calcinados. En la Tabla 5.18, también se puede observar el diámetro medio de los cristales de la fase de níquel, que han sido calculados a partir de los difractogramas de rayos X utilizando la ecuación de Scherrer, tanto para los catalizadores calcinados como los reducidos.

*Tabla 5.18: Propiedades físico-químicas de los catalizadores Ni-Cr/SBA-15 calcinados y reducidos. Variación del contenido metálico y la relación molar Ni/Cr.*

Cat.	Ni (%p/p)	Cr (%p/p)	Ni/Cr	S <sub>BET</sub> (m <sup>2</sup> /g)	V <sub>poro</sub> (cm <sup>3</sup> /g)	D <sub>poro</sub> (nm)	D <sub>NiO</sub> (nm)	D <sub>Ni</sub> (nm)
C1	7,0	1,8	3,75	539	0,80	7,6	6,2	4,0
C2	11,0	2,7	3,75	513	0,74	7,3	6,8	5,5
C3	14,8	3,8	3,75	463	0,67	7,2	7,0	6,2
C4	14,7	5,7	2,5	444	0,64	7,2	5,7	4,3
C5	14,4	1,8	7,5	461	0,70	7,1	9,5	8,8

En la Figura 5.40 se muestran las isotermas de adsorción-desorción de nitrógeno a 77K de los catalizadores, junto con la distribución de poro correspondiente. En todas las muestras se observan isotermas de tipo IV, correspondientes a los materiales mesoporosos en los que el llenado de los mesoporos tiene lugar por condensación capilar, y con ciclo de histéresis H1, que se atribuye a materiales cuyos poros son regulares en forma y tamaño que dan lugar a distribuciones de tamaño de poro relativamente estrecha (Figura 5.40 B y D). Esto confirma una vez más la conservación de la estructura porosa del material SBA-15 después de la adición de la fase activa. Comparando los catalizadores entre sí, se puede observar que un aumento

## CAPÍTULO 5:

### DISCUSIÓN DE RESULTADOS

del contenido metálico total de Ni y Cr conlleva a una disminución en los valores del área superficial y volumen de poros, y en general, del tamaño de poro. Ello es debido al bloqueo parcial de la porosidad del soporte por parte de la fase activa metálica.

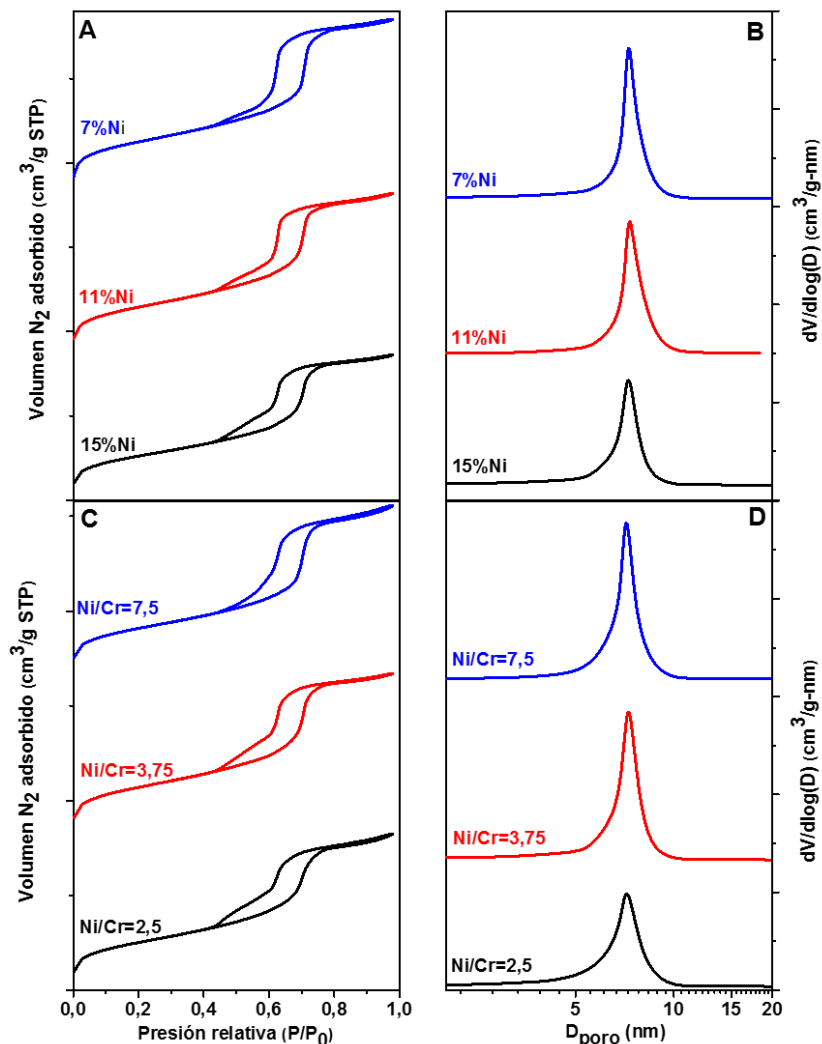


Figura 5.40: Análisis textura de los catalizadores Ni-Cr/SBA-15 calcinados. Isothermas de adsorción-desorción de  $N_2$  a 77 K: (A) variación de contenido metálico y (C) variación de la relación molar Ni/Cr. Distribución de tamaño de poro: (B) variación del contenido metálico y (D) variación de la relación molar Ni/Cr.

En la Figura 5.41A y C se muestran los difractogramas de rayos X de los catalizadores calcinados, variando la cantidad de contenido metálico y la

relación molar Ni/Cr, respectivamente. En ella, se observan picos a  $2\theta = 37,3^\circ$ ,  $43,3^\circ$  y  $62,9^\circ$ , correspondientes a los planos (1 1 1), (2 0 0) y (0 2 2) del NiO cúbico (JCPDS 78-0643), respectivamente. Estos picos desaparecen en los difractogramas de rayos X de las muestras reducidas (Figura 5.41B y D), donde se observan picos a  $2\theta = 44,5^\circ$  y  $51,8^\circ$ , correspondientes a los planos (1 1 1) y (2 0 0) del Ni<sup>0</sup> cúbico (JCPDS 04-0850), respectivamente. Esto verifica la reducción completa del NiO a Ni<sup>0</sup> durante el proceso de activación. Ningún pico correspondiente a cualquiera de las especies de Cr se observa en los catalizadores bimetálicos, lo cual es indicativo probablemente a la dilución de la fase de Cr en la fase de Ni, lo cual lleva a una alta dispersión de estas especies sobre el soporte después de los procesos de calcinación y reducción. Se observa que, con el aumento del contenido metálico en el catalizador y el aumento de la relación molar Ni/Cr, los picos se hacen más estrechos, lo que indica un mayor tamaño de cristal.

El tamaño de los cristales de NiO en los catalizadores calcinados, así como los de Ni<sup>0</sup> en los catalizadores reducidos, se han calculado mediante la ecuación de Scherrer. Comparando los catalizadores, se ha observado que una menor relación molar Ni/Cr y, por tanto, mayor carga metálica de Cr, produce menor tamaños de cristales de NiO y Ni<sup>0</sup>, lo cual es indicativo de la capacidad del Cr para mejorar la dispersión de las partículas de Ni en el soporte. Además, se puede observar, en los catalizadores reducidos, que los cristales son más pequeños que en el caso de las muestras calcinadas, esto es debido a la contracción de la celda de NiO al pasar a Ni<sup>0</sup> debido la diferencia del volumen molar de estas fases. Además, la reducción del tamaño, aumenta cuanto más Cr tiene el catalizador. Por otro lado, se ha observado que una mayor carga de Ni produce mayores cristales de NiO y Ni<sup>0</sup>, lo cual puede ser indicativo de una mayor tendencia a la sinterización al aumentar el contenido metálico de la fase activa.

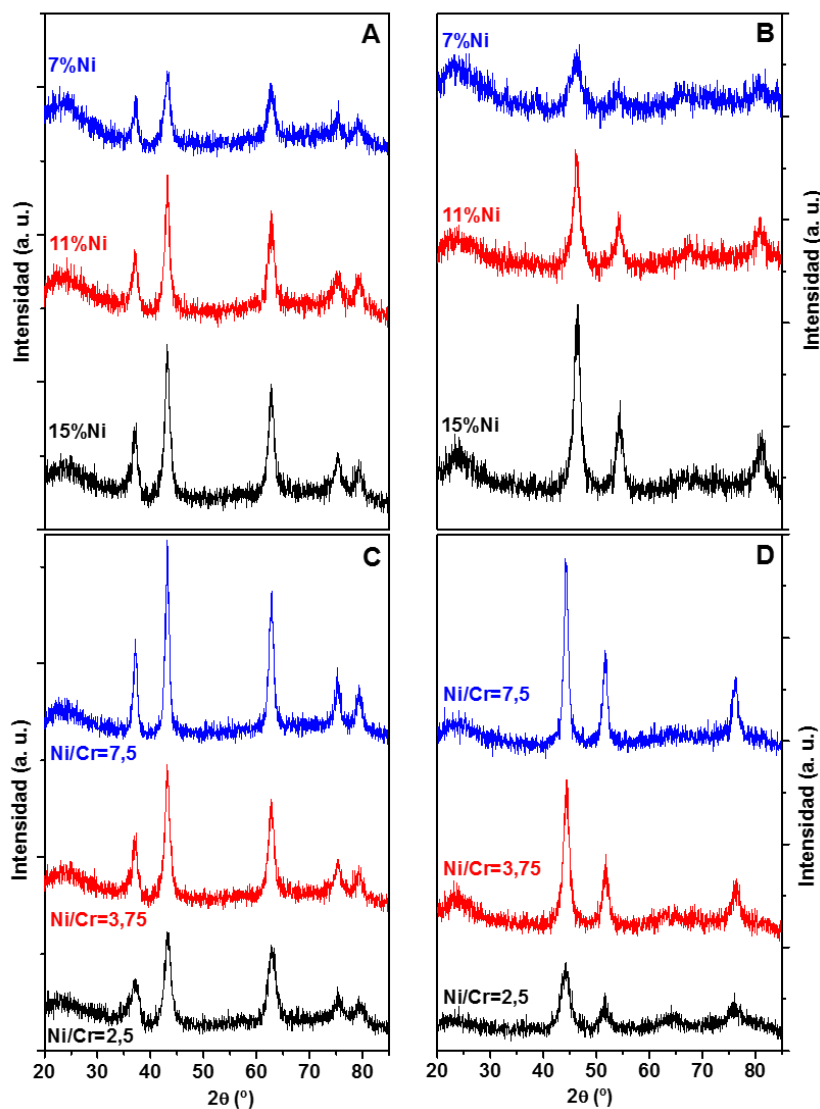


Figura 5.41: Difractogramas de rayos X de los catalizadores Ni-Cr/SBA-15 calcinados: variación del contenido metálico (A) y variación de la relación molar Ni/Cr (C); y reducidos: (B) variación del contenido metálico y (D) variación de la relación molar Ni/Cr.

La Figura 5.42 muestra los perfiles de TPR de los catalizadores Ni-Cr/SBA-15 con diferente contenido metálico y relación molar Ni/Cr. En todos los casos, el consumo de hidrógeno correspondiente al área bajo los picos de reducción coincide con el porcentaje metálico medido por ICP-OES. Estos catalizadores presentan un pico de reducción del Cr alrededor de  $200^\circ\text{C}$  y un



mayor pico de reducción a temperatura elevada (430-490°C) debido a la reducción de  $\text{Ni}^{2+}$  a  $\text{Ni}^0$ . Como se explicó con anterioridad, aunque la reducción del Cr ocurre típicamente a mayores temperaturas en ausencia de Ni, la temperatura de reducción disminuye debido a la interacción sinérgica entre las fases de los óxidos metálicos. Como se observa en la Figura 5.42, al aumentar el contenido metálico de Ni, el pico de reducción de Ni es mayor y, además, se desplaza hacia temperaturas ligeramente más elevadas. Esto es indicativo de que aumenta la interacción de la fase activa con el soporte, debido al efecto sinérgico de ambas fases. Sin embargo, se puede apreciar que un aumento del porcentaje metálico no influye en la temperatura de reducción de Cr, aunque se observa un aumento del consumo de  $\text{H}_2$  al aumentar el contenido metálico, como es de esperar, ya que el contenido metálico de Ni y Cr es mayor.

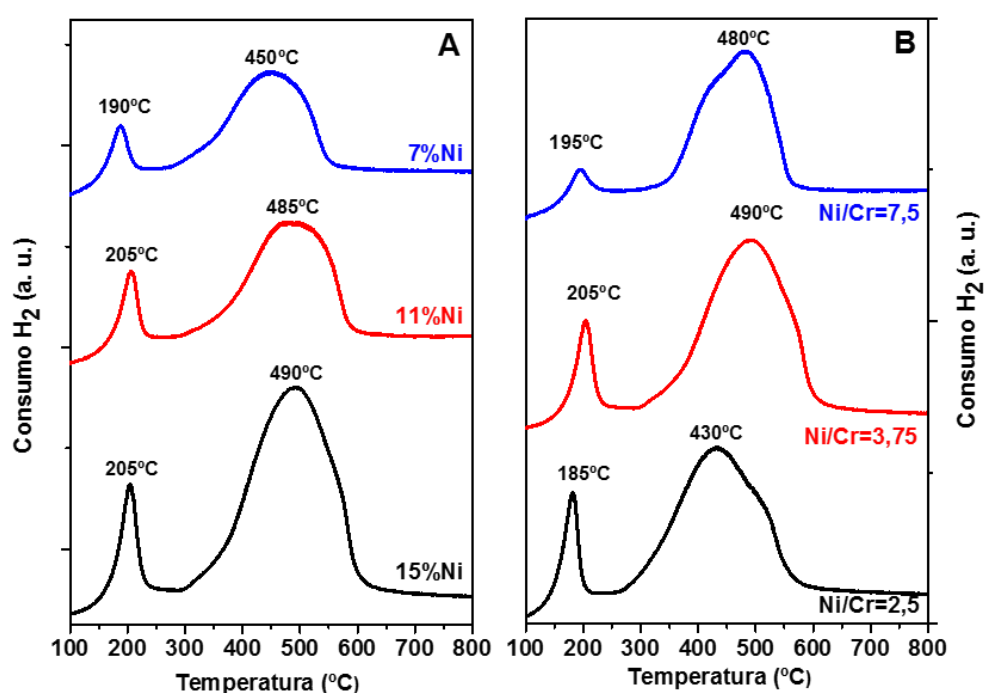


Figura 5.42: Perfiles de TPR de los catalizadores Ni-Cr/SBA-15 calcinados: (A) variación del contenido metálico y (B) variación de la relación molar Ni/Cr.

Por otro lado, al disminuir la relación molar Ni/Cr, el contenido de Cr en el catalizador aumenta, por lo que el consumo de  $\text{H}_2$  correspondiente a la reducción del Cr aumenta, mientras que el consumo total de  $\text{H}_2$  correspondiente a la reducción del Ni apenas se ve afectado por la variación

## CAPÍTULO 5:

### DISCUSIÓN DE RESULTADOS

de la relación molar Ni/Cr. En cuanto la temperatura de reducción del Ni, se observa que al aumentar la relación Ni/Cr, es decir, menor contenido metálico de Cr, el pico de reducción de Ni se desplaza hacia temperaturas más altas, lo cual se debe al efecto sinérgico entre las fases, además esto es indicativo de que disminuye la interacción de la fase activa con el soporte.

La Figura 5.43 y 5.44 muestran las imágenes TEM de los catalizadores calcinados con variación de contenido metálico y variación de la relación molar Ni/Cr, respectivamente. En todos los casos se observa la estructura mesoporosa con simetría hexagonal del material SBA-15 y las partículas de óxidos metálicos depositados sobre el soporte (zonas oscuras). Algunas de las partículas muestran una forma regular, lo que parece adaptarse al soporte, y otras muestran una forma cúbica probablemente debido a que las partículas están sobre la superficie externa del soporte.

En las imágenes se observa la homogeneidad en la distribución de las partículas metálicas en todas las muestras, donde los tamaños de las partículas metálicas varían entre 5 y 8 nm, lo cual concuerda con los tamaños de los cristales medidos por DRX. A pesar de ello, se puede observar una tendencia clara a una mayor homogeneidad de las partículas al disminuir la relación Ni/Cr, es decir, al aumentar el porcentaje de Cr en la fase metálica, lo cual pone de manifiesto de nuevo el efecto favorable del Cr en la dispersión de las partículas de la fase activa.

En resumen, a partir de la caracterización de los catalizadores, se puede concluir que una mayor dispersión de metal y una mayor interacción entre la fase de Ni y el soporte se obtuvo al aumentar el porcentaje de níquel en la fase activa del catalizador o al disminuir la relación molar Ni/Cr.

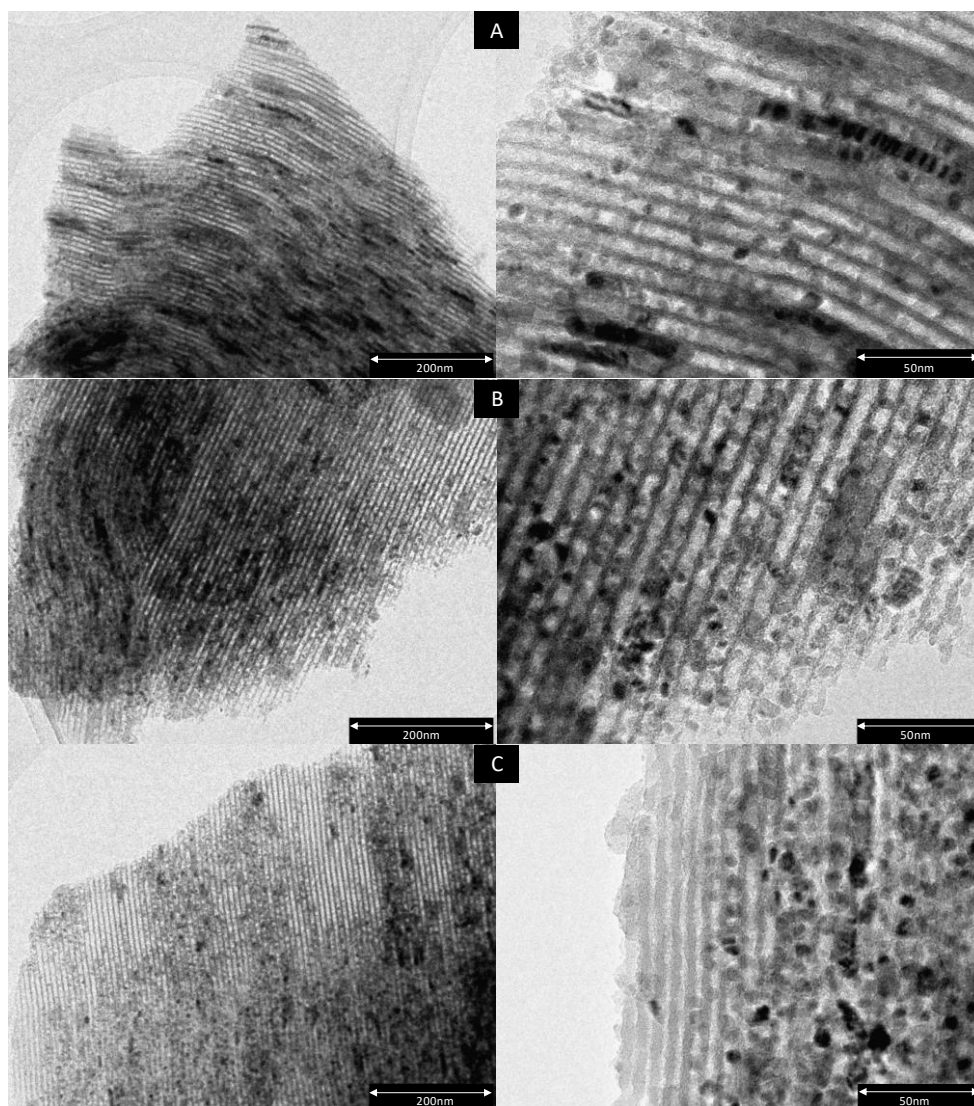


Figura 5.43: Micrografías de TEM de los catalizadores Ni-Cr/SBA-15 calcinados: (A) 15% Ni, (B) 11% Ni y (C) 7% Ni.

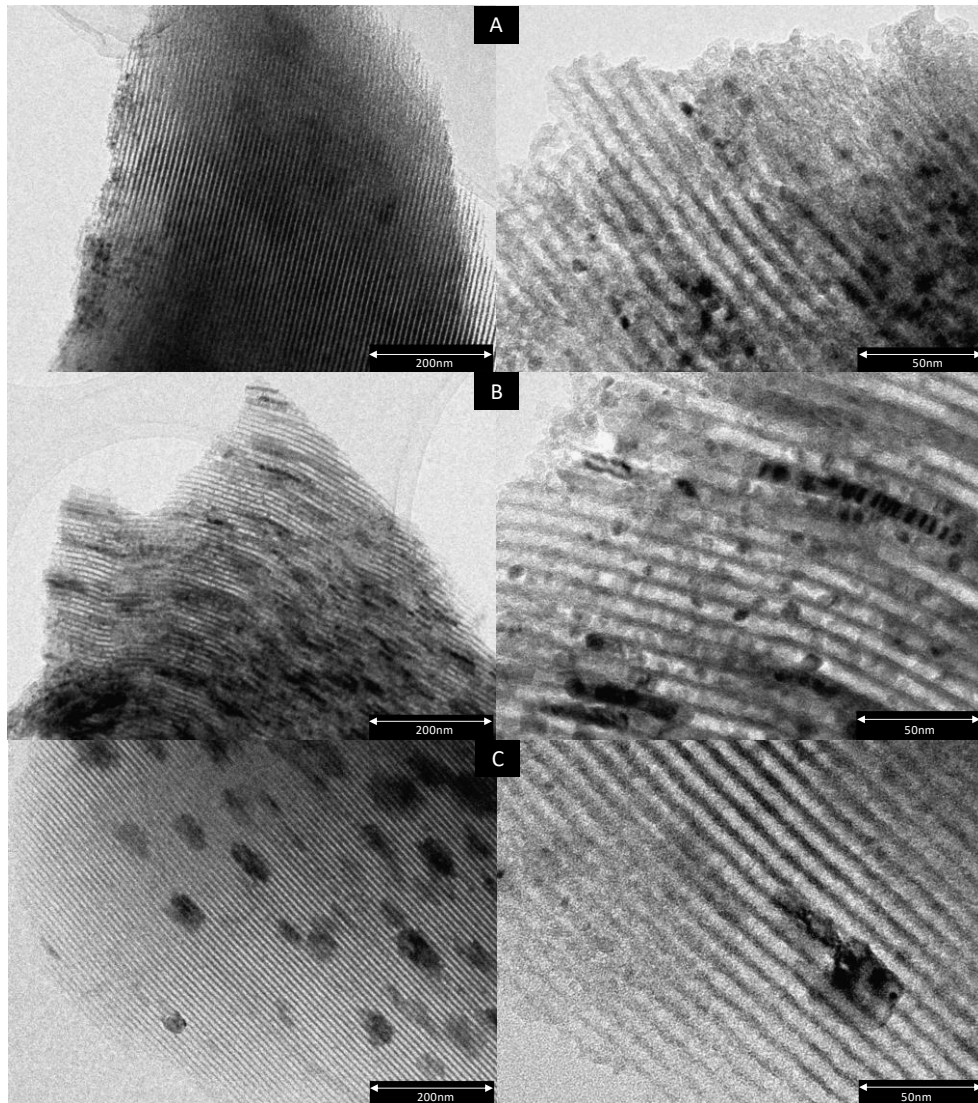


Figura 5.44: Micrografías de TEM de los catalizadores Ni-Cr/SBA-15 calcinados: (A) Ni/Cr=2,5, (B) Ni/Cr=3,75 y (C) Ni/Cr=7,5.

### 5.6.1.2 Ensayos catalíticos: Reformado con vapor de etanol.

Los catalizadores que se han descrito en el apartado anterior han sido sometidos a ensayos de reformado con vapor de etanol a 600°C, una relación molar S/C=1,85, una LHSV=15 h<sup>-1</sup> y una WHSV=5,5 h<sup>-1</sup>. Los resultados obtenidos se muestran en la Figura 5.45, en términos de conversión de etanol

frente al tiempo de reacción, y en la Tabla 5.19, en términos de distribución de productos gaseoso y formación de coque. Además, en la Figura 5.45 se ha representado la variación de la conversión de etanol, el rendimiento a gases, la producción de hidrógeno y el coque depositado en función del porcentaje de Ni y Cr en la fase activa.

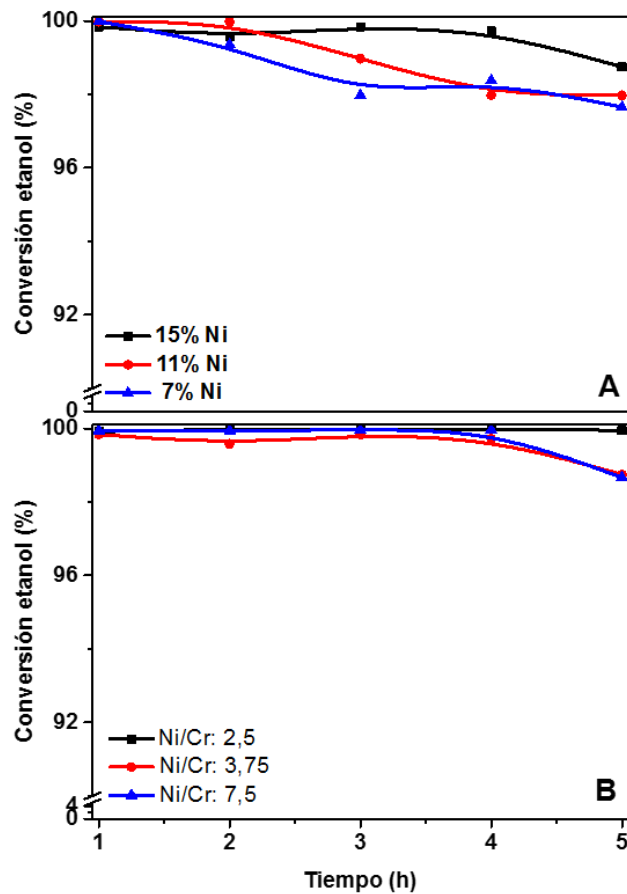


Figura 5.45: Conversión de etanol utilizando catalizadores Ni-Cr/SBA-15. (A) variación del contenido metálico y (B) variación de la relación molar Ni/Cr. ( $T=600^{\circ}\text{C}$ ,  $S/C = 1,85$ ,  $LHSV=15 \text{ h}^{-1}$ ,  $WHSV=5,5\text{h}^{-1}$ ).

## CAPÍTULO 5:

### DISCUSIÓN DE RESULTADOS

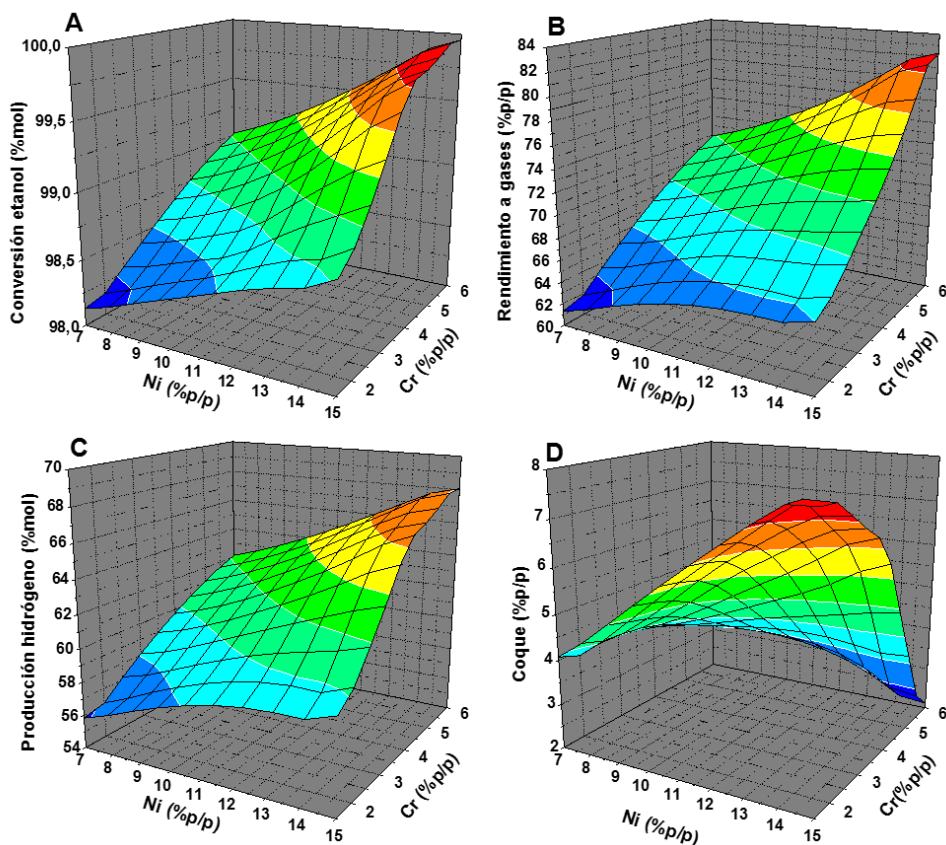


Figura 5.46: Variación de la conversión de etanol, rendimiento a gases, producción de hidrógeno y formación de coque en función del %Ni y %Cr ( $T=600^{\circ}\text{C}$ ,  $S/C = 1,85$ ,  $LHSV=15 \text{ h}^{-1}$ ,  $WHSV=5,5\text{h}^{-1}$ ).

En la Figuras 5.45 y 5.46 se observa el comportamiento catalítico que presentan, en el proceso estudiado, los distintos materiales preparados en este apartado. Todos los catalizadores muestran una conversión prácticamente completa de etanol, aunque sufren una pequeña desactivación durante las cinco horas de reacción. No obstante, aunque la conversión es prácticamente 100%, en la Figura 5.46<sup>a</sup> se observa la dependencia con el %Ni y %Cr, aumentando con ambos. En la Tabla 5.19 se observa un rendimiento a gases por encima del 55 %p/p en todos los casos. En términos generales, y como ocurre en otros estudios llevados a cabo con catalizadores bimetálicos, al aumentar el contenido metálico de la fase activa la actividad catalítica en el reformado con vapor de etanol será mayor, debido al mayor número de centros activos en el catalizador, como se observa en la

Figura 5.46B, efecto que se ve aumentado al aumentar el contenido de Cr. En la primera hora de reacción, las muestras con un menor contenido metálico muestran una actividad catalítica superior a la de la muestra con un 15 %p/p de Ni. Pero a partir de la segunda hora de reacción, los catalizadores con menor contenido de fase metálica comienzan a desactivarse y la conversión a etanol disminuye, lo cual se corresponde también con valores de coque más elevados. Sin embargo, la muestra con mayor contenido metálico total mantiene la conversión de etanol prácticamente al 100% durante todo el ensayo y un rendimiento a gases del 68,4 %p/p, debido a que tiene una mayor cantidad de fase activa total que las otras muestras, aunque se puede observar una caída de conversión al 99% al final del ensayo catalítico. Además, este catalizador dio lugar a una menor cantidad de coque depositado tras el ensayo catalítico, lo cual es de esperar, ya que esta muestra presenta tamaños de cristales más pequeños y por tanto una mayor dispersión de la fase activa sobre el soporte, lo que favorece el reformado con vapor de etanol.

*Tabla 5.19: Distribución de productos en el reformado con vapor de etanol usando catalizadores Ni-Cr/SBA-15 (TOS=5h, T=600°C, S/C = 1,85, LHSV=15 h<sup>-1</sup>, WHSV=5,5h<sup>-1</sup>).*

	Catalizador	Y <sub>gases</sub> (%p/p)	Distribución de productos (%mol)				CO <sub>2</sub> /CO	Coque (g/g <sub>cat</sub> ·h)
			H <sub>2</sub>	CO <sub>2</sub>	CO	CH <sub>4</sub>		
Ni/Cr=3,75	15%Ni	66,5	60,8	21,2	12,5	5,5	1,7	0,014
	11%Ni	60,2	58,9	22,7	12,2	6,3	1,9	0,013
	7%Ni	55,6	56,9	22,1	10,5	10,5	2,1	0,008
15%Ni	Ni/Cr:2,5	68,4	61,9	21,9	14,5	1,6	1,5	0,003
	Ni/Cr:3,75	66,5	60,8	21,2	12,5	5,5	1,7	0,014
	Ni/Cr:7,5	61,0	59,1	22,1	11,5	7,3	1,9	0,018

En términos de distribución de productos de la corriente gaseosa, no se observa la aparición de productos intermedios C<sub>2</sub>, mientras que la producción de hidrógeno alcanza valores superiores al 56 %mol en todos los casos. Esto, unido al hecho de una producción de CO<sub>2</sub> considerable, es indicativo de un buen comportamiento catalítico de estos catalizadores en el reformado de etanol, el reformado de metano y la reacción de WGS. Sin embargo, se observan algunas diferencias en el comportamiento catalítico al variar el contenido metálico y la relación molar Ni/Cr en la fase activa del catalizador.

## CAPÍTULO 5:

### DISCUSIÓN DE RESULTADOS

El catalizador con menor contenido de Ni produce menor cantidad de H<sub>2</sub> y mayor cantidad de CH<sub>4</sub> que el resto de catalizadores, esto es debido a que un menor contenido de Ni no favorece las reacciones de reformado de metano y de WGS, ya que hay un menor número de centros metálicos activos en la superficie del soporte. El catalizador con mayor relación Ni/Cr produce menor cantidad de H<sub>2</sub> que el resto de catalizadores, esto es debido a que un menor contenido de Cr conduce a la formación de cristales más grandes y una menor interacción metal-soporte, lo cual no favorece las reacciones de reformado de metano y de WGS. Mientras que, en el caso del catalizador con menor relación Ni/Cr se produce el efecto contrario, la producción de H<sub>2</sub> es mayor y la producción de CH<sub>4</sub> disminuye de manera considerable. Esto indica que el aumento de la cantidad de Cr produce un aumento en la actividad, la producción de H<sub>2</sub> y la estabilidad del catalizador en el reformado con vapor de etanol, además de favorecer las reacciones de reformado de metano y de WGS, debido a la mejora de la dispersión de la fase activa sobre el soporte y la disminución de las partículas de Ni.

En cuanto a la formación de coque, la cantidad depositada fue muy baja en todos los casos, ya que como, se vio anteriormente, el Cr aporta al catalizador una elevada resistencia a la formación de coque, ya que inhibe la encapsulación del Ni por la formación de coque<sup>112</sup>. No obstante, como se observa en la Figura 5.46D, un aumento de la cantidad de coque a medida que aumenta el contenido metálico de Ni, esto es lógico, ya que al aumentar el contenido de Ni el tamaño de los cristales de Ni es mayor y además aumenta el número de centros activos que generan coque, lo cual, como ya se ha observado anteriormente, favorece la formación de coque.

Con el fin de determinar la naturaleza del coque formado sobre las muestras ensayadas, la Figura 5.47 muestra los resultados de los análisis termogravimétricos realizados sobre los catalizadores utilizados en reacción. La curva DTG muestra que la mayor velocidad de pérdida de peso se corresponde con el material con mayor contenido metálico y mayor relación Ni/Cr, lo cual se corrobora con la cantidad de coque depositada sobre el catalizador. La combustión del coque depositado sobre estos catalizadores, genera un único pico muy bien definido, en un intervalo de temperaturas moderado (450-550°C), siendo este intervalo más ancho para la muestra que presenta una mayor cantidad de coque, y con un máximo localizado entre 520 y 540°C. Así, se puede concluir que este tipo de catalizadores da lugar a la formación de un tipo de coque de composición muy uniforme sobre todo el material.



Analizando el perfil de la curva DTG, se puede concluir que el coque formado sobre los catalizadores posee una naturaleza filamentosa, ya que la oxidación del carbono grafitico se produce a elevadas temperaturas, entre 560-590°C, mientras que el carbono filamentoso se oxida a temperaturas intermedias (375-550°C)<sup>220,235</sup>. En todas las curvas se observa un aumento de peso alrededor de 250°C, la cual es debida a la oxidación de la fase metálica del catalizador<sup>236</sup>.

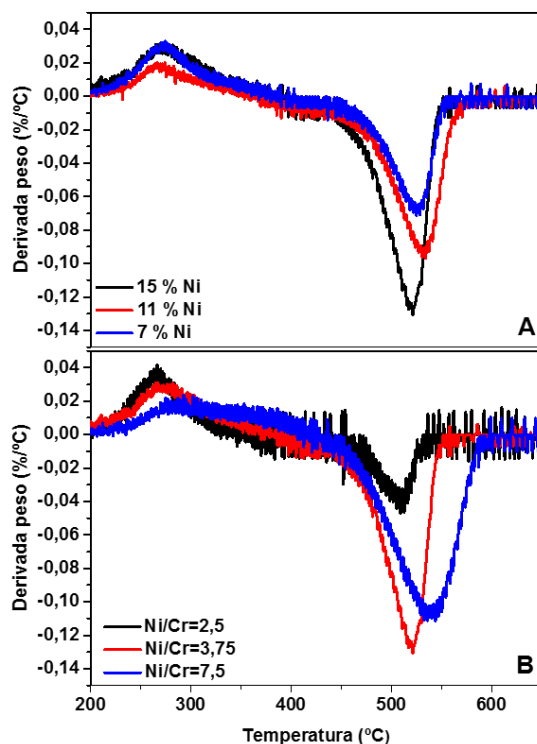


Figura 5.47: Análisis termogravimétrico de los catalizadores Ni-Cr/SBA-15 usados en el reformado de etanol: (A) variación del contenido metálico y (B) variación de la relación molar Ni/Cr ( $TOS=5h$ ,  $T=600^{\circ}C$ ,  $S/C = 1,85$ ,  $LHSV=15 h^{-1}$ ,  $WHSV=5,5h^{-1}$ ).

En base a los resultados anteriores, los mejores resultados catalíticos para el reformado de etanol con vapor se obtienen con el catalizador que contiene un 15 %p/p de Ni y una relación Ni/Cr de 2,5, ya que este catalizador presenta un menor tamaño de los cristales de Ni y una mayor dispersión de la fase activa en el soporte, dando lugar a una menor formación de coque, y, además, la interacción metal-soporte es mayor en este catalizador, dando lugar a una mayor estabilidad del catalizador.

## **5.7 OPTIMIZACIÓN DE LA VELOCIDAD ESPACIAL EN EL REFORMADO CON VAPOR DE COMPUESTOS OXIGENADOS USANDO EL CATALIZADOR Ni-Cr/SBA-15.**

En el capítulo anterior se ha puesto de manifiesto la elevada producción de hidrógeno del catalizador Ni-Cr/SBA-15 en el reformado con vapor de etanol, bajo las condiciones de operación estudiadas. Los resultados obtenidos indican que mediante la selección del contenido metálico de la fase activa adecuado en los materiales empleados como catalizadores puede ajustarse la distribución de productos obtenida, optimizando la producción de hidrógeno. De este modo, con el objeto de maximizar la producción de hidrógeno a partir del reformado de compuestos modelos del bioaceite, se han realizado una serie de experimentos bajo diferentes condiciones de operación con el catalizador que ha mostrado una mayor producción de hidrógeno en el reformado con vapor de etanol.

Por tanto, el objetivo del presente apartado es el estudio del reformado con vapor de diferentes compuestos oxigenados utilizando el catalizador Ni-Cr/SBA-15 con un 15 %p/p de Ni y una relación molar Ni/Cr = 2,5. En concreto, en este apartado se realizó un estudio de la influencia de la velocidad espacial en el reformado de diferentes compuestos oxigenados, variando así la cantidad de catalizador introducida en el reactor para llevar a cabo los ensayos catalíticos. Se estudió el reformado con vapor de compuestos modelos de la fase acuosa del bioaceite, tales como hidroxiacetona, ácido acético, fenol y furfural, así como una mezcla sintética de los mismos. Todos los experimentos fueron llevados a cabo a la misma temperatura (600°C) y se varió la cantidad de catalizador, de forma que LHSV=15, 22,5 y 45 h<sup>-1</sup> (Q=0,075 mL/min y 0,3, 0,2 y 0,1 g de catalizador).

### **5.7.1 Reformado con vapor de ácido acético.**

El catalizador Ni-Cr/SBA-15 seleccionado en el apartado anterior ha sido sometido a ensayos de reformado con vapor de ácido acético a 600°C, una relación S/C=2, donde la WHSV se varió entre 13,7 y 4,6 h<sup>-1</sup>, lo que se corresponde con cantidades de catalizador de 300, 200 y 100 mg. Los resultados obtenidos se muestran en la Figura 5.48 en términos de conversión de ácido acético frente a la velocidad espacial para diferentes tiempos de

reacción y en la Tabla 5.20 en términos de distribución de productos a una TOS=5h.

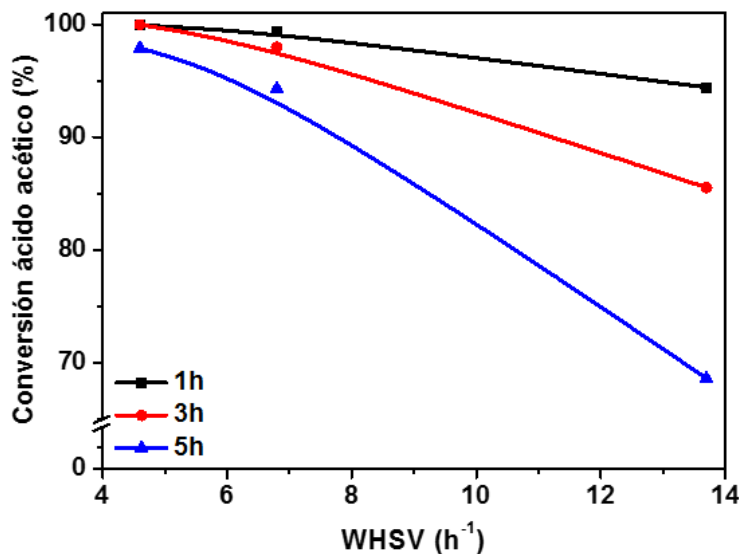


Figura 5.48: Conversión de ácido acético utilizando el catalizador Ni-Cr/SBA-15 a diferentes TOS (15%Ni, Ni/Cr=2,5) (S/C = 2, T=600°C).

En la Figura 5.48 y la Tabla 5.20 se observa, en términos generales, que la conversión de ácido acético y el rendimiento a productos gaseosos aumentan al disminuir la velocidad espacial, lo cual es lógico, ya que, al llevar a cabo los ensayos catalíticos con una mayor cantidad de catalizador, el número de centros activos del catalizador será mayor dando lugar a elevadas conversiones de ácido acético y mejores resultados catalíticos en cuanto a producción de H<sub>2</sub>. Esta misma tendencia fue encontrada en trabajos previos donde se llevó a cabo el reformado de ácido acético<sup>237,238</sup>. Sin embargo, el ensayo llevado a cabo con una mayor WHSV presenta un comportamiento catalítico peor, ya que no alcanza una conversión total de ácido acético y, además, presenta una gran desactivación, bajando la conversión de ácido acético del 94 al 68 %mol. A velocidades espaciales intermedias se observa que el catalizador, a pesar de alcanzar una conversión completa de ácido acético en las primeras horas de reacción, sufre desactivación, bajando la conversión de hidroxiacetona desde el 100 al 93 %mol. El ensayo catalítico llevado a cabo con una menor velocidad espacial presenta mayor actividad que el resto de los ensayos, y además apenas presenta una pequeña desactivación del catalizador en la última hora de reacción, bajando la conversión de hidroxiacetona del 100 al 98 %mol. Como se verá más adelante,

## CAPÍTULO 5:

### DISCUSIÓN DE RESULTADOS

la desactivación del catalizador está relacionado con la formación de depósitos carbonosos sobre el catalizador durante la reacción de reformado con vapor de ácido acético.

*Tabla 5.20: Distribución de productos en el reformado con vapor de ácido acético usando el catalizador Ni-Cr/SBA-15 (15%Ni, Ni/Cr=2,5) (TOS=5h, S/C = 2, T=600°C).*

WHSV (h <sup>-1</sup> )	Y <sub>gases</sub> (%p/p)	Distribución de productos (%mol)				CO <sub>2</sub> /CO	Coque (g/g <sub>cat</sub> ·h)
		H <sub>2</sub>	CO <sub>2</sub>	CO	CH <sub>4</sub>		
<b>4,6</b>	57,6	53,9	35,6	9,6	1,0	3,7	0,003
<b>6,8</b>	51,5	53,3	35,5	10,1	1,2	3,5	0,006
<b>13,7</b>	40,3	53,1	33,1	12,3	1,5	2,7	0,010

En cuanto a la distribución de productos gaseosos, se observa que la corriente gaseosa está influenciada, al igual que la conversión, por la variación de la velocidad espacial. Al disminuir la WHSV, se observa que la producción de H<sub>2</sub> y CO<sub>2</sub> aumentan, mientras que la producción de CO y CH<sub>4</sub> disminuyen. En ningún caso se observó la producción de compuestos intermedios C<sub>2</sub> en la corriente gaseosa. En el proceso de reformado de ácido acético intervienen varias reacciones secundarias, como por ejemplo la descomposición térmica, el reformado con vapor de metano, la reacción de WGS, la cetonzación y la metanación. El análisis de la distribución de productos se observa que H<sub>2</sub> y CO<sub>2</sub> son los principales productos, indicando que el reformado con vapor y la reacción de WGS son las principales reacciones que tiene lugar en el proceso de reformado de ácido acético. El elevado porcentaje de CO<sub>2</sub> también es indicativo de que en la descomposición del acilo acético esta favorecida la formación del acilo, como se ha observado en el apartado 5.5.2. Por tanto, la tendencia observada en la producción de productos gaseosos puede ser explicada por estas reacciones, ya que la presencia del catalizador acelera las reacciones de WGS, reformado con vapor de metano y el reformado de compuestos intermedios, así como la reacción de reformado de ácido acético y la descomposición térmica, lo que permite lograr elevados rendimientos de H<sub>2</sub> y CO<sub>2</sub>.

Los productos líquidos también se recogieron durante la reacción y se analizaron, confirmándose que esta corriente contiene ácido acético y productos intermedios no convertidos, tales como metanol, acetaldehído, acetona y etanol, en concentraciones inferiores a 0,4 %p/p en total de la corriente de productos condensables.

Los análisis termogravimétricos de los catalizadores usados en reacción manifiestan nuevamente la relación, ya mencionada, entre la desactivación del catalizador y la cantidad de coque formada. Esto es debido a que las especies de carbono bloquean parte de los sitios activos del catalizador, desfavoreciendo la reacción de reformado con vapor de ácido acético y favoreciendo la formación de carbón sobre la superficie del catalizador. En términos generales, al disminuir la velocidad espacial disminuye la cantidad de coque depositada sobre el catalizador, ya que la conversión de carbón a productos gaseosos es más elevada, evitando así la deposición de coque sobre el catalizador.

La Figura 5.49 muestra los intervalos de la temperatura de combustión del coque depositado sobre cada uno de los catalizadores impregnados. La combustión del coque depositado sobre el catalizador, genera un único pico muy bien definido, en un intervalo de altas temperaturas (450-600°C) y con un máximo localizado entre 520 y 530°C, este hecho puede indicar una mayor homogeneidad en los compuestos que conforman la fracción de coque. Además, en todos los casos se observa un aumento de peso alrededor de los 250°C, el cual se debe a la oxidación de la fase metálica del catalizador durante el análisis termogravimétrico.

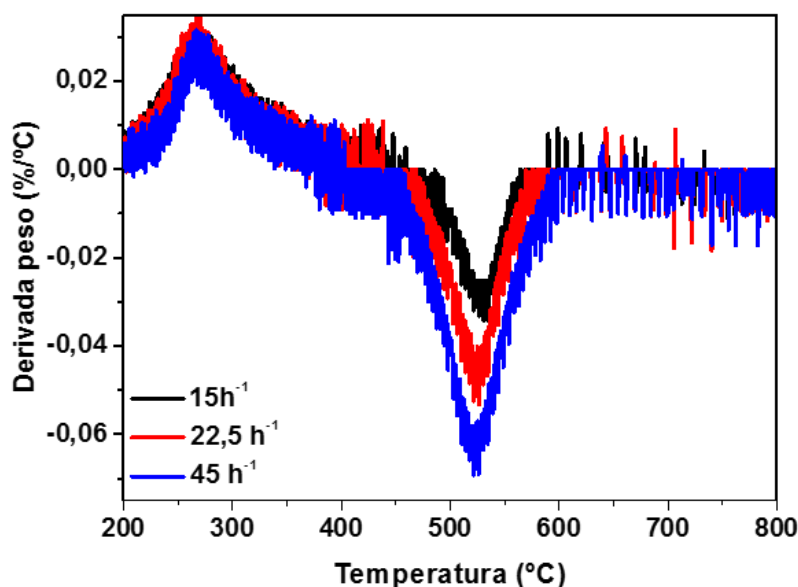


Figura 5.49: Análisis termogravimétrico de los catalizadores Ni-Cr/SBA-15 (15%Ni, Ni/Cr=2,5) usados en el reformado de ácido acético (TOS=5h, S/C = 2, T=600°C).

### 5.7.2 Reformado con vapor de hidroxiacetona.

El catalizador Ni-Cr/SBA-15 seleccionado en el apartado anterior ha sido sometido a ensayos de reformado con vapor de hidroxiacetona a 600°C, una relación S/C=2,7, donde la WHSV se varió entre 16,2 y 5,4 h<sup>-1</sup>. Los resultados obtenidos se muestran en la Figura 5.50 en términos de conversión de hidroxiacetona frente a la velocidad espacial para diferentes tiempos de reacción y en la Tabla 5.21 en términos de distribución de productos a un TOS=5h.

En la Figura 5.50 y la Tabla 5.21 se observa, en términos generales, que la conversión de hidroxiacetona y el rendimiento a productos gaseosos aumentan al disminuir la velocidad espacial, lo cual es lógico, ya que, al llevar a cabo los ensayos catalíticos con una mayor cantidad de catalizador, el número de centros activos del catalizador será mayor dando lugar a elevadas conversiones de hidroxiacetona y mejores resultados catalíticos en cuanto a producción de H<sub>2</sub>. Esta misma tendencia fue encontrada en trabajos previos donde se llevó a cabo el reformado de hidroxiacetona <sup>223,224</sup>.

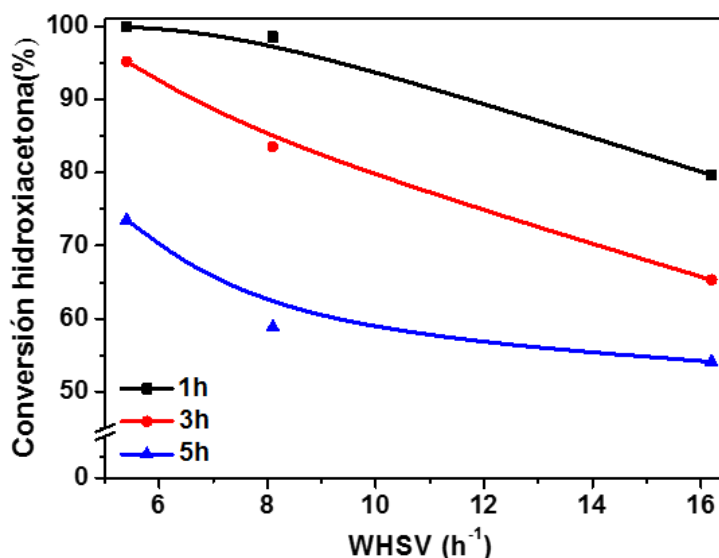


Figura 5.50: Conversión de hidroxiacetona utilizando el catalizador Ni-Cr/SBA-15 a diferentes TOS (15%Ni, Ni/Cr=2,5) (S/C = 2,7, T=600°C).

En los experimentos llevados a cabo se observa una gran desactivación del catalizador, la cual puede estar relacionada con la formación de depósitos carbonosos sobre el catalizador durante el transcurso del reformado con vapor de hidroxiacetona. El ensayo catalítico llevado a cabo con una velocidad

espacial de  $5,4 \text{ h}^{-1}$  presenta mayor actividad que el resto de los ensayos, y además presenta menor desactivación del catalizador, bajando la conversión de hidroxiacetona del 100 al 74 %mol. El ensayo llevado a cabo con una mayor WHSV presenta un comportamiento catalítico peor, ya que no alcanza una conversión total de hidroxiacetona y, además, presenta una gran desactivación, bajando la conversión de hidroxiacetona del 80 al 54 %mol. A velocidades espaciales intermedias se observa que el catalizador, a pesar de alcanzar una conversión completa de hidroxiacetona en la primera hora de reacción, sufre una gran desactivación, bajando la conversión de hidroxiacetona desde el 100 al 59 %mol.

*Tabla 5.21: Distribución de productos en el reformado con vapor de hidroxiacetona usando el catalizador Ni-Cr/SBA-15 (15%Ni, Ni/Cr=2,5) (TOS=5h, S/C = 2,7, T=600°C).*

WHSV ( $\text{h}^{-1}$ )	$Y_{\text{gases}}$ (%p/p)	Distribución de productos (%mol)				$\text{CO}_2/\text{CO}$	Coque ( $\text{g}/\text{g}_{\text{cat}} \cdot \text{h}$ )
		$\text{H}_2$	$\text{CO}_2$	CO	$\text{CH}_4$		
5,4	53,2	55,7	28,1	14,9	1,3	1,9	0,011
8,1	48,7	54,4	26,6	18,1	0,9	1,5	0,013
16,2	47,6	54,2	24,4	19,6	1,8	1,2	0,019

Como se ha visto en el apartado 5.5.3, en el proceso de reformado de hidroxiacetona intervienen muchas reacciones y existen dos posibles mecanismos para explicar la descomposición de la hidroxiacetona. La formación de  $\text{H}_2$  proviene de las reacciones de reformado de hidroxiacetona, la deshidratación de la hidroxiacetona, la WGS y el reformado de metano principalmente. Otras posibles reacciones son la metanación y la inversa de la WGS, las cuales dan lugar a bajos rendimientos a  $\text{H}_2$ . El reformado de metano y de compuestos intermedios  $\text{C}_2$  explican la disminución de la producción de  $\text{CH}_4$  y  $\text{C}_2$ , mientras que la reacción de WGS explica la disminución de la producción de CO y el aumento de la producción de  $\text{CO}_2$ . El análisis de la distribución de productos indica que la reacción de reformado con vapor de hidroxiacetona esta favorecida, ya que todos los ensayos catalíticos logran una producción de hidrógeno por encima del 54 %mol, manteniéndose constante a lo largo de la reacción. En los resultados se puede observar que cuando disminuye la velocidad espacial, la producción de  $\text{H}_2$  y  $\text{CO}_2$  aumenta, mientras que la producción de  $\text{CH}_4$  y CO disminuyen, lo cual indica que, además, las dos posibles vías de descomposición de la hidroxiacetona están favorecidas por el catalizador Ni-Cr/SBA-15. En ningún

## CAPÍTULO 5:

### DISCUSIÓN DE RESULTADOS

caso se observó la producción de otros productos intermedios y en todos los casos, el rendimiento a metano es bastante bajo, lo cual puede explicarse porque la velocidad de la reacción de reformado de metano está favorecida a esta temperatura <sup>223</sup>.

Los productos líquidos también se recogieron durante la reacción y se analizaron, confirmándose que esta corriente contiene hidroxiacetona y productos intermedios no convertidos, tales como acroleína, propilenglicol, etilenglicol, metanol, acetaldehído, acetona y etanol, en concentraciones inferiores a 1 %p/p en la suma total de sus concentraciones.

En cuanto a la formación de coque, como se ha mencionado anteriormente, está relacionada con la desactivación del catalizador, observándose que, a una mayor velocidad espacial, la cantidad de coque formada al final de los ensayos catalíticos es mayor. Aun así, la cantidad de coque depositada en todas las muestras es muy pequeña, ya que el Cr, como se vio anteriormente, da lugar a tamaños de cristales de Ni menores y una gran dispersión de la fase activa, favoreciendo así la resistencia a la formación de coque y a la consecuente desactivación del catalizador en la reacción de reformado con vapor de hidroxiacetona.

Con el fin de determinar la naturaleza del coque formado sobre las muestras usadas en los ensayos catalíticos, la Figura 5.51 muestra los resultados de los análisis termogravimétricos realizados sobre los catalizadores utilizados en reacción. La curva DTG muestra que la mayor velocidad de pérdida de peso se corresponde al ensayo llevado a cabo a mayor WHSV. A velocidades espaciales bajas, la combustión del coque depositado sobre estos catalizadores, genera un único pico muy bien definido, en un intervalo de altas temperaturas (250-400 °C) y con un máximo localizado a 310 °C aproximadamente. Este resultado es consecuencia de la formación de un tipo de coque de composición muy uniforme sobre todo el material. Sin embargo, en el ensayo llevado a cabo a una WHSV=16,2 h<sup>-1</sup> se observaron dos mínimos en la curva, unos 360 y otro a 480°C, esto indica dos tipos de especies carbonosas con diferente reactividad, lo que puede ser atribuido a un tipo de material carbonoso con diferente grado de ordenación.



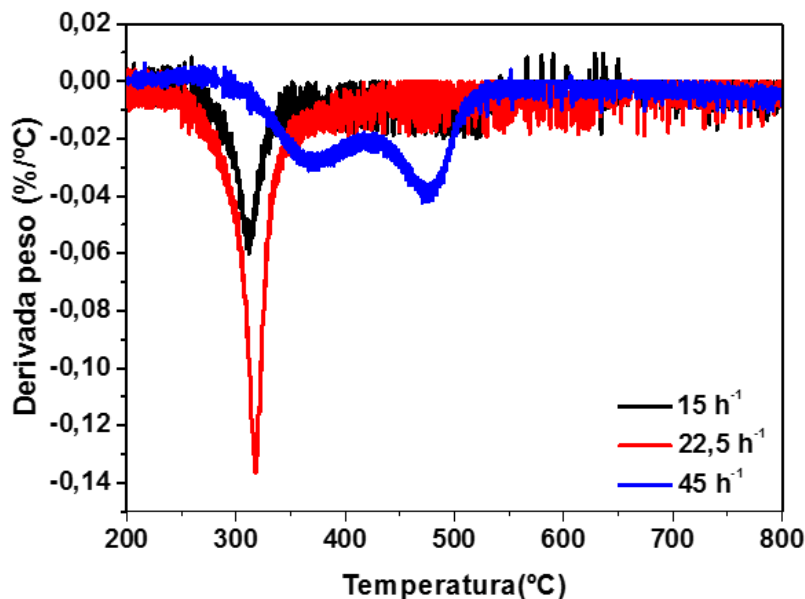


Figura 5.51: Análisis termogravimétrico de los catalizadores Ni-Cr/SBA-15 (15%Ni, Ni/Cr=2,5) usados en el reformado de hidroxiacetona (TOS=5h, S/C = 2,7, T=600°C).

### 5.7.3 Reformado con vapor de fenol y furfural.

Aunque el reformado con vapor de fenol y furfural se ha llevado a cabo por separado, la discusión de los resultados se va a realizar de forma conjunta debido a la similitud de los compuestos.

El catalizador Ni-Cr/SBA-15 seleccionado en el apartado anterior ha sido sometido a ensayos de reformado con vapor de fenol y furfural a 600°C, una relación S/C=11 para el fenol y S/C=13,2 para el furfural, donde la WHSV se varió entre 1,1 y 3,3 h<sup>-1</sup>, lo que se corresponde con cantidades de catalizador de 300, 200 y 100 mg. En este caso, la relación molar S/C es tan elevada debido a la solubilidad del fenol y el furfural en agua, siendo de 8,3g/100mL para ambos casos, ya que al utilizar el doble de cantidad de agua de la estequiométrica (11 mol agua/mol fenol y 8 mol agua/mol furfural), el fenol y el furfural no son solubles en agua y la reacción no se puede llevar a cabo.

Los resultados obtenidos se muestran en la Figura 5.52 en términos de conversión de fenol y furfural frente la velocidad espacial para diferentes tiempos de reacción y en la Tabla 5.22 en términos de distribución de productos gaseosos.

## CAPÍTULO 5:

### DISCUSIÓN DE RESULTADOS

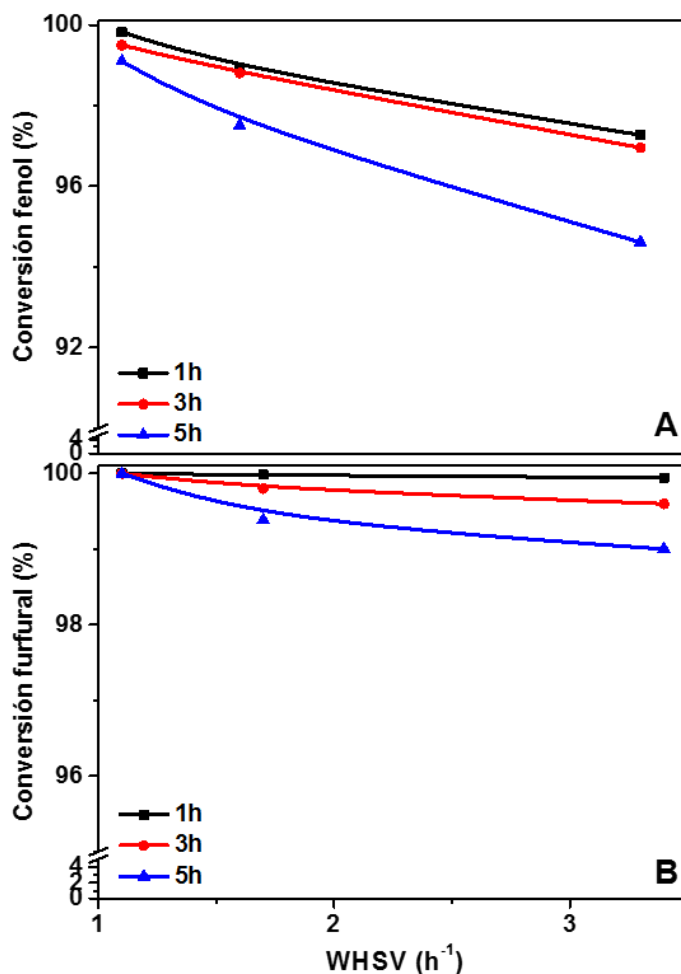


Figura 5.52: Conversión de (A) fenol y (B) furfural utilizando el catalizador Ni-Cr/SBA-15 a diferentes TOS (15%Ni, Ni/Cr=2,5) ( $S/C_{\text{fenol}} = 11$ ,  $S/C_{\text{furfural}} = 13,2$  y  $T=600^{\circ}\text{C}$ ).

En la Figura 5.52A se muestra la actividad catalítica que presenta el catalizador estudiado en el reformado con vapor de fenol. En esta figura se observa que para el ensayo llevado a cabo con una velocidad espacial baja la conversión de fenol es prácticamente completa, además de apenas sufrir desactivación el catalizador durante las cinco horas de reacción. En los experimentos llevados a cabo a velocidades espaciales más altas, se observa que la conversión del fenol no es completa en ningún caso, observándose además desactivación del catalizador durante el transcurso de la reacción de reformado con vapor de fenol, siendo más acentuada esta desactivación en

el caso del experimento llevado a cabo a una  $WHSV = 3,3 \text{ h}^{-1}$ . El catalizador Ni-Cr/SBA-15 no alcanza conversiones completas de fenol debido a que el fenol es un compuesto formado por un anillo de seis miembros, con los electrones en los orbitales  $\pi$ , esto hace que los enlaces C-C sean muy fuertes y estables y por tanto una menor cantidad de catalizador no puede lograr convertir totalmente el fenol. No obstante, se obtienen conversiones elevadas de fenol, por encima del 94% en todos los casos, esto es debido a la elevada relación S/C a la cual se han llevado a cabo las reacciones.

En la Figura 5.52B se observa que, en todos los ensayos catalíticos llevados a cabo, el catalizador Ni-Cr/SBA-15 alcanza conversiones de furfural por encima del 99%. A pesar de que, el furfural es un aldehído aromático con una estructura de anillo de cinco miembros, esto hace que los enlaces C-C sean muy fuertes y estables en todos los casos se logran conversiones de furfural de prácticamente el 100%, por lo que se puede decir que el catalizador Ni-Cr/SBA-15 es bastante adecuado para llevar a cabo la reacción de reformado con vapor de furfural.

Tabla 5.22: Distribución de productos en el reformado con vapor de fenol y furfural usando el catalizador Ni-Cr/SBA-15 (15%Ni, Ni/Cr=2,5) (TOS=5h,  $S/C_{\text{fenol}} = 11$ ,  $S/C_{\text{furfural}} = 13,2$  y  $T=600^\circ\text{C}$ ).

	WHSV ( $\text{h}^{-1}$ )	$Y_{\text{gases}}$ (%p/p)	Distribución de productos (%mol)				$\text{CO}_2/\text{CO}$	Coque ( $\text{mg}/\text{g}_{\text{cat}}\cdot\text{h}$ )
			$\text{H}_2$	$\text{CO}_2$	CO	$\text{CH}_4$		
Fenol	1,1	32,8	61,2	34,8	4,0	0,0	8,7	0,602
	1,6	32,4	60,1	31,6	8,3	0,0	3,8	0,602
	3,3	31,9	60,0	31,1	8,9	0,0	3,5	0,602
Furfural	1,1	30,5	59,3	37,2	3,5	0,0	10,6	0,002
	1,7	26,2	58,0	35,9	6,1	0,0	5,9	0,007
	3,4	24,2	57,7	34,8	7,6	0,0	4,6	0,042

En términos generales, se puede decir que al aumentar la velocidad espacial disminuye la actividad catalítica del catalizador, observándose una disminución del rendimiento a productos gaseosos y una pequeña desactivación durante la reacción de reformado de fenol y furfural al llevar a cabo los experimentos a velocidades espaciales más elevadas, lo cual es lógico, ya que, al llevar a cabo los ensayos catalíticos con una mayor cantidad de catalizador, el número de centros activos del catalizador será mayor dando lugar a elevadas conversiones de fenol y furfural y mejores resultados

## CAPÍTULO 5:

### DISCUSIÓN DE RESULTADOS

catalíticos en cuanto a producción de  $H_2$ . Esta misma tendencia fue encontrada en trabajos previos donde se llevó a cabo el reformado de fenol y furfural <sup>229,231,239</sup>.

En cuanto a la distribución de productos, los principales compuestos obtenidos en la corriente gaseosa han sido  $H_2$ ,  $CO_2$  y  $CO$ , no se han encontrado compuestos intermedios  $C_2$  ni  $CH_4$ , y la cantidad de compuestos orgánicos en la corriente de condensado fue insignificante, del 0,1 %p/p para el fenol e inferior al 0,3 %p/p para el furfural. Como ya se ha estudiado, el catalizador de Ni-Cr/SBA-15 exhibió los mejores resultados en términos de producción de  $H_2$  en el reformado con vapor de fenol y furfural, debido a los pequeños cristales de Ni detectados en esta muestra y su elevada dispersión, lo cual favorece la actividad catalítica y la selectividad hacia el  $H_2$  de dicho catalizador.

En el reformado de fenol, tanto el rendimiento a productos gaseosos (31,9-32,8 %p/p) como el contenido de  $H_2$  (60,0-61,2 %mol) en la corriente gaseosa fue similar para todos los experimentos, observándose pocas diferencias en la distribución de productos gaseosos. El análisis de la distribución de productos en el reformado de furfural indica que la reacción de reformado está favorecida, ya que todos los ensayos catalíticos logran una producción de hidrógeno por encima del 57 %mol, manteniéndose constante a lo largo de la reacción.

Todos los ensayos muestran valores bajos de producción de  $CO$ , indicando que la reacción de WGS está favorecida, dando lugar a una elevada producción de  $H_2$  y  $CO_2$ . El reformado de metano y de compuestos intermedios  $C_2$  explican que no se produzcan cantidades detectables de  $CH_4$  y  $C_2$ . Además, la producción de  $CH_4$  no se detecta debido a que el fenol y el furfural no tienen grupos  $CH_3$  en su estructura, por lo que el  $CH_4$  no se formará durante el proceso de reformado con vapor de estos compuestos. En términos generales, la tendencia en la distribución de productos gaseosos al variar la velocidad espacial es la esperada, al disminuir la velocidad espacial, aumenta la producción de  $H_2$  y  $CO_2$ , mientras que la producción de  $CO$  disminuye. Esto se debe a que al aumentar la cantidad de catalizador la velocidad de reacción de WGS aumenta, por lo que la producción de  $CO$  disminuye, a pesar de ser producido también en la reacción de reformado, y la producción de  $CO_2$  y  $H_2$  aumenta.

La Figura 5.53 muestra las curvas DTG del catalizador Ni-Cr/SBA-15 usado en los diferentes ensayos realizados. Las cantidades de coque depositadas

sobres las muestras no son tan elevadas como en el caso de otros compuestos modelos utilizados en el reformado con vapor, ya que el reformado con vapor de fenol y furfural se ha llevado a cabo con una relación S/C bastante elevada, lo cual influye favorablemente en una menor formación de coque. Así, en el reformado con vapor de fenol, la cantidad de coque depositada sobre el catalizador es prácticamente la misma, la cual supone solo 0,602 mg de coque depositado sobre el catalizador, mientras que en el reformado con vapor de furfural, las cantidades de coque formadas no superan en ningún caso los 0,042 mg/g<sub>cat</sub>·h. Esto se debe a que los catalizadores basados en Cr favorecen la formación de cristales de Ni de menor tamaño y la dispersión de la fase activa sobre el soporte, favoreciendo así la resistencia a la formación de coque y a la consecuente desactivación del catalizador en la reacción de reformado con vapor de estos compuestos. Además de la elevada relación S/C, esta baja formación de coque también es debida a que el catalizador Ni-Cr/SBA-15 presentan sitios básicos en su superficie debido a la adición de Cr a la fase activa del catalizador, lo cual proporciona al catalizador una elevada resistencia a la formación de coque.

La Figura 5.53A debería mostrar el intervalo de temperaturas en el cual se produce la combustión del coque depositado sobre los catalizadores usados en el reformado de fenol. Nuevamente, en el análisis termogravimétrico se observa un aumento de peso a 250°C aproximadamente, debido a la oxidación de la fase metálica del catalizador. Para todos los ensayos, la pérdida de peso que se produce es tan baja que en el análisis termogravimétrico no se puede ver con claridad la temperatura a la cual se produce la combustión del coque depositado sobre el catalizador tras la reacción de reformado con vapor de fenol. Aunque, si se tienen en cuenta los resultados catalíticos que se obtuvieron anteriormente en el apartado 5.5.4 en el reformado con vapor de fenol con el catalizador Ni-Cr/SBA-15, sería de esperar que la combustión del coque se depositado se produzca en un intervalo de temperaturas de 500 a 600°C.

En el reformado de furfural, la curva DTG (Figura 5.53B) muestra que la mayor velocidad de pérdida de peso se corresponde con el experimento llevado a cabo con una velocidad espacial elevada, seguida del experimento llevado a cabo a WHSV=1,7 h<sup>-1</sup>. Sin embargo, el experimento llevado a cabo a menor velocidad espacial muestra una velocidad de pérdida de peso muy baja, prácticamente despreciable. En el caso del experimento llevado a cabo a velocidad espacial elevada se observan un pico de combustión de gran anchura (450-650°C), lo cual es debido a la combustión de diferentes tipos de

## CAPÍTULO 5:

### DISCUSIÓN DE RESULTADOS

especies carbonosas con una reactividad similar. La combustión del coque depositado sobre el resto de catalizadores, genera un único pico muy bien definido, en un intervalo de altas temperaturas (500-600°C) y con un máximo localizado aproximadamente a 540°C, este hecho puede indicar una mayor homogeneidad en los compuestos que conforman la fracción de coque. Analizando el perfil de la curva DTG, se puede concluir que, para todos los materiales, la pérdida de peso se produce a altas temperaturas, lo cual indica la naturaleza estable de las especies carbonosas.

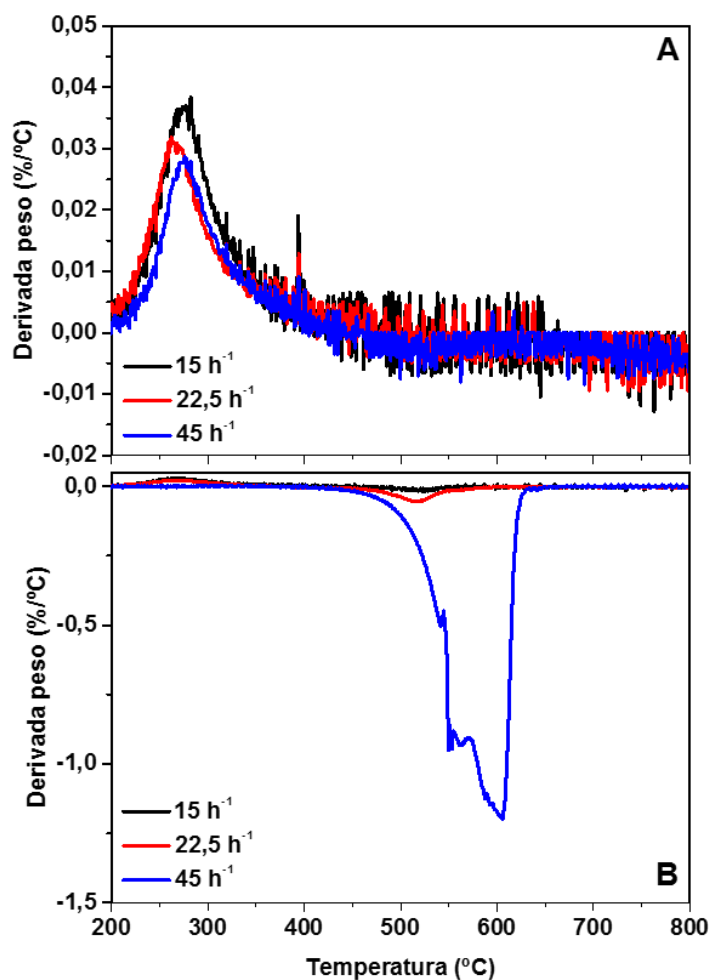


Figura 5.53: Análisis termogravimétrico de los catalizadores Ni-Cr/SBA-15 (15%Ni, Ni/Cr=2,5) usados en el reformado de (A) fenol y (B) furfural (TOS=5h,  $S/C_{\text{fenol}} = 11$ ,  $S/C_{\text{furfural}} = 13,2$ ,  $T=600^{\circ}\text{C}$ ).

#### 5.7.4 Reformado con vapor de mezcla sintética de compuestos modelos de bioaceite.

Una vez analizado el reformado de compuestos modelos del bioaceite por separado se llevó a cabo el reformado con vapor de una mezcla sintética de estos compuestos modelos. Este grupo de investigación de la URJC trabaja en proyectos conjuntos con otro grupo de investigación de IMDEA Energía. En concreto IMDEA Energía realiza investigaciones sobre procesos de pirólisis de diferentes biomásas y en la URJC se lleva a cabo la presente investigación sobre el reformado con vapor de compuestos oxigenados. Por tanto, estos datos de la composición de la mezcla fueron proporcionados por los análisis de la fase acuosa de diferentes procesos de pirólisis de muestras de paja de trigo llevados a cabo en IMDEA Energía.

La mezcla está formada por una disolución acuosa compuesta por un 19,2% de hidroxiacetona, un 31,5% de ácido acético, un 5,8% de furfural y un 4,4% de fenol. Por tanto, esta mezcla está compuesta por 51,0 %mol de H, 28,8 %mol de C y 20,2 %mol de O.

El catalizador Ni-Cr/SBA-15 seleccionado en el apartado anterior ha sido sometido a ensayos de reformado con vapor de una mezcla sintética de los compuestos modelos de la fase acuosa del bioaceite a 600°C, una relación S/C=1,1, donde la WHSV se varió entre 9,7 y 29,2 h<sup>-1</sup>, lo que se corresponde con cantidades de catalizador de 300, 200 y 100 mg. Los resultados obtenidos se muestran en la Figura 5.54 en términos de conversión frente a la velocidad espacial para diferentes tiempos de reacción y en la Tabla 5.23 en términos de distribución de productos.

En la Figura 5.54 se observa, en términos generales, que al disminuir la velocidad espacial la conversión de la mezcla de compuestos modelos de la fase acuosa del bioaceite aumenta, aunque en todos los ensayos catalíticos se observa una gran desactivación del catalizador durante la reacción de reformado con vapor. El experimento llevado a cabo a mayor velocidad espacial presenta un comportamiento catalítico peor, ya que presenta una gran desactivación, bajando la conversión de compuestos oxigenados del 100% al 80% y, además, siendo el catalizador que mayor contenido en carbono presenta después del ensayo de actividad catalítica. El ensayo realizado a una WHSV= 14,6 h<sup>-1</sup> también presenta una gran desactivación, disminuyendo la conversión de la mezcla de compuestos modelos del bioaceite del 100% al 88% y por tanto dio lugar también a una elevada cantidad de coque depositado sobre el catalizador tras cinco horas de

CAPÍTULO 5:

DISCUSIÓN DE RESULTADOS

reacción. El experimento realizado a menor velocidad presenta menor disminución de la actividad, bajando la conversión de compuestos oxigenados al 92% después de cinco horas de reacción. Esto resultados se corresponden también con una menor cantidad de coque depositada tras los ensayos catalíticos, obteniéndose una mayor cantidad de coque depositado al aumentar la velocidad espacial.

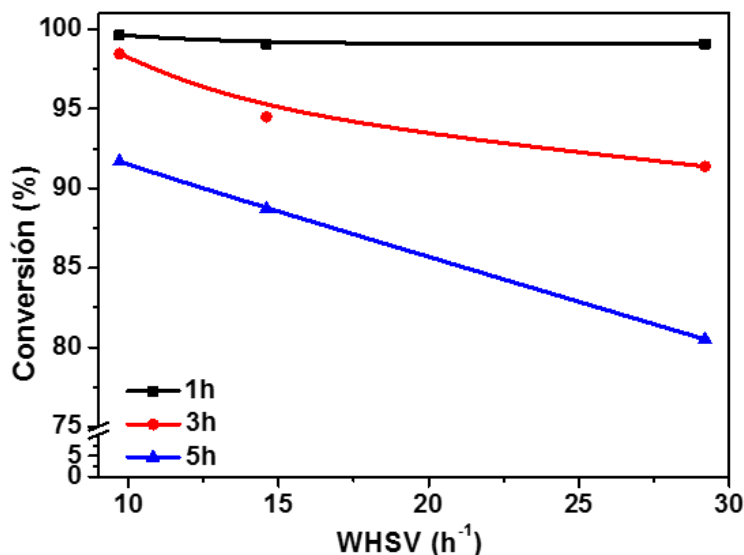


Figura 5.54: Conversión de mezcla sintética de compuestos modelos de bioaceites utilizando el catalizador Ni-Cr/SBA-15 a diferentes TOS (15%Ni, Ni/Cr=2,5) (S/C =1,1, T =600°C).

Tabla 5.23: Distribución de productos en el reformado con vapor de mezcla sintética de compuestos modelos de bioaceites usando el catalizador Ni-Cr/SBA-15 (15%Ni, Ni/Cr=2,5) (TOS=5h, S/C =1,1, T =600°C).

WHSV (h <sup>-1</sup> )	Y <sub>gases</sub> (%p/p)	Distribución de productos (%mol)				CO <sub>2</sub> /CO	Coque (g/g <sub>cat</sub> ·h)
		H <sub>2</sub>	CO <sub>2</sub>	CO	CH <sub>4</sub>		
9,7	84,1	48,0	27,5	19,5	5,0	1,4	0,044
14,6	81,7	47,1	26,5	21,1	5,3	1,3	0,060
29,2	71,1	45,2	24,5	22,4	8,0	1,1	0,443

En cuanto a la distribución de productos, la producción de CO<sub>2</sub>, CO e H<sub>2</sub> proviene del reformado con vapor de los compuestos oxigenados y otras reacciones, como son la reacción de WGS, el reformado con vapor de metano o la reacción de Boudouard (Reacción 6). Generalmente, la conversión de los



compuestos del bioaceite son difíciles de convertir totalmente a productos gaseosos mediante el reformado con vapor, a pesar de esto, en todos los casos se obtuvieron rendimientos a productos gaseosos superiores al 71 %p/p. Normalmente, se producirá pérdida de carbón debida a la deposición de coque y los líquidos condensables. Los líquidos condensables producidos en el reformado con vapor de la mezcla sintética de compuesto modelos fueron analizados mediante CG y los resultados mostraron que los principales compuestos orgánicos fueron hidroxiacetona, ácido acético, fenol y furfural que no han sido convertidos completamente, además de otros subproductos como acetona, acroleína, metanol, etanol, acetaldehído, propilenglicol y etilenglicol. En ningún caso la cantidad de estos productos supero el 0,9 %p/p de la corriente de productos condensables.

En la distribución de productos de la corriente gaseosa se observan algunas diferencias con la variación de la velocidad espacial en el reformado con vapor de compuestos oxigenados, los principales productos obtenidos fueron  $H_2$ ,  $CO_2$ ,  $CO$  y  $CH_4$ . Al disminuir la WHSV, se observa que la producción de  $H_2$  y  $CO_2$  aumentan, mientras que la producción de  $CO$  y  $CH_4$  disminuyen. La distribución de productos gaseosos permaneció constante durante las 5 horas de reacción para todas las muestras y en ningún caso se observó la producción de compuestos intermedios  $C_2$  en la corriente gaseosa. Por tanto, la tendencia observada en los rendimientos a productos gaseosos cuando se varia la velocidad espacial se puede explicar por la presencia del catalizador, el cual acelera las reacciones de WGS, reformado de metano y reformado de compuestos intermedios  $C_2$ , lo que permite alcanzar una producción de  $H_2$  superior al 45 %mol en todos los ensayos realizados.

La formación de coque es uno de los principales problemas en el reformado con vapor de bioaceites. La deposición de carbono bloquea los sitios activos del catalizador y causa la desactivación del mismo e inhibe la formación de productos gaseosos. Los análisis termogravimétricos del catalizador usado en la reacción manifiestan nuevamente diferencias importantes que relacionan la cantidad de coque formada con la velocidad espacial. En líneas generales, se puede ver que, al aumentar la velocidad espacial, la cantidad de coque depositada sobre el catalizador aumenta, lo cual es debido a que a velocidades espaciales altas la conversión de los compuestos no es completa, dando lugar a la formación de depósitos carbonosos sobre el catalizador durante el transcurso de la reacción de reformado, los cuales dan lugar a la desactivación del mismo. Así, la mayor pérdida de peso se corresponde con el ensayo realizado el experimento

## CAPÍTULO 5:

### DISCUSIÓN DE RESULTADOS

realizado a una WHSV de  $29,2 \text{ h}^{-1}$ , en el cual se produce la combustión de  $0,443 \text{ g}$  de carbón por gramo de catalizador usado. Esta mayor cantidad de coque formada está relacionada con la desactivación que sufren durante el ensayo catalítico, esto es debido a que el coque bloquea parte de los sitios activos del catalizador, desfavoreciendo la reacción de reformado con vapor y favoreciendo la formación de carbón sobre la superficie del catalizador.

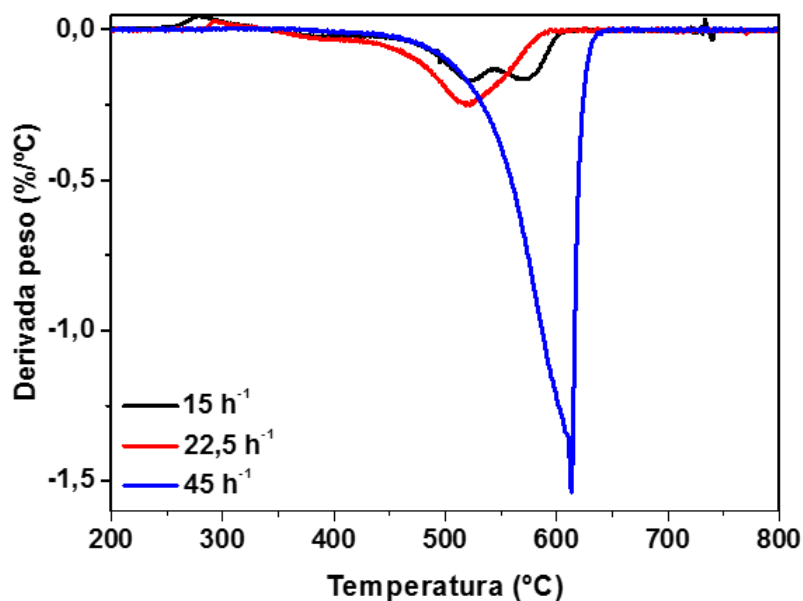


Figura 5.55: Análisis termogravimétrico de los catalizadores Ni-Cr/SBA-15 (15%Ni, Ni/Cr=2,5) usados en el reformado de mezcla sintética de compuestos modelos de bioaceites (TOS=5h, S/C =1,1, T =600°C).

La curva DTG (Figura 5.55) muestra el intervalo de temperaturas en el cual se produce la combustión del coque depositado sobre los catalizadores. En el caso del experimento realizado a menor velocidad espacial se observan un pico de combustión de gran anchura (450-600°C) con dos mínimos, lo cual es debido a la combustión de diferentes tipos de especies carbonosas con una reactividad similar. La combustión del coque depositado sobre el catalizador empleado con una velocidad espacial intermedia, genera un único pico muy bien definido, en un intervalo de altas temperaturas (450-600°C) y con un máximo localizado aproximadamente a 530°C, este hecho puede indicar una mayor homogeneidad en los compuestos que conforman la fracción de coque. En el caso del experimento llevado a cabo a mayor velocidad espacial, es interesante señalar la alta temperatura de combustión (610°C) que

presenta la fracción de coque formada en el ensayo realizado, este hecho sugiere que pueden existir diferencias significativas en la morfología de las fracciones de coque formadas en este ensayo, siendo las fases de carbono más estables y difíciles de gasificar que en el resto de catalizadores, los cuales presentan una temperatura de combustión del coque entorno a los 530-560°C.

### **5.7.5 Resumen de los resultados catalíticos del reformado con vapor de compuestos oxigenados con el catalizador Ni-Cr/SBA-15 (15 %p/p Ni y Ni/Cr=2,5).**

A continuación, se muestra una tabla donde se recogen los resultados catalíticos obtenidos en el reformado con vapor de los diferentes compuestos oxigenados usando el catalizador Ni-Cr/SBA-15 (15 %p/p Ni y Ni/Cr=2,5).

En la Tabla 5.24 se muestra la conversión alcanzada por los catalizadores después de 5 horas de reacción, la desactivación del catalizador, la producción de hidrógeno, la cantidad de coque depositada y la relación CO<sub>2</sub>/CO para cada reactivo.

Como se ha visto, al llevar a cabo los ensayos catalíticos a una velocidad espacial mayor se obtienen peores resultados para todos los reactivos estudiados, en términos de conversión, producción de hidrógeno y formación de coque. Mientras que a menor velocidad espacial se obtienen los mejores resultados catalíticos, en términos de conversión, producción de hidrógeno y formación de coque, para el reformado con vapor de los diferentes compuestos oxigenados.

En cuanto a la conversión, en todos los casos se alcanza mayores conversiones cuando la velocidad espacial es menor, debido a que una mayor cantidad de catalizador da lugar a mayores conversiones de los reactivos. En el caso de fenol y furfural, se observa que son los compuestos que mayor conversión alcanzan, esto es debido a la elevada relación S/C a la que se han llevado a cabo los ensayos catalíticos de estos compuestos.

En cuanto a la desactivación, se observa que al disminuir la velocidad espacial disminuye la desactivación del catalizador, ya que al aumentar la cantidad de catalizador se obtienen mejores resultados catalíticos en términos de conversión de reactivo. Los mayores valores de desactivación se observan para la hidroxiacetona y la mezcla sintética de compuestos modelos, lo cual está muy relacionado con los depósitos de coque, siendo en estos casos donde se obtuvieron las cantidades de coque depositadas más

## CAPÍTULO 5:

### DISCUSIÓN DE RESULTADOS

elevadas. En el caso del fenol y el furfural, como ya se ha comentado anteriormente, los valores de coque son muy bajos debido a la elevada relación S/C a la que se han llevado a cabo los ensayos catalíticos, lo cual lleva también a una menor desactivación de los catalizadores.

En cuanto a la producción de hidrógeno, se observa que al disminuir la cantidad de catalizador disminuye la producción de hidrógeno. En todos los casos se observan producciones de hidrógeno por encima del 45%, lo cual indica que la reacción de reformado con vapor y la WGS están favorecidas. En el caso del fenol y el furfural se obtienen los mayores valores de producción de hidrógeno, esto es debido a la elevada relación S/C a la que se han llevado a cabo los ensayos catalíticos y a que estos compuestos no contienen  $\text{CH}_3$  en su estructura, por lo que no se produce  $\text{CH}_4$  durante el reformado y todos los H de la molécula pasan a formar  $\text{H}_2$ .

La relación  $\text{CO}_2/\text{CO}$  nos indica la contribución de la reacción de WGS en el proceso de reformado. Para todos los reactivos estudiados se observa que, con velocidades espaciales menores, la reacción de WGS está más favorecida que a mayores velocidades espaciales, especialmente en el caso del fenol y furfural, debido a la elevada relación S/C a la que se han llevado a cabo los ensayos catalíticos.

Tabla 5.24: Resumen de la actividad catalítica en el reformado con vapor de diferentes compuestos oxigenados usando el catalizador Ni-Cr/SBA-15 (15 %p/p Ni y Ni/Cr=2,5) ( $T=600^{\circ}\text{C}$ )

		LHSV ( $\text{h}^{-1}$ )		
		15	22,5	45
Conversión (%mol)	Ácido acético	97,9	93,3	68,6
	Hidroxiacetona	73,5	58,9	59,1
	Fenol	100	97,5	94,6
	Furfural	100	99,4	99,0
	Mezcla	91,7	88,7	80,5
Desactivación (%mol)	Ácido acético	2,0	6,0	25,8
	Hidroxiacetona	26,5	41,4	25,8
	Fenol	0,0	1,4	4,7
	Furfural	0,0	0,6	0,9
	Mezcla	7,9	10,4	18,6
$\text{H}_2$ (%mol)	Ácido acético	53,4	53,3	53,1
	Hidroxiacetona	55,7	54,4	54,2
	Fenol	61,2	60,1	60,0
	Furfural	59,3	58,0	57,7
	Mezcla	48,0	47,1	45,2
Coque $\text{g/g}_{\text{cat}}\cdot\text{h}$	Ácido acético	0,003	0,006	0,010
	Hidroxiacetona	0,011	0,013	0,019
	Fenol	$6\cdot 10^{-4}$	$6\cdot 10^{-4}$	$6\cdot 10^{-4}$
	Furfural	$2\cdot 10^{-4}$	$7\cdot 10^{-4}$	$4\cdot 10^{-3}$
	Mezcla	0,044	0,060	0,443
$\text{CO}_2/\text{CO}$	Ácido acético	3,7	3,5	2,6
	Hidroxiacetona	1,9	3,9	1,2
	Fenol	8,7	3,8	3,5
	Furfural	10,6	2,9	4,6
	Mezcla	1,4	1,3	1,1



CAPÍTULO 6

**CONCLUSIONES Y  
RECOMENDACIONES**





## CONCLUSIONES Y RECOMENDACIONES

De los resultados obtenidos en la presente investigación sobre la síntesis, caracterización y ensayo en reacción de diferentes catalizadores para la producción de hidrógeno mediante el reformado con vapor de compuestos oxigenados, se deducen las siguientes conclusiones:

1. Reformado catalítico con vapor de glicerol.

- La incorporación de promotores a los catalizadores de Co soportados sobre SBA-15, Co/M/SBA-15 (M: Ce, Zr, La), provocan cambios tanto en las propiedades texturales del soporte como en el tamaño de partícula de la fase metálica. En relación con las propiedades texturales, estas propiedades texturales se ven ligeramente mermadas, principalmente en el caso de Zr y La. En cuanto a los tamaños de los cristales de los catalizadores modificados, son más pequeños que en el caso del catalizador Co/SBA-15, mejorando la dispersión del metal. Por tanto, los catalizadores modificados alcanzan una mayor producción de hidrógeno en comparación con el catalizador Co/SBA-15.

- La incorporación de Mg o Ca al catalizador Ni/SBA-15 dio lugar a la disminución del tamaño de los cristales de Ni y al fortalecimiento de la interacción metal-soporte, siendo más notable en el caso del catalizador modificado con Ca. Esta modificación tuvo como consecuencia una mejora en el rendimiento catalítico y la estabilidad del catalizador Ni/SBA-15 en el reformado con vapor de glicerol. La resistencia a la formación de coque también se incrementó con la adición de Ca al catalizador Ni/SBA-15, dando lugar a la formación de depósitos de carbono altamente defectuosos.

- La presencia de Cu, Cr y Co en el catalizador Ni/SAB-15 da lugar a la formación cristales más pequeños de la fase Ni y por tanto una mayor interacción metal-soporte, principalmente en el caso del catalizador Ni-Cr/SBA-15. Los mejores resultados en términos de conversión y producción de hidrógeno se obtuvieron con el catalizador Ni-Cr/SBA-15, además de reducir considerablemente la formación de coque en comparación con el catalizador Ni/SBA-15.

2. Reformado catalítico con vapor de compuestos oxigenados.

- En el reformado con vapor de compuestos modelos de la fase acuosa del bioaceite con los catalizadores Ni-M/SBA-15 (M: Cu, Co y Cr) se obtuvieron elevadas conversiones y producciones de hidrógeno. El catalizador Ni-Cu/SBA-15 obtiene los peores resultados en términos de conversión, producción de hidrógeno y formación de coque. Mientras que los

## CAPÍTULO 6:

### CONCLUSIONES Y RECOMENDACIONES

catalizadores Ni-Co/SBA-15 y Ni-Cr/SBA-15, debido a la reducción de los tamaños de cristales y la mayor interacción metal-soporte, obtuvieron mejores resultados catalíticos, logrando mayor estabilidad que el catalizador Ni/SBA-15.

- En la optimización del contenido metálico de la fase activa del catalizador Ni-Cr/SBA-15 en el reformado de etanol con vapor, los mejores resultados catalíticos se obtuvieron con un contenido del 15 %p/p de Ni y una relación Ni/Cr de 2,5.

- En el reformado con vapor de compuestos modelos de la fase acuosa del bioaceite con el catalizador Ni-Cr/SBA-15 (15%p/p de Ni y relación Ni/Cr=2,5) se obtuvo que al disminuir la velocidad espacial se obtienen mejores resultados catalíticos en cuanto a conversión, rendimiento a productos gaseosos y producción de hidrógeno, además de una menor formación de depósitos de coque. Los mejores resultados catalíticos se obtuvieron en el reformado de hidroxiacetona y ácido acético, ya que estos compuestos son más fáciles de reformar que el fenol y furfural.

Por tanto, se puede concluir que el catalizador Ni-Cr/SBA-15 es viable, ya que da lugar a un aumento de la estabilidad del catalizador y reduce considerablemente la formación de coque en el reformado con vapor de los diferentes compuestos oxigenados, debido a la formación de cristales más pequeño, lo que da lugar a una mayor dispersión y por tanto una mayor interacción metal-soporte.

A partir de los resultados y conclusiones obtenidos en la presente investigación se proponen las siguientes recomendaciones:

- Realizar un estudio cinético de la reacción de reformado de compuestos oxigenados con vapor.
- Utilizar directamente la fracción acuosa de de bioaceite procedente de la pirólisis de biomasa como alimentación al reactor donde se llevan a cabo los ensayos de reformado.
- Ampliar el estudio de los procesos reformado con vapor a otras materias primas derivadas de la biomasa y de uso no alimentario, como el bioaceite procedente de la pirólisis de microalgas.
- Ampliar el estudio de preparación de catalizadores bimetálicos empleando diferentes técnicas para la incorporación de las fases metálica o modificando las variables de síntesis del soporte.

**CONCLUSIONES Y RECOMENDACIONES**

- Realizar estudios de desactivación, regeneración y reutilización de los catalizadores utilizados en la presente investigación.
- Evaluación del coste energético y medioambiental de los procesos de reformado con vapor de compuestos oxigenados desarrollados experimentalmente en esta Tesis Doctoral mediante la aplicación de técnicas de análisis de ciclo de vida y balances de energía/exergía.



# CAPÍTULO 7

# **BIBLIOGRAFÍA**



- (1) Naidja, A.; Krishna, C.; Butcher, T.; Mahajan, D. Cool flame partial oxidation and its role in combustion and reforming of fuels for fuel cell systems. *Progress in Energy and Combustion Science* **2003**, *29*, 155-191.
- (2) Rostrup-Nielsen, T. Manufacture of hydrogen. *Catalysis Today* **2005**, *106*, 293-296.
- (3) VTT: *Energy use. Visions and technology opportunities in Finland*: Helsinki (Finland), 2007.
- (4) Agencia Internacional de la Energía. **2014**.
- (5) Abbas, H. F.; Daud, W. W. Hydrogen production by methane decomposition: a review. *International Journal of Hydrogen Energy* **2010**, *35*, 1160-1190.
- (6) Tolga Balta, M.; Dincer, I.; Hepbasli, A. Thermodynamic assessment of geothermal energy use in hydrogen production. *International Journal of Hydrogen Energy* **2009**, *34*, 2925-2939.
- (7) Hijikata, T. Research and development of international clean energy network using hydrogen energy (WE-NET). *International Journal of Hydrogen Energy* **2002**, *27*, 115-129.
- (8) Momirlan, M.; Veziroglu, T. N. The properties of hydrogen as fuel tomorrow in sustainable energy system for a cleaner planet. *International journal of hydrogen energy* **2005**, *30*, 795-802.
- (9) Lutz, A. E.; Bradshaw, R. W.; Keller, J. O.; Witmer, D. E. Thermodynamic analysis of hydrogen production by steam reforming. *International Journal of Hydrogen Energy* **2003**, *28*, 159-167.
- (10) Rostrup-Nielsen, J. R.; Christensen, T. S.; Dybkjaer, I. Steam reforming of liquid hydrocarbons. *Studies in Surface Science and Catalysis* **1998**, *113*, 81-95.
- (11) Botas, J.; Calles, J.; Dufour, J.; San Miguel, G. La economía del hidrógeno—Una visión global sobre la revolución energética del siglo XXI.
- (12) Haryanto, A.; Fernando, S.; Murali, N.; Adhikari, S. Current Status of Hydrogen Production Techniques by Steam Reforming of Ethanol: A Review. *Energy & Fuels* **2005**, *19*, 2098-2106.
- (13) Baykara, S. Z. Hydrogen as fuel: a critical technology? *International journal of hydrogen energy* **2005**, *30*, 545-553.
- (14) Pant, K.; Gupta, R. B. Fundamentals and use of hydrogen as a fuel. *Hydrogen fuel: production, transport, and storage* **2009**, 3-32.
- (15) Owen, K.; Coley, T. Automotive fuels reference book. **1995**.

## CAPÍTULO 7:

### BIBLIOGRAFÍA

- (16) Fields, S. Making the best of biomass: hydrogen for fuel cells. *Environmental health perspectives* **2003**, *111*, A38.
- (17) Hurtado, A. A.; Linares, J. I. Nuevos desarrollos en automoción y transporte (I/IV). *Anales de mecánica y electricidad* **2003**, *80*, 60-63.
- (18) Krumpelt, M.; Kumar, R.; Myles, K. M. Fundamentals of fuel cell system in integration. *Journal of power sources* **1994**, *49*, 37-51.
- (19) Energy, H. Fuel Cells—A vision of our future. *Summary Report, High Level Group for Hydrogen and Fuel Cells* **2003**.
- (20) Dicks, A. Advances in catalysts for internal reforming in high temperature fuel cells. *Journal of power Sources* **1998**, *71*, 111-122.
- (21) Dicks, A. L. Hydrogen generation from natural gas for the fuel cell systems of tomorrow. *Journal of power sources* **1996**, *61*, 113-124.
- (22) Rostrup-Nielsen, J. R.: Catalytic steam reforming. In *Catalysis*; Springer, 1984; pp 1-117.
- (23) Armor, J. N. The multiple roles for catalysis in the production of H<sub>2</sub>. *Applied Catalysis A: General* **1999**, *176*, 159-176.
- (24) Pen, M.; Gomez, J.; Fierro, J. G. a. New catalytic routes for syngas and hydrogen production. *Applied Catalysis A: General* **1996**, *144*, 7-57.
- (25) Laborde, M. A.; Abello, M.; Aguirre, P.; Amadeo, N.; Bussi, J.; Corti, H.; Suarez, E. G.; Ortiz, M. G.; Kajarov, V.; Rodrigues, A.: *Producción y purificación de hidrógeno a partir de bioetanol y su aplicación en pilas de combustible*; CYTED Ciencia y Tecnología para el Desarrollo, 2006.
- (26) Rostrup-Nielsen, J. R. Production of synthesis gas. *Catalysis today* **1993**, *18*, 305-324.
- (27) Christensen, T. S. Adiabatic prereforming of hydrocarbons—an important step in syngas production. *Applied Catalysis A: General* **1996**, *138*, 285-309.
- (28) Larminie, J.; Dicks, A.; McDonald, M. S.: *Fuel cell systems explained*; J. Wiley Chichester, UK, 2003; Vol. 2.
- (29) Giunta, P.; Mosquera, C.; Laborde, M. Integración energética de un ciclo de producción y purificación de hidrógeno a partir de etanol para una celda de combustible tipo PEM. *Facultad de Ingeniería UBA, Laboratorio de procesos catalíticos*.
- (30) Rostrup-Nielsen, J. R.; Rostrup-Nielsen, T. Large-scale hydrogen production. *Cattech* **2002**, *6*, 150-159.



**CAPÍTULO 7:**  
**BIBLIOGRAFÍA**

- (31) Ewan, B.; Allen, R. A figure of merit assessment of the routes to hydrogen. *International Journal of Hydrogen Energy* **2005**, *30*, 809-819.
- (32) Brown, L. F. A comparative study of fuels for on-board hydrogen production for fuel-cell-powered automobiles. *International Journal of Hydrogen Energy* **2001**, *26*, 381-397.
- (33) Millán, G. G. Biorrefinerías, sistemas integrados para el futuro.
- (34) Holladay, J. D.; Hu, J.; King, D. L.; Wang, Y. An overview of hydrogen production technologies. *Catalysis Today* **2009**, *139*, 244-260.
- (35) Ahmed, S.; Krumpelt, M. Hydrogen from hydrocarbon fuels for fuel cells. *International journal of hydrogen energy* **2001**, *26*, 291-301.
- (36) Wang, H.; Wang, X.; Li, M.; Li, S.; Wang, S.; Ma, X. Thermodynamic analysis of hydrogen production from glycerol autothermal reforming. *International Journal of Hydrogen Energy* **2009**, *34*, 5683-5690.
- (37) Prins, M. J.; Ptasinski, K. J.; Janssen, F. J. From coal to biomass gasification: comparison of thermodynamic efficiency. *Energy* **2007**, *32*, 1248-1259.
- (38) Aitani, A. M. Processes to enhance refinery-hydrogen production. *International journal of hydrogen energy* **1996**, *21*, 267-271.
- (39) Gil, J. M. El futuro de los biocombustibles: Biorrefinerías integradas. *Campues Universitario de Palencia* **2009**.
- (40) Naik, S. N.; Goud, V. V.; Rout, P. K.; Dalai, A. K. Production of first and second generation biofuels: a comprehensive review. *Renewable and Sustainable Energy Reviews* **2010**, *14*, 578-597.
- (41) Ma, F.; Hanna, M. A. Biodiesel production: a review. *Bioresource technology* **1999**, *70*, 1-15.
- (42) Achten, W. M.; Mathijs, E.; Verchot, L.; Singh, V. P.; Aerts, R.; Muys, B. Jatropha biodiesel fueling sustainability? *Biofuels, bioproducts and biorefining* **2007**, *1*, 283-291.
- (43) Van Eijck, J.; Romijn, H. Prospects for Jatropha biofuels in Tanzania: an analysis with strategic niche management. *Energy Policy* **2008**, *36*, 311-325.
- (44) Greenwell, H.; Laurens, L.; Shields, R.; Lovitt, R.; Flynn, K. Placing microalgae on the biofuels priority list: a review of the technological challenges. *Journal of the Royal Society Interface* **2009**.
- (45) Smith, V. H.; Sturm, B. S.; Billings, S. A. The ecology of algal biodiesel production. *Trends in ecology & evolution* **2010**, *25*, 301-309.

## CAPÍTULO 7:

### BIBLIOGRAFÍA

- (46) Chisti, Y. Biodiesel from microalgae. *Biotechnology advances* **2007**, *25*, 294-306.
- (47) Corma, A.; Iborra, S.; Velty, A. Chemical routes for the transformation of biomass into chemicals. *Chemical reviews* **2007**, *107*, 2411-2502.
- (48) Mansfield, B. K.; Alton, A. J.; Andrews, S. H.; Bownas, J. L.; Casey, D.; Martin, S. A.; Mills, M.; Nylander, K.; Wyrick, J. M. *Breaking the biological barriers to cellulosic ethanol: a joint research agenda* 2006.
- (49) Olsson, L.; Hahn-Hägerdal, B. Fermentation of lignocellulosic hydrolysates for ethanol production. *Enzyme and Microbial technology* **1996**, *18*, 312-331.
- (50) Fukuda, H.; Kondo, A.; Noda, H. Biodiesel fuel production by transesterification of oils. *Journal of bioscience and bioengineering* **2001**, *92*, 405-416.
- (51) Bridgwater, A. The technical and economic feasibility of biomass gasification for power generation. *Fuel* **1995**, *74*, 631-653.
- (52) Li, L.; Coppola, E.; Rine, J.; Miller, J. L.; Walker, D. Catalytic hydrothermal conversion of triglycerides to non-ester biofuels. *Energy & Fuels* **2010**, *24*, 1305-1315.
- (53) Caldecott, B.; Tooze, S. Green skies thinking: promoting the development and commercialisation of sustainable bio-jet fuels. *Policy Exchange, London, UK* **2009**.
- (54) Van der Drift, A. Status of biomass gasification. *ERA-NET Bioenergy Joint call gasification Conference* **2008**.
- (55) Vizcaíno, A.; Carrero, A.; Calles, J. Hydrogen production by ethanol steam reforming over Cu–Ni supported catalysts. *International Journal of Hydrogen Energy* **2007**, *32*, 1450-1461.
- (56) Pimentel, D.; Patzek, T. W. Ethanol production using corn, switchgrass, and wood; biodiesel production using soybean and sunflower. *Natural resources research* **2005**, *14*, 65-76.
- (57) Ferreira-Aparicio, P.; Benito, M.; Sanz, J. New trends in reforming technologies: from hydrogen industrial plants to multifuel microreformers. *Catalysis Reviews* **2005**, *47*, 491-588.
- (58) Chauhan, S. K.; Gangopadhyay, S.; Singh, N. Environmental aspects of biofuels in road transportation. *Environmental Chemistry Letters* **2009**, *7*, 289-299.
- (59) Moser, B. R. Biodiesel production, properties, and feedstocks. *In Vitro Cellular & Developmental Biology - Plant* **2009**, *45*, 229-266.

**CAPÍTULO 7:**  
**BIBLIOGRAFÍA**

- (60) Basha, S. A.; Gopal, K. R.; Jebaraj, S. A review on biodiesel production, combustion, emissions and performance. *Renewable and Sustainable Energy Reviews* **2009**, *13*, 1628-1634.
- (61) Anitha, M.; Kamarudin, S. K.; Kofli, N. T. The potential of glycerol as a value-added commodity. *Chemical Engineering Journal* **2016**, *295*, 119-130.
- (62) Bridgwater, A. V. Upgrading biomass fast pyrolysis liquids. *Environmental Progress & Sustainable Energy* **2012**, *31*, 261-268.
- (63) Bridgwater, A. V.; Cottam, M. L. Opportunities for biomass pyrolysis liquids production and upgrading. *Energy & Fuels* **1992**, *6*, 113-120.
- (64) Czernik, S.; Evans, R.; French, R. Hydrogen from biomass-production by steam reforming of biomass pyrolysis oil. *Catalysis Today* **2007**, *129*, 265-268.
- (65) Tock, L.; Gassner, M.; Maréchal, F. Thermochemical production of liquid fuels from biomass: Thermo-economic modeling, process design and process integration analysis. *Biomass and Bioenergy* **2010**, *34*, 1838-1854.
- (66) Czernik, S.; Bridgwater, A. Overview of applications of biomass fast pyrolysis oil. *Energy & Fuels* **2004**, *18*, 590-598.
- (67) Vispute, T. P.; Huber, G. W. Production of hydrogen, alkanes and polyols by aqueous phase processing of wood-derived pyrolysis oils. *Green Chemistry* **2009**, *11*, 1433-1445.
- (68) Chen, D.; He, L. Towards an Efficient Hydrogen Production from Biomass: A Review of Processes and Materials. *ChemCatChem* **2011**, *3*, 490-511.
- (69) Chen, Y.; Xu, H.; Jin, X.; Xiong, G. Integration of gasoline prereforming into autothermal reforming for hydrogen production. *Catalysis today* **2006**, *116*, 334-340.
- (70) Biniwale, R. B.; Mizuno, A.; Ichikawa, M. Hydrogen production by reforming of iso-octane using spray-pulsed injection and effect of non-thermal plasma. *Applied Catalysis A: General* **2004**, *276*, 169-177.
- (71) Vizcaíno Madrudejos, A. J. Producción de hidrógeno por reformado de etanol con vapor empleando catalizadores de Cu-Ni soportados. Universidad Rey Juan Carlos, 2007.
- (72) Van Hook, J. P. Methane-steam reforming. *Catalysis Reviews—Science and Engineering* **1980**, *21*, 1-51.
- (73) Callaghan, C. A. Kinetics and catalysis of the water-gas-shift reaction: A microkinetic and graph theoretic approach. Naval Undersea Warfare Center, 2006.

## CAPÍTULO 7:

### BIBLIOGRAFÍA

- (74) Sperle, T.; Chen, D.; Lødeng, R.; Holmen, A. Pre-reforming of natural gas on a Ni catalyst: criteria for carbon free operation. *Applied Catalysis A: General* **2005**, *282*, 195-204.
- (75) Chesnokov, V.; Zaikovskii, V.; Buyanov, R.; Molchanov, V.; Plyasova, L. Morphology of carbon from methane on nickel-containing catalysts. *Catalysis today* **1995**, *24*, 265-267.
- (76) Auprêtre, F.; Descorme, C.; Duprez, D. Bio-ethanol catalytic steam reforming over supported metal catalysts. *Catalysis Communications* **2002**, *3*, 263-267.
- (77) Rioche, C.; Kulkarni, S.; Meunier, F. C.; Breen, J. P.; Burch, R. Steam reforming of model compounds and fast pyrolysis bio-oil on supported noble metal catalysts. *Applied Catalysis B: Environmental* **2005**, *61*, 130-139.
- (78) Hirai, T.; Ikenaga, N.-o.; Miyake, T.; Suzuki, T. Production of hydrogen by steam reforming of glycerin on ruthenium catalyst. *Energy & Fuels* **2005**, *19*, 1761-1762.
- (79) Dubey, V. R.; Vaidya, P. D. Kinetics of steam reforming of acetol over a Pt/C catalyst. *Chemical Engineering Journal* **2012**, *180*, 263-269.
- (80) Cavallaro, S.; Chiodo, V.; Vita, A.; Freni, S. Hydrogen production by auto-thermal reforming of ethanol on Rh/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> catalyst. *Journal of Power Sources* **2003**, *123*, 10-16.
- (81) Zeppieri, M.; Villa, P.; Verdone, N.; Scarsella, M.; De Filippis, P. Kinetic of methane steam reforming reaction over nickel-and rhodium-based catalysts. *Applied Catalysis A: General* **2010**, *387*, 147-154.
- (82) Buffoni, I. N.; Pompeo, F.; Santori, G. F.; Nichio, N. N. Nickel catalysts applied in steam reforming of glycerol for hydrogen production. *Catalysis Communications* **2009**, *10*, 1656-1660.
- (83) Comas, J.; Mariño, F.; Laborde, M.; Amadeo, N. Bio-ethanol steam reforming on Ni/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> catalyst. *Chemical Engineering Journal* **2004**, *98*, 61-68.
- (84) Adhikari, S.; Fernando, S. D.; To, S. F.; Bricka, R. M.; Steele, P. H.; Haryanto, A. Conversion of glycerol to hydrogen via a steam reforming process over nickel catalysts. *Energy & Fuels* **2008**, *22*, 1220-1226.
- (85) Wang, S.; Cai, Q.; Zhang, F.; Li, X.; Zhang, L.; Luo, Z. Hydrogen production via catalytic reforming of the bio-oil model compounds: Acetic acid, phenol and hydroxyacetone. *International Journal of Hydrogen Energy* **2014**, *39*, 18675-18687.

- (86) Trane-Restrup, R.; Jensen, A. D. Steam reforming of cyclic model compounds of bio-oil over Ni-based catalysts: Product distribution and carbon formation. *Applied Catalysis B: Environmental* **2015**, *165*, 117-127.
- (87) Llorca, J.; Homs, N.; Sales, J.; de la Piscina, P. R. r. Efficient production of hydrogen over supported cobalt catalysts from ethanol steam reforming. *Journal of Catalysis* **2002**, *209*, 306-317.
- (88) Llorca, J.; Dalmon, J.-A.; de la Piscina, P. R.; Homs, N. In situ magnetic characterisation of supported cobalt catalysts under steam-reforming of ethanol. *Applied Catalysis A: General* **2003**, *243*, 261-269.
- (89) Llorca, J.; de la Piscina, P. R. r.; Dalmon, J.-A.; Sales, J.; Homs, N. s. CO-free hydrogen from steam-reforming of bioethanol over ZnO-supported cobalt catalysts: Effect of the metallic precursor. *Applied Catalysis B: Environmental* **2003**, *43*, 355-369.
- (90) Haga, F.; Nakajima, T.; Miya, H.; Mishima, S. Catalytic properties of supported cobalt catalysts for steam reforming of ethanol. *Catalysis Letters* **1997**, *48*, 223-227.
- (91) Tsoncheva, T.; Ivanova, L.; Minchev, C.; Fröba, M. Cobalt-modified mesoporous MgO, ZrO<sub>2</sub>, and CeO<sub>2</sub> oxides as catalysts for methanol decomposition. *Journal of colloid and interface science* **2009**, *333*, 277-284.
- (92) Lanzafame, P.; Perathoner, S.; Centi, G.; Frusteri, F. Synthesis and characterization of Co-containing SBA-15 catalysts. *Journal of Porous Materials* **2007**, *14*, 305-313.
- (93) Espinal, R.; Taboada, E.; Molins, E.; Chimentao, R. J.; Medina, F.; Llorca, J. Cobalt hydroxalates as catalysts for bioethanol steam reforming. The promoting effect of potassium on catalyst activity and long-term stability. *Applied Catalysis B: Environmental* **2012**, *127*, 59-67.
- (94) Zhang, B.; Tang, X.; Li, Y.; Xu, Y.; Shen, W. Hydrogen production from steam reforming of ethanol and glycerol over ceria-supported metal catalysts. *International Journal of Hydrogen Energy* **2007**, *32*, 2367-2373.
- (95) Banach, B.; Machocki, A.; Rybak, P.; Denis, A.; Grzegorzczak, W.; Gac, W. Selective production of hydrogen by steam reforming of bio-ethanol. *Catalysis today* **2011**, *176*, 28-35.
- (96) Cavallaro, S.; Mondello, N.; Freni, S. Hydrogen produced from ethanol for internal reforming molten carbonate fuel cell. *Journal of Power Sources* **2001**, *102*, 198-204.

## CAPÍTULO 7:

### BIBLIOGRAFÍA

- (97) Batista, M. S.; Santos, R. K.; Assaf, E. M.; Assaf, J. M.; Ticianelli, E. A. High efficiency steam reforming of ethanol by cobalt-based catalysts. *Journal of Power Sources* **2004**, *134*, 27-32.
- (98) Adhikari, S.; Fernando, S.; Haryanto, A. Production of hydrogen by steam reforming of glycerin over alumina-supported metal catalysts. *Catalysis Today* **2007**, *129*, 355-364.
- (99) Martono, E.; Vohs, J. M. Support effects in cobalt-based ethanol steam reforming catalysts: Reaction of ethanol on Co/CeO<sub>2</sub>/YSZ (100) model catalysts. *Journal of catalysis* **2012**, *291*, 79-86.
- (100) Cheng, C. K.; Foo, S. Y.; Adesina, A. A. H<sub>2</sub>-rich synthesis gas production over Co/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> catalyst via glycerol steam reforming. *Catalysis Communications* **2010**, *12*, 292-298.
- (101) Hu, X.; Lu, G. Acetic acid steam reforming to hydrogen over Co-Ce/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> and Co-La/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> catalysts—The promotion effect of Ce and La addition. *Catalysis Communications* **2010**, *12*, 50-53.
- (102) Xing, R.; Dagle, V. L.; Flake, M.; Kovarik, L.; Albrecht, K. O.; Deshmane, C.; Dagle, R. A. Steam reforming of fast pyrolysis-derived aqueous phase oxygenates over Co, Ni, and Rh metals supported on MgAl<sub>2</sub>O<sub>4</sub>. *Catalysis Today* **2016**, *269*, 166-174.
- (103) Andonova, S.; De Ávila, C.; Arishtirova, K.; Bueno, J.; Damyanova, S. Structure and redox properties of Co promoted Ni/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> catalysts for oxidative steam reforming of ethanol. *Applied Catalysis B: Environmental* **2011**, *105*, 346-360.
- (104) Li, S.; Lu, Y.; Guo, L.; Zhang, X. Hydrogen production by biomass gasification in supercritical water with bimetallic Ni-M/γAl<sub>2</sub>O<sub>3</sub> catalysts (M= Cu, Co and Sn). *international journal of hydrogen energy* **2011**, *36*, 14391-14400.
- (105) Sedor, K. E.; Hossain, M. M.; de Lasa, H. I. Reactivity and stability of Ni/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> oxygen carrier for chemical-looping combustion (CLC). *Chemical Engineering Science* **2008**, *63*, 2994-3007.
- (106) Ishihara, T.; Eguchi, K.; Arai, H. Hydrogenation of carbon monoxide over SiO<sub>2</sub>-supported Fe-Co, Co-Ni and Ni-Fe bimetallic catalysts. *Applied catalysis* **1987**, *30*, 225-238.
- (107) Shen, J.-H.; Chen, Y.-W. Catalytic properties of bimetallic NiCoB nanoalloy catalysts for hydrogenation of p-chloronitrobenzene. *Journal of Molecular Catalysis A: Chemical* **2007**, *273*, 265-276.
- (108) Pant, K. K.; Mohanty, P.; Agarwal, S.; Dalai, A. K. Steam reforming of acetic acid for hydrogen production over bifunctional Ni-Co catalysts. *Catalysis today* **2013**, *207*, 36-43.

- (109) Zhang, Y.; Li, W.; Zhang, S.; Xu, Q.; Yan, Y. Steam Reforming of Bio-Oil for Hydrogen Production: Effect of Ni-Co Bimetallic Catalysts. *Chemical Engineering & Technology* **2012**, *35*, 302-308.
- (110) Djinović, P.; Črnivec, I. G. O.; Erjavec, B.; Pintar, A. Influence of active metal loading and oxygen mobility on coke-free dry reforming of Ni-Co bimetallic catalysts. *Applied Catalysis B: Environmental* **2012**, *125*, 259-270.
- (111) Zhao, M.; Church, T. L.; Harris, A. T. SBA-15 supported Ni-Co bimetallic catalysts for enhanced hydrogen production during cellulose decomposition. *Applied Catalysis B: Environmental* **2011**, *101*, 522-530.
- (112) Fierro, V.; Akdim, O.; Provendier, H.; Mirodatos, C. Ethanol oxidative steam reforming over Ni-based catalysts. *Journal of Power Sources* **2005**, *145*, 659-666.
- (113) Remón, J.; Medrano, J.; Bimbela, F.; García, L.; Arauzo, J. Ni/Al-Mg-O solids modified with Co or Cu for the catalytic steam reforming of bio-oil. *Applied Catalysis B: Environmental* **2013**, *132*, 433-444.
- (114) Gray, K. A.; Zhao, L.; Emptage, M. Bioethanol. *Current opinion in chemical biology* **2006**, *10*, 141-146.
- (115) Kapdan, I. K.; Kargi, F. Bio-hydrogen production from waste materials. *Enzyme and microbial technology* **2006**, *38*, 569-582.
- (116) Garcia, L. a.; French, R.; Czernik, S.; Chornet, E. Catalytic steam reforming of bio-oils for the production of hydrogen: effects of catalyst composition. *Applied Catalysis A: General* **2000**, *201*, 225-239.
- (117) Baker, R. T.; Metcalfe, I. S. Study of the activity and deactivation of Ni-YSZ cermet in dry CH<sub>4</sub> using temperature-programmed techniques. *Industrial & engineering chemistry research* **1995**, *34*, 1558-1565.
- (118) Yang, G.; Yu, H.; Huang, X.; Peng, F.; Wang, H. Effect of calcium dopant on catalysis of Ir/La<sub>2</sub>O<sub>3</sub> for hydrogen production by oxidative steam reforming of glycerol. *Applied Catalysis B: Environmental* **2012**, *127*, 89-98.
- (119) Biswas, P.; Kunzru, D. Steam reforming of ethanol on Ni-CeO<sub>2</sub>-ZrO<sub>2</sub> catalysts: Effect of doping with copper, cobalt and calcium. *Catalysis Letters* **2007**, *118*, 36-49.
- (120) Calles, J.; Carrero, A.; Vizcaíno, A.; Garcia-Moreno, L. Hydrogen production by glycerol steam reforming over SBA-15-supported nickel catalysts: Effect of alkaline earth promoters on activity and stability. *Catalysis Today* **2014**, *227*, 198-206.
- (121) Vizcaíno, A.; Carrero, A.; Calles, J. Ethanol steam reforming on Mg- and Ca-modified Cu-Ni/SBA-15 catalysts. *Catalysis Today* **2009**, *146*, 63-70.

## CAPÍTULO 7:

### BIBLIOGRAFÍA

- (122) Carrero, A.; Calles, J.; Vizcaino, A. Effect of Mg and Ca addition on coke deposition over Cu–Ni/SiO<sub>2</sub> catalysts for ethanol steam reforming. *Chemical Engineering Journal* **2010**, *163*, 395-402.
- (123) Irusta, S.; Múnera, J.; Carrara, C.; Lombardo, E.; Cornaglia, L. A stable, novel catalyst improves hydrogen production in a membrane reactor. *Applied Catalysis A: General* **2005**, *287*, 147-158.
- (124) El Doukkali, M.; Iriondo, A.; Arias, P.; Cambra, J.; Gandarias, I.; Barrio, V. Bioethanol/glycerol mixture steam reforming over Pt and PtNi supported on lanthana or ceria doped alumina catalysts. *international journal of hydrogen energy* **2012**, *37*, 8298-8309.
- (125) Araque, M.; Martínez T, L. M.; Vargas, J. C.; Centeno, M. A.; Roger, A. C. Effect of the active metals on the selective H<sub>2</sub> production in glycerol steam reforming. *Applied Catalysis B: Environmental* **2012**, *125*, 556-566.
- (126) Nichele, V.; Signoretto, M.; Menegazzo, F.; Gallo, A.; Dal Santo, V.; Cruciani, G.; Cerrato, G. Glycerol steam reforming for hydrogen production: Design of Ni supported catalysts. *Applied Catalysis B: Environmental* **2012**, *111*, 225-232.
- (127) Iriondo, A.; Cambra, J.; Güemez, M.; Barrio, V.; Requies, J.; Sánchez-Sánchez, M.; Navarro, R. Effect of ZrO<sub>2</sub> addition on Ni/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> catalyst to produce H<sub>2</sub> from glycerol. *international journal of hydrogen energy* **2012**, *37*, 7084-7093.
- (128) Seo, J. G.; Youn, M. H.; Song, I. K. Effect of SiO<sub>2</sub>-ZrO<sub>2</sub> supports prepared by a grafting method on hydrogen production by steam reforming of liquefied natural gas over Ni/SiO<sub>2</sub>-ZrO<sub>2</sub> catalysts. *Journal of Power Sources* **2007**, *168*, 251-257.
- (129) Takahashi, R.; Sato, S.; Sodesawa, T.; Yoshida, M.; Tomiyama, S. Addition of zirconia in Ni/SiO<sub>2</sub> catalyst for improvement of steam resistance. *Applied Catalysis A: General* **2004**, *273*, 211-215.
- (130) Roh, H.-S.; Potdar, H.; Jun, K.-W. Carbon dioxide reforming of methane over co-precipitated Ni–CeO<sub>2</sub>, Ni–ZrO<sub>2</sub> and Ni–Ce–ZrO<sub>2</sub> catalysts. *Catalysis Today* **2004**, *93*, 39-44.
- (131) Dave, C. D.; Pant, K. K. Renewable hydrogen generation by steam reforming of glycerol over zirconia promoted ceria supported catalyst. *Renewable Energy* **2011**, *36*, 3195-3202.
- (132) Güell, B. M.; Babich, I.; Nichols, K.; Gardeniers, J.; Lefferts, L.; Seshan, K. Design of a stable steam reforming catalyst—a promising route to sustainable hydrogen from biomass oxygenates. *Applied Catalysis B: Environmental* **2009**, *90*, 38-44.



- (133) Adhikari, S.; Fernando, S. D.; Haryanto, A. Hydrogen production from glycerol: An update. *Energy Conversion and Management* **2009**, *50*, 2600-2604.
- (134) Llorca, J.; Piscina, P. R. d. I.; Sales, J.; Homs, N. Direct production of hydrogen from ethanolic aqueous solutions over oxide catalysts. *Chemical Communications* **2001**, 641-642.
- (135) Fatsikostas, A. N.; Verykios, X. E. Reaction network of steam reforming of ethanol over Ni-based catalysts. *Journal of Catalysis* **2004**, *225*, 439-452.
- (136) Wakatsuki, T.; Morita, Y.; Okado, H.; Inaba, K.; Hirayama, H.; Shimura, M.; Kawazuishi, K.; Iwamoto, O.; Suzuki, T. Development of a high efficiency GTL process based on CO<sub>2</sub>/steam reforming of natural gas and slurry phase FT synthesis. *Studies in Surface Science and Catalysis* **2001**, *136*, 117-122.
- (137) Trimm, D. L. Coke formation and minimisation during steam reforming reactions. *Catalysis Today* **1997**, *37*, 233-238.
- (138) Klimova, T.; Calderón, M.; Ramírez, J. Ni and Mo interaction with Al-containing MCM-41 support and its effect on the catalytic behavior in DBT hydrodesulfurization. *Applied Catalysis A: General* **2003**, *240*, 29-40.
- (139) Seo, J. G.; Youn, M. H.; Lee, H.-I.; Kim, J. J.; Yang, E.; Chung, J. S.; Kim, P.; Song, I. K. Hydrogen production by steam reforming of liquefied natural gas (LNG) over mesoporous nickel–alumina xerogel catalysts: effect of nickel content. *Chemical Engineering Journal* **2008**, *141*, 298-304.
- (140) Carrero, A.; Calles, J.; Vizcaíno, A. Hydrogen production by ethanol steam reforming over Cu-Ni/SBA-15 supported catalysts prepared by direct synthesis and impregnation. *Applied Catalysis A: General* **2007**, *327*, 82-94.
- (141) Prieto, G.; Zečević, J.; Friedrich, H.; de Jong, K. P.; de Jongh, P. E. Towards stable catalysts by controlling collective properties of supported metal nanoparticles. *Nat Mater* **2013**, *12*, 34-39.
- (142) Zhang, S.; Muratsugu, S.; Ishiguro, N.; Tada, M. Ceria-doped Ni/SBA-16 catalysts for dry reforming of methane. *ACS Catalysis* **2013**, *3*, 1855-1864.
- (143) He, S.; He, S.; Zhang, L.; Li, X.; Wang, J.; He, D.; Lu, J.; Luo, Y. Hydrogen production by ethanol steam reforming over Ni/SBA-15 mesoporous catalysts: Effect of Au addition. *Catalysis Today* **2015**, *258*, 162-168.
- (144) Zhao, D.; Feng, J.; Huo, Q.; Melosh, N.; Fredrickson, G. H.; Chmelka, B. F.; Stucky, G. D. Triblock copolymer syntheses of mesoporous silica with periodic 50 to 300 angstrom pores. *Science (New York, N.Y.)* **1998**, *279*, 548-552.
- (145) Zhao, D.; Huo, Q.; Feng, J.; Chmelka, B. F.; Stucky, G. D. Nonionic triblock and star diblock copolymer and oligomeric surfactant syntheses of highly

## CAPÍTULO 7:

### BIBLIOGRAFÍA

ordered, hydrothermally stable, mesoporous silica structures. *Journal of the American Chemical Society* **1998**, *120*, 6024-6036.

(146) Fonseca, A.; Assaf, E. M. Production of the hydrogen by methane steam reforming over nickel catalysts prepared from hydrotalcite precursors. *Journal of Power Sources* **2005**, *142*, 154-159.

(147) Ross, J. R. H. Natural gas reforming and CO<sub>2</sub> mitigation. *Catalysis Today* **2005**, *100*, 151-158.

(148) Urasaki, K.; Sekine, Y.; Kawabe, S.; Kikuchi, E.; Matsukata, M. Catalytic activities and coking resistance of Ni/perovskites in steam reforming of methane. *Applied Catalysis A: General* **2005**, *286*, 23-29.

(149) Song, C.; Pan, W. Tri-reforming of methane: a novel concept for catalytic production of industrially useful synthesis gas with desired H<sub>2</sub>/CO ratios. *Catalysis Today* **2004**, *98*, 463-484.

(150) Choudhary, V. R.; Banerjee, S.; Rajput, A. M. Hydrogen from step-wise steam reforming of methane over Ni/ZrO<sub>2</sub>: factors affecting catalytic methane decomposition and gasification by steam of carbon formed on the catalyst. *Applied Catalysis A: General* **2002**, *234*, 259-270.

(151) Kusakabe, K.; Sotowa, K.-I.; Eda, T.; Iwamoto, Y. Methane steam reforming over Ce-ZrO<sub>2</sub>-supported noble metal catalysts at low temperature. *Fuel Processing Technology* **2004**, *86*, 319-326.

(152) Borowiecki, T. Nickel catalysts for steam reforming of hydrocarbons; size of crystallites and resistance to coking. *Applied Catalysis* **1982**, *4*, 223-231.

(153) Borowiecki, T. Nickel catalysts for steam reforming of hydrocarbons: Direct and indirect factors affecting the coking rate. *Applied Catalysis* **1987**, *31*, 207-220.

(154) Aisawa, S.; Ohnuma, Y.; Hirose, K.; Takahashi, S.; Hirahara, H.; Narita, E. Intercalation of nucleotides into layered double hydroxides by ion-exchange reaction. *Applied Clay Science* **2005**, *28*, 137-145.

(155) Fornasari, G.; Glöckler, R.; Livi, M.; Vaccari, A. Role of the Mg/Al atomic ratio in hydrotalcite-based catalysts for NO<sub>x</sub> storage/reduction. *Applied Clay Science* **2005**, *29*, 258-266.

(156) Kannan, S.; Dubey, A.; Knozinger, H. Synthesis and characterization of CuMgAl ternary hydrotalcites as catalysts for the hydroxylation of phenol. *Journal of Catalysis* **2005**, *231*, 381-392.

(157) Fornasari, G.; Gazzano, M.; Matteuzzi, D.; Trifirò, F.; Vaccari, A. Structure and reactivity of high-surface-area Ni/Mg/Al mixed oxides. *Applied Clay Science* **1995**, *10*, 69-82.

- (158) Brunauer, S.; Emmett, P. H.; Teller, E. Adsorption of Gases in Multimolecular Layers. *Journal of the American Chemical Society* **1938**, *60*, 309-319.
- (159) Barrett, E. P.; Joyner, L. G.; Halenda, P. P. The Determination of Pore Volume and Area Distributions in Porous Substances. I. Computations from Nitrogen Isotherms. *Journal of the American Chemical Society* **1951**, *73*, 373-380.
- (160) Chiou, J. Y.; Wang, W.-Y.; Yang, S.-Y.; Lai, C.-L.; Huang, H.-H.; Wang, C.-B. Ethanol steam reforming to produce hydrogen over Co/ZnO and PtCo/ZnO catalysts. *Catalysis letters* **2013**, *143*, 501-507.
- (161) Haddad, G. J.; Chen, B.; Goodwin Jr, J. G. Effect of La<sup>3+</sup> Promotion of Co/SiO<sub>2</sub> on CO Hydrogenation. *Journal of Catalysis* **1996**, *161*, 274-281.
- (162) Natesakhawat, S.; Oktar, O.; Ozkan, U. S. Effect of lanthanide promotion on catalytic performance of sol-gel Ni/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> catalysts in steam reforming of propane. *Journal of Molecular Catalysis A: Chemical* **2005**, *241*, 133-146.
- (163) Natesakhawat, S.; Watson, R. B.; Wang, X.; Ozkan, U. S. Deactivation characteristics of lanthanide-promoted sol-gel Ni/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> catalysts in propane steam reforming. *Journal of Catalysis* **2005**, *234*, 496-508.
- (164) Ogawa, Y.; Toba, M.; Yoshimura, Y. Effect of lanthanum promotion on the structural and catalytic properties of nickel-molybdenum/alumina catalysts. *Applied Catalysis A: General* **2003**, *246*, 213-225.
- (165) Wang, S.; Lu, G. M. Role of CeO<sub>2</sub> in Ni/CeO<sub>2</sub>-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> catalysts for carbon dioxide reforming of methane. *Applied Catalysis B: Environmental* **1998**, *19*, 267-277.
- (166) Mekhemer, G. A.; Balboul, B. A. Thermal genesis course and characterization of lanthanum oxide. *Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects* **2001**, *181*, 19-29.
- (167) Zhao, X. S.; Lu, G.; Millar, G. J. Advances in mesoporous molecular sieve MCM-41. *Industrial & Engineering Chemistry Research* **1996**, *35*, 2075-2090.
- (168) Sing, K. S. Reporting physisorption data for gas/solid systems with special reference to the determination of surface area and porosity (Recommendations 1984). *Pure and applied chemistry* **1985**, *57*, 603-619.
- (169) Calles, J. A.; Carrero, A.; Vizcaíno, A. J. Ce and La modification of mesoporous Cu-Ni/SBA-15 catalysts for hydrogen production through ethanol steam reforming. *Microporous and Mesoporous Materials* **2009**, *119*, 200-207.
- (170) Reuel, R. C.; Bartholomew, C. H. The stoichiometries of H<sub>2</sub> and CO adsorptions on cobalt: Effects of support and preparation. *Journal of Catalysis* **1984**, *85*, 63-77.

## CAPÍTULO 7:

### BIBLIOGRAFÍA

- (171) Prieto, G.; Martínez, A.; Concepción, P.; Moreno-Tost, R. Cobalt particle size effects in Fischer–Tropsch synthesis: structural and in situ spectroscopic characterisation on reverse micelle-synthesised Co/ITQ-2 model catalysts. *Journal of Catalysis* **2009**, *266*, 129-144.
- (172) González, O.; Pérez, H.; Navarro, P.; Almeida, L.; Pacheco, J.; Montes, M. Use of different mesostructured materials based on silica as cobalt supports for the Fischer–Tropsch synthesis. *Catalysis Today* **2009**, *148*, 140-147.
- (173) Martínez, A. n.; López, C.; Márquez, F.; Díaz, I. Fischer–Tropsch synthesis of hydrocarbons over mesoporous Co/SBA-15 catalysts: the influence of metal loading, cobalt precursor, and promoters. *Journal of Catalysis* **2003**, *220*, 486-499.
- (174) Vizcaíno, A.; Carrero, A.; Calles, J. Comparison of ethanol steam reforming using Co and Ni catalysts supported on SBA-15 modified by Ca and Mg. *Fuel Processing Technology* **2016**, *146*, 99-109.
- (175) Rossetti, I.; Lasso, J.; Nichele, V.; Signoretto, M.; Finocchio, E.; Ramis, G.; Di Michele, A. Silica and zirconia supported catalysts for the low-temperature ethanol steam reforming. *Applied Catalysis B: Environmental* **2014**, *150*, 257-267.
- (176) Jacobs, G.; Das, T. K.; Zhang, Y.; Li, J.; Racoillet, G.; Davis, B. H. Fischer–Tropsch synthesis: support, loading, and promoter effects on the reducibility of cobalt catalysts. *Applied Catalysis A: General* **2002**, *233*, 263-281.
- (177) Wang, N.; Yu, X.; Wang, Y.; Chu, W.; Liu, M. A comparison study on methane dry reforming with carbon dioxide over LaNiO<sub>3</sub> perovskite catalysts supported on mesoporous SBA-15, MCM-41 and silica carrier. *Catalysis Today* **2013**, *212*, 98-107.
- (178) Li, X.; Zhang, Y.; Smith, K. J. Metal–support interaction effects on the growth of filamentous carbon over Co/SiO<sub>2</sub> catalysts. *Applied Catalysis A: General* **2004**, *264*, 81-91.
- (179) Carvalho, F. L.; Asencios, Y. J.; Rego, A. M.; Assaf, E. M. Hydrogen production by steam reforming of ethanol over Co<sub>3</sub>O<sub>4</sub>/La<sub>2</sub>O<sub>3</sub>/CeO<sub>2</sub> catalysts synthesized by one-step polymerization method. *Applied Catalysis A: General* **2014**, *483*, 52-62.
- (180) Kousi, K.; Chourdakis, N.; Matralis, H.; Kontarides, D.; Papadopoulou, C.; Verykios, X. Glycerol steam reforming over modified Ni-based catalysts. *Applied Catalysis A: General* **2016**, *518*, 129-141.
- (181) Ortiz, F. G.; Campanario, F.; Aguilera, P.; Ollero, P. Hydrogen production from supercritical water reforming of glycerol over Ni/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>–SiO<sub>2</sub> catalyst. *Energy* **2015**, *84*, 634-642.

- (182) Lisboa, J. d. S.; Santos, D. C.; Passos, F. B.; Noronha, F. B. Influence of the addition of promoters to steam reforming catalysts. *Catalysis today* **2005**, *101*, 15-21.
- (183) Cheng, Z.; Wu, Q.; Li, J.; Zhu, Q. Effects of promoters and preparation procedures on reforming of methane with carbon dioxide over Ni/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> catalyst. *Catalysis Today* **1996**, *30*, 147-155.
- (184) Hou, Z.; Yokota, O.; Tanaka, T.; Yashima, T. Characterization of Ca-promoted Ni/ $\alpha$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> catalyst for CH<sub>4</sub> reforming with CO<sub>2</sub>. *Applied Catalysis A: General* **2003**, *253*, 381-387.
- (185) Rostrup-Nielsen, J.; Christiansen, L. J.: *Concepts in syngas manufacture*; World Scientific, 2011; Vol. 10.
- (186) Carrero, A.; Calles, J. A.; Vizcaíno, A. J. Effect of Mg and Ca addition on coke deposition over Cu–Ni/SiO<sub>2</sub> catalysts for ethanol steam reforming. *Chemical Engineering Journal* **2010**, *163*, 395-402.
- (187) Helveg, S.; Sehested, J.; Rostrup-Nielsen, J. R. Whisker carbon in perspective. *Catalysis Today* **2011**, *178*, 42-46.
- (188) Vizcaíno, A. J., Carrero, A., Calles, J. A.: Hydrogen Production from Bioethanol. In *Hydrogen Production: Prospects and Processes*; Damon Robert Honnery, P. M., Ed.; Energy Science, Engineering and Technology; Nova Science Publisher Inc.: New York, 2012; pp 247-294.
- (189) Trane, R.; Dahl, S.; Skjøth-Rasmussen, M.; Jensen, A. Catalytic steam reforming of bio-oil. *International journal of hydrogen energy* **2012**, *37*, 6447-6472.
- (190) Warren, B. E.; Bodenstern, P. The diffraction pattern of fine particle carbon blacks. *Acta Crystallographica* **1965**, *18*, 282-286.
- (191) Qi, X.; Guo, X.; Zheng, C. Density functional study the interaction of oxygen molecule with defect sites of graphene. *Applied Surface Science* **2012**, *259*, 195-200.
- (192) Park, C.; Keane, M. A. Catalyst support effects in the growth of structured carbon from the decomposition of ethylene over nickel. *Journal of catalysis* **2004**, *221*, 386-399.
- (193) Chen, J.; Yang, X.; Li, Y. Investigation on the structure and the oxidation activity of the solid carbon produced from catalytic decomposition of methane. *Fuel* **2010**, *89*, 943-948.
- (194) Galetti, A. E.; Gomez, M. F.; Arrúa, L. A.; Abello, M. C. Hydrogen production by ethanol reforming over NiZnAl catalysts: influence of Ce addition on carbon deposition. *Applied Catalysis A: General* **2008**, *348*, 94-102.

## CAPÍTULO 7:

### BIBLIOGRAFÍA

- (195) Choong, C. K.; Zhong, Z.; Huang, L.; Wang, Z.; Ang, T. P.; Borgna, A.; Lin, J.; Hong, L.; Chen, L. Effect of calcium addition on catalytic ethanol steam reforming of Ni/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>: I. Catalytic stability, electronic properties and coking mechanism. *Applied Catalysis A: General* **2011**, *407*, 145-154.
- (196) Zhu, X.; Cheng, D.; Kuai, P. Catalytic decomposition of methane over Ni/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> catalysts: effect of plasma treatment on carbon formation. *Energy & Fuels* **2008**, *22*, 1480-1484.
- (197) Baker, R. Catalytic growth of carbon filaments. *Carbon* **1989**, *27*, 315-323.
- (198) Amin, A. M.; Croiset, E.; Epling, W. Review of methane catalytic cracking for hydrogen production. *international journal of hydrogen energy* **2011**, *36*, 2904-2935.
- (199) Frusteri, F.; Italiano, G.; Espro, C.; Cannilla, C.; Bonura, G. H<sub>2</sub> production by methane decomposition: catalytic and technological aspects. *international journal of hydrogen energy* **2012**, *37*, 16367-16374.
- (200) Gohier, A.; Ewels, C.; Minea, T.; Djouadi, M. Carbon nanotube growth mechanism switches from tip-to base-growth with decreasing catalyst particle size. *Carbon* **2008**, *46*, 1331-1338.
- (201) Esconjauregui, S.; Fouquet, M.; Bayer, B.; Eslava, S.; Khachadorian, S.; Hofmann, S.; Robertson, J. Manipulation of the catalyst-support interactions for inducing nanotube forest growth. *Journal of Applied Physics* **2011**, *109*, 044303-044307.
- (202) Wang, J. B.; Kuo, L.-E.; Huang, T.-J. Study of carbon dioxide reforming of methane over bimetallic Ni-Cr/yttria-doped ceria catalysts. *Applied Catalysis A: General* **2003**, *249*, 93-105.
- (203) Luo, N.; Ouyang, K.; Cao, F.; Xiao, T. Hydrogen generation from liquid reforming of glycerin over Ni-Co bimetallic catalyst. *Biomass and bioenergy* **2010**, *34*, 489-495.
- (204) Yun, D.; Baek, J.; Choi, Y.; Kim, W.; Lee, H. J.; Yi, J. Promotional Effect of Ni on a CrOx Catalyst Supported on Silica in the Oxidative Dehydrogenation of Propane with CO<sub>2</sub>. *ChemCatChem* **2012**, *4*, 1952-1959.
- (205) Thyssen, V. V.; Maia, T. A.; Assaf, E. M. Cu and Ni Catalysts Supported on γ-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> and SiO<sub>2</sub> Assessed in Glycerol Steam Reforming Reaction. *Journal of the Brazilian Chemical Society* **2015**, *26*, 22-31.
- (206) Zhang, L.; Liu, J.; Li, W.; Guo, C.; Zhang, J. Ethanol steam reforming over Ni-Cu/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-M γ Oz (M= Si, La, Mg, and Zn) catalysts. *Journal of Natural Gas Chemistry* **2009**, *18*, 55-65.

**CAPÍTULO 7:**  
**BIBLIOGRAFÍA**

- (207) Ashok, J.; Subrahmanyam, M.; Venugopal, A. Hydrotalcite structure derived Ni–Cu–Al catalysts for the production of H<sub>2</sub> by CH<sub>4</sub> decomposition. *International Journal of Hydrogen Energy* **2008**, *33*, 2704-2713.
- (208) Manfro, R. L.; Souza, M. M. Production of renewable hydrogen by glycerol steam reforming using Ni–Cu–Mg–Al mixed oxides obtained from hydrotalcite-like compounds. *Catalysis letters* **2014**, *144*, 867-877.
- (209) Wang, S.; Wang, Q.; Jiang, X.; Han, X.; Ji, H. Compositional analysis of bio-oil derived from pyrolysis of seaweed. *Energy Conversion and Management* **2013**, *68*, 273-280.
- (210) Yang, Y.; Ma, J.; Wu, F. Production of hydrogen by steam reforming of ethanol over a Ni/ZnO catalyst. *International Journal of Hydrogen Energy* **2006**, *31*, 877-882.
- (211) Benito, M.; Sanz, J. L.; Isabel, R.; Padilla, R.; Arjona, R.; Daza, L. Bio-ethanol steam reforming: Insights on the mechanism for hydrogen production. *Journal of Power Sources* **2005**, *151*, 11-17.
- (212) Nogueira, F. G. E.; Assaf, P. G. M.; Carvalho, H. W. P.; Assaf, E. M. Catalytic steam reforming of acetic acid as a model compound of bio-oil. *Applied Catalysis B: Environmental* **2014**, *160–161*, 188-199.
- (213) Hu, R.-r.; Yan, C.-f.; Zheng, X.-x.; Liu, H.; Zhou, Z.-y. Carbon deposition on Ni/ZrO<sub>2</sub>–CeO<sub>2</sub> catalyst during steam reforming of acetic acid. *International journal of hydrogen energy* **2013**, *38*, 6033-6038.
- (214) Basagiannis, A.; Verykios, X. Catalytic steam reforming of acetic acid for hydrogen production. *International journal of hydrogen energy* **2007**, *32*, 3343-3355.
- (215) Galdámez, J. R.; García, L.; Bilbao, R. Hydrogen Production by Steam Reforming of Bio-Oil Using Coprecipitated Ni–Al Catalysts. Acetic Acid as a Model Compound. *Energy & Fuels* **2005**, *19*, 1133-1142.
- (216) Lemonidou, A. A.; Vagia, E. C.; Lercher, J. A. Acetic Acid Reforming over Rh Supported on La<sub>2</sub>O<sub>3</sub>/CeO<sub>2</sub>–ZrO<sub>2</sub>: Catalytic Performance and Reaction Pathway Analysis. *ACS Catalysis* **2013**, *3*, 1919-1928.
- (217) Wang, S.; Li, X.; Zhang, F.; Cai, Q.; Wang, Y.; Luo, Z. Bio-oil catalytic reforming without steam addition: Application to hydrogen production and studies on its mechanism. *International Journal of Hydrogen Energy* **2013**, *38*, 16038-16047.
- (218) Vagia, E. C.; Lemonidou, A. A. Thermodynamic analysis of hydrogen production via steam reforming of selected components of aqueous bio-oil fraction. *International Journal of Hydrogen Energy* **2007**, *32*, 212-223.

## CAPÍTULO 7:

### BIBLIOGRAFÍA

- (219) Choi, B. K.; Park, Y. H.; Moon, D. J.; Park, N. C.; Kim, Y. C. Effect of Bimetallic Ni–Cr Catalysts for Steam-CO<sub>2</sub> Reforming of Methane at High Pressure. *Journal of nanoscience and nanotechnology* **2015**, *15*, 5259-5263.
- (220) An, L.; Dong, C.; Yang, Y.; Zhang, J.; He, L. The influence of Ni loading on coke formation in steam reforming of acetic acid. *Renewable energy* **2011**, *36*, 930-935.
- (221) Bimbela, F.; Chen, D.; Ruiz, J.; García, L.; Arauzo, J. Ni/Al coprecipitated catalysts modified with magnesium and copper for the catalytic steam reforming of model compounds from biomass pyrolysis liquids. *Applied Catalysis B: Environmental* **2012**, *119–120*, 1-12.
- (222) Tian, L.; Zhao, X.; Liu, B.; Zhang, W. Preparation of an industrial Ni-based catalyst and investigation on CH<sub>4</sub>/CO<sub>2</sub> reforming to syngas. *Energy & Fuels* **2009**, *23*, 607-612.
- (223) Ramos, M. C.; Navascués, A. I.; García, L.; Bilbao, R. Hydrogen production by catalytic steam reforming of acetol, a model compound of bio-oil. *Industrial & engineering chemistry research* **2007**, *46*, 2399-2406.
- (224) Bimbela, F.; Oliva, M.; Ruiz, J.; García, L.; Arauzo, J. Catalytic steam reforming of model compounds of biomass pyrolysis liquids in fixed bed: acetol and n-butanol. *Journal of Analytical and Applied Pyrolysis* **2009**, *85*, 204-213.
- (225) Fu, P.; Yi, W.; Li, Z.; Li, Y.; Wang, J.; Bai, X. Comparative analysis on sorption enhanced steam reforming and conventional steam reforming of hydroxyacetone for hydrogen production: Thermodynamic modeling. *International Journal of Hydrogen Energy* **2013**, *38*, 11893-11901.
- (226) Medrano, J. A.; Oliva, M.; Ruiz, J.; García, L.; Arauzo, J. Catalytic steam reforming of model compounds of biomass pyrolysis liquids in fluidized bed reactor with modified Ni/Al catalysts. *Journal of Analytical and Applied Pyrolysis* **2009**, *85*, 214-225.
- (227) Blaylock, D. W.; Ogura, T.; Green, W. H.; Beran, G. J. O. Computational Investigation of Thermochemistry and Kinetics of Steam Methane Reforming on Ni(111) under Realistic Conditions. *The Journal of Physical Chemistry C* **2009**, *113*, 4898-4908.
- (228) Wang, S.; Zhang, F.; Cai, Q.; Li, X.; Zhu, L.; Wang, Q.; Luo, Z. Catalytic steam reforming of bio-oil model compounds for hydrogen production over coal ash supported Ni catalyst. *International journal of hydrogen energy* **2014**, *39*, 2018-2025.
- (229) Lan, P.; Xu, Q.; Lan, L.; Yan, Y.; Wang, J. Hydrogen production by catalytic steam reforming of model compounds of biomass fast pyrolysis oil. *MRS* **2010**, *1279*.



- (230) Güell, B. M.; Babich, I.; Lefferts, L.; Seshan, K. Steam reforming of phenol over Ni-based catalysts—A comparative study. *Applied Catalysis B: Environmental* **2011**, *106*, 280-286.
- (231) Koike, M.; Li, D.; Watanabe, H.; Nakagawa, Y.; Tomishige, K. Comparative study on steam reforming of model aromatic compounds of biomass tar over Ni and Ni-Fe alloy nanoparticles. *Applied Catalysis A: General* **2015**, *506*, 151-162.
- (232) Bimbela, F.; Oliva, M.; Ruiz, J.; García, L.; Arauzo, J. Steam reforming of bio-oil aqueous fractions for syngas production and energy. *Environmental Engineering Science* **2011**, *28*, 757-763.
- (233) Wang, Z.; Wang, C.; Chen, S.; Liu, Y. Co-Ni bimetal catalyst supported on perovskite-type oxide for steam reforming of ethanol to produce hydrogen. *International Journal of Hydrogen Energy* **2014**, *39*, 5644-5652.
- (234) Chen, L.-C.; Lin, S. D. Effects of the pretreatment of CuNi/SiO<sub>2</sub> on ethanol steam reforming: Influence of bimetal morphology. *Applied Catalysis B: Environmental* **2014**, *148-149*, 509-519.
- (235) Bartholomew, C. H. Mechanisms of catalyst deactivation. *Applied Catalysis A: General* **2001**, *212*, 17-60.
- (236) Bizkarra, K.; Barrio, V. L.; Arias, P. L.; Cambra, J. F. Sustainable hydrogen production from bio-oil model compounds (meta-xylene) and mixtures (1-butanol, meta-xylene and furfural). *Bioresource Technology* **2016**, *216*, 287-293.
- (237) Bimbela, F.; Oliva, M.; Ruiz, J.; García, L.; Arauzo, J. Hydrogen production by catalytic steam reforming of acetic acid, a model compound of biomass pyrolysis liquids. *Journal of Analytical and Applied Pyrolysis* **2007**, *79*, 112-120.
- (238) Latifi, M.; Berruti, F.; Briens, C. Non-catalytic and catalytic steam reforming of a bio-oil model compound in a novel "Jiggle Bed" reactor. *Fuel* **2014**, *129*, 278-291.
- (239) Constantinou, D. A.; Fierro, J. L. G.; Efstathiou, A. M. The phenol steam reforming reaction towards H<sub>2</sub> production on natural calcite. *Applied Catalysis B: Environmental* **2009**, *90*, 347-359.
- (240) Vaidya, P. D.; Rodrigues, A. E. Glycerol Reforming for Hydrogen Production: A Review. *Chemical Engineering & Technology* **2009**, *32*, 1463-1469.



PRODUCCIÓN CATALÍTICA DE HIDRÓGENO MEDIANTE REFORMADO CON  
VAPOR DE COMPUESTOS OXIGENADOS

# CAPÍTULO 8

## **ANEXOS**



## 8.1 ENSAYO DE ESTABILIDAD DE LOS CATALIZADORES Co/SBA-15 Y Co/Ce/SBA-15 EN EL REFORMADO CON VAPOR DE GLICEROL.

Con el fin de comprobar la estabilidad en el reformado con vapor de glicerol de los catalizadores Co/SBA-15 y Co/Ce/SBA-15 se han realizado ensayos de estabilidad en las mismas condiciones de operación ( $T= 600^{\circ}\text{C}$ ,  $S/C= 2,0$ ,  $\text{LHSV}= 15\text{h}^{-1}$  y  $\text{WHSV}= 7,7\text{h}^{-1}$ ). En la Figura 8.1 se muestran los resultados catalíticos en términos de evolución de la conversión de glicerol y la producción de hidrógeno con el tiempo de reacción. Como puede verse en la Figura 8.1, el catalizador Co/Ce/SBA-15 mantuvo la conversión de glicerol entorno al 100 %mol después de 50 h de reacción, mientras que con el catalizador Co/SBA-15, la conversión de glicerol bajo hasta un 90 %mol, confirmando así una mayor estabilidad del catalizador modificado con Ce. En ambos casos la producción de hidrógeno disminuyó con el tiempo, mientras que la producción de metano aumentó y, además, también aumentó la formación de coque. Por tanto, es razonable pensar que puede tener lugar la reacción secundaria  $\text{C} + 2\text{H}_2 \leftrightarrow \text{CH}_4^{240}$ .

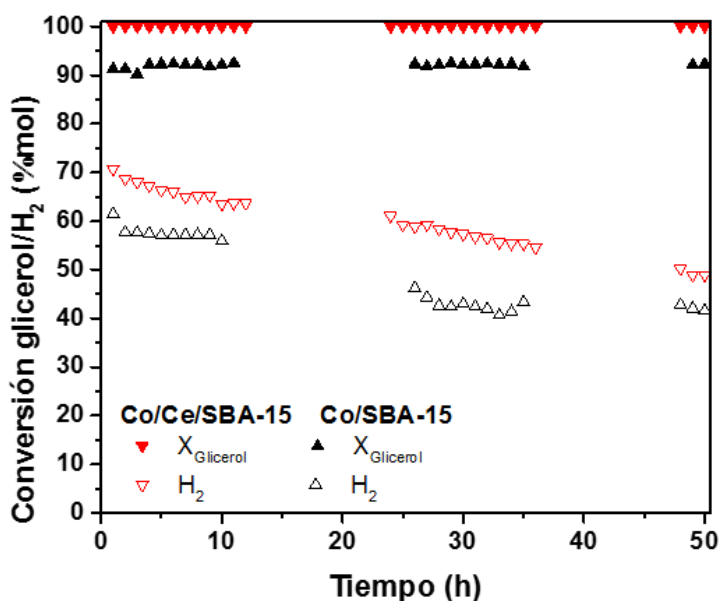


Figura 8.1: Evolución de la conversión de glicerol y producción de hidrógeno durante el ensayo de estabilidad con los catalizadores Co/SBA-15 y Co/Ce/SBA-15 ( $T= 600^{\circ}\text{C}$ ,  $S/C= 2,0$ ,  $\text{LHSV}= 15\text{h}^{-1}$  y  $\text{WHSV}= 7,7\text{h}^{-1}$ ).

## 8.2 ENSAYO DE ESTABILIDAD DEL CATALIZADOR Ni-Cr/SBA-15 EN EL REFORMADO CON VAPOR DE GLICEROL.

Con el fin de comprobar la estabilidad del catalizador Ni-Cr/SBA-15 y teniendo en cuenta que con este catalizador se obtuvieron los mejores resultados en términos de conversión de glicerol y producción de hidrógeno y una menor formación de coque, se realizó un ensayo de estabilidad con este catalizador en las mismas condiciones de operación ( $T= 600^{\circ}\text{C}$ ,  $S/C= 2,0$ ,  $LHSV= 15\text{h}^{-1}$  y  $WHSV= 7,7\text{h}^{-1}$ ) durante 60 h. En la Figura 8.2 se muestran la evolución de la conversión de glicerol y la producción de hidrógeno con el tiempo de reacción. La conversión de glicerol se mantuvo por encima del 93 %mol después de 60 h de reacción, indicando una estabilidad relativamente elevada del catalizador Ni-Cr/SBA-15. Sin embargo, el contenido de hidrógeno en la corriente gaseosa disminuyó con el tiempo hasta alcanzar un valor casi constante en torno al 45 %mol.

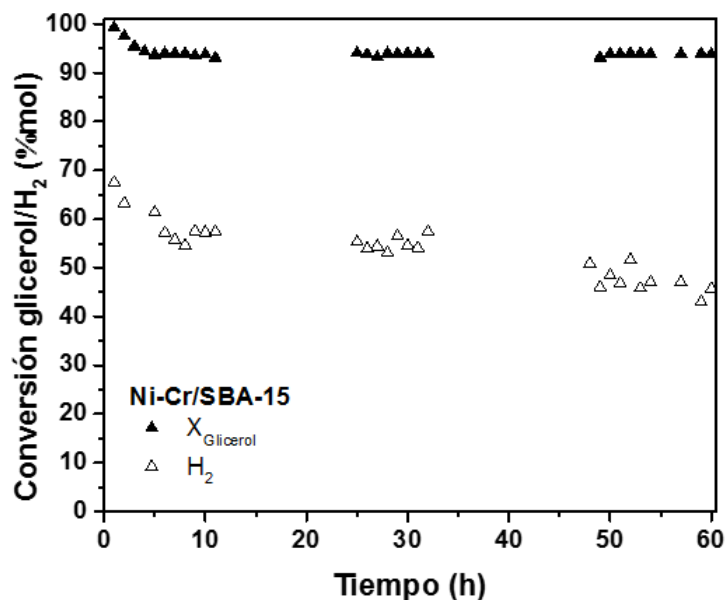


Figura 8.2: Evolución de la conversión de glicerol y producción de hidrógeno durante el ensayo de estabilidad con el catalizador Ni-Cr/SBA-15 ( $T= 600^{\circ}\text{C}$ ,  $S/C= 2,0$ ,  $LHSV= 15\text{h}^{-1}$  y  $WHSV= 7,7\text{h}^{-1}$ ).

PRODUCCIÓN CATALÍTICA DE HIDRÓGENO MEDIANTE REFORMADO CON  
VAPOR DE COMPUESTOS OXIGENADOS

# ÍNDICE DE FIGURAS





## ÍNDICE DE FIGURAS

<b>2.1:</b> Consumo de energía primaria en la Unión Europea y mundial en el año 2014.....	<b>11</b>
<b>2.2:</b> Consumo de energía a nivel mundial en el año 2015.....	<b>12</b>
<b>2.3:</b> Esquema de la economía basada en el hidrógeno.....	<b>16</b>
<b>2.4:</b> Esquema de funcionamiento de la pila de combustible.....	<b>17</b>
<b>2.5:</b> Materias primas utilizadas para la obtención de hidrógeno.....	<b>21</b>
<b>2.6:</b> Reacción de transesterificación.....	<b>30</b>
<b>2.7:</b> Estructura hexagonal de la red de SBA-15.....	<b>42</b>
<b>2.8:</b> Esquema de las etapas de formación de la estructura del material SBA-15.....	<b>43</b>
<b>2.9:</b> Esquema de microporos y mesoporos en la estructura del material SBA-15.....	<b>43</b>
<b>4.1:</b> Esquema del proceso de síntesis del material SBA-15.....	<b>55</b>
<b>4.2:</b> Isotherma de adsorción-desorción de N <sub>2</sub> del material SBA-15.....	<b>59</b>
<b>4.3:</b> Difractograma de rayos X del material SBA-15 a bajo ángulo (A) y del catalizador Ni/SBA-15 a alto ángulo (B).....	<b>61</b>
<b>4.4:</b> Análisis de reducción térmica programada del catalizador Ni/SBA-15.....	<b>63</b>
<b>4.5:</b> Imagen TEM del catalizador Ni/SBA-15.....	<b>64</b>
<b>4.6:</b> Análisis termogravimétrico del catalizador Ni/SBA-15 usado en la reacción de reformado con vapor de hidroxiacetona.....	<b>65</b>
<b>4.7:</b> Espectro RAMAN del catalizador Ni/SBA-15 usado en el reformado con vapor de glicerol.....	<b>67</b>
<b>4.8:</b> Imagen de la instalación experimental.....	<b>68</b>
<b>4.9:</b> Esquema de la instalación experimental para los ensayos catalíticos.....	<b>69</b>
<b>4.10:</b> Cromatograma del análisis de la fase gaseosa.....	<b>72</b>
<b>4.11:</b> Cromatograma del análisis de la fracción líquida.....	<b>73</b>
<b>5.1:</b> Análisis termogravimétrico en corriente de aire del material SBA-15 puro y modificado: (A) SBA-15, (B) Zr/SBA-15, (C) Ce/SBA-15 y (D) La/SBA-15.....	<b>78</b>

## ÍNDICE DE FIGURAS

<b>5.2:</b> Difractogramas de rayos X del material SBA-15 puro e impregnado con Zr, Ce y La.....	<b>80</b>
<b>5.3:</b> Análisis textural del material SBA-15 impregnado con Zr, Ce y La. (A) Isotermas de adsorción-desorción de N <sub>2</sub> a 77 K y (B) distribución de tamaño de poro.....	<b>81</b>
<b>5.4:</b> Análisis textural de los catalizadores Co/SBA-15 y Co/M/SBA-15 (M: Zr, Ce y La) calcinados. (A) Isotermas de adsorción-desorción de N <sub>2</sub> a 77 K y (B) distribución de tamaño de poro.....	<b>83</b>
<b>5.5:</b> Difractogramas de rayos X de los catalizadores Co/SBA-15 y Co/M/SBA-15 (M: Zr, Ce y La) calcinados (A) y reducidos (B).....	<b>84</b>
<b>5.6:</b> Perfiles de TPR de los catalizadores Co/SBA-15 y Co/M/SBA-15 (M: Zr, Ce y La) calcinados.....	<b>85</b>
<b>5.7:</b> Micrografías de TEM y EDX de los catalizadores calcinados: (A)Co/SBA-15, (B) Co/Zr/SBA-15, (C) Co/Ce/SBA-15 y (D) Co/La/SBA-15.....	<b>87</b>
<b>5.8:</b> Conversión de glicerol frente a la velocidad espacial utilizando el catalizador de Co/SBA-15 a diferentes TOS. (A) 400°C y (B) 600°C (S/C=2)....	<b>88</b>
<b>5.9:</b> Conversión de glicerol utilizando el catalizador de Co/SBA-15. Efecto de la temperatura y la velocidad espacial de reacción (TOS=5h y S/C=2).....	<b>89</b>
<b>5.10:</b> Cantidad de coque formado en el reformado de glicerol utilizando el catalizador de Co/SBA-15. Efecto de la temperatura y la velocidad espacial de reacción (TOS=5h y S/C=2).....	<b>91</b>
<b>5.11:</b> Conversión de glicerol a 500°C (A) y 600°C (B) sobre catalizadores de Co/M/SBA-15 (M= Zr, Ce y La) (S/C=2,0, LHSV=15h <sup>-1</sup> , WHSV=7,7h <sup>-1</sup> ).....	<b>93</b>
<b>5.12:</b> Análisis termogravimétrico en corriente de aire del material SBA-15 puro y modificado con precursores alcalinotérreos: (A) SBA-15, (B) Ca/SBA-15 y (C) Mg/SBA-15.....	<b>98</b>
<b>5.13:</b> Difractogramas de rayos X del material SBA-15 original y los impregnados con precursores alcalinotérreos (Mg y Ca).....	<b>99</b>
<b>5.14:</b> Análisis textural del material SBA-15 impregnado con precursores alcalinotérreos (Mg y Ca). (A) Isotermas de adsorción-desorción de N <sub>2</sub> a 77 K y (B) distribución de tamaño de poro.....	<b>100</b>
<b>5.15:</b> Análisis textural de los catalizadores Ni/SBA-15, Ni/Mg/SBA-15 y Ni/Ca/SBA-15 calcinados. (A) Isotermas de adsorción-desorción de N <sub>2</sub> a 77 K y (B) distribución de tamaño de poro.....	<b>102</b>

<b>5.16:</b> Difractogramas de rayos X de los catalizadores Ni/SBA-15, Ni/Mg/SBA-15 y Ni/Ca/SBA-15 calcinados (A) y reducidos (B).....	<b>103</b>
<b>5.17:</b> Perfiles de TPR de los catalizadores Ni/SBA-15, Ni/Mg/SBA-15 y Ni/Ca/SBA-15 calcinados.....	<b>105</b>
<b>5.18:</b> Micrografías de TEM y EDX de los catalizadores calcinados: Ni/SBA-15 (A), Ni/Mg/SBA-15 (B) y Ni/Ca/SBA-15 (C).....	<b>107</b>
<b>5.19:</b> Conversión de glicerol utilizando catalizadores Ni/SBA-15, Ni/Mg/SBA-15 y Ni/Ca/SBA-15 ( $T=600^{\circ}\text{C}$ , $S/C = 2,0$ , $\text{LHSV}=15\text{h}^{-1}$ , $\text{WHSV}=23,2\text{ h}^{-1}$ ).....	<b>108</b>
<b>5.20:</b> Difractogramas de rayos X de los catalizadores Ni/SBA-15, Ni/Mg/SBA-15 y Ni/Ca/SBA-15 usados en el reformado de glicerol ( $\text{TOS}=5\text{h}$ , $T=600^{\circ}\text{C}$ , $S/C = 2,0$ , $\text{LHSV}=15\text{h}^{-1}$ , $\text{WHSV}=23,2\text{ h}^{-1}$ ).....	<b>111</b>
<b>5.21:</b> Análisis termogravimétrico de los catalizadores Ni/SBA-15, Ni/Mg/SBA-15 y Ni/Ca/SBA-15 usados en el reformado de glicerol ( $\text{TOS}=5\text{h}$ , $T=600^{\circ}\text{C}$ , $S/C = 2,0$ , $\text{LHSV}=15\text{h}^{-1}$ , $\text{WHSV}=23,2\text{ h}^{-1}$ ).....	<b>113</b>
<b>5.22:</b> Micrografías de TEM de los catalizadores usados en el reformado de glicerol: Ni/SBA-15 (A), Ni/Mg/SBA-15 (B) y Ni/Ca/SBA-15 (C) ( $\text{TOS}=5\text{h}$ , $T=600^{\circ}\text{C}$ , $S/C = 2,0$ , $\text{LHSV}=15\text{h}^{-1}$ , $\text{WHSV}=23,2\text{ h}^{-1}$ ).....	<b>116</b>
<b>5.23:</b> Análisis textural de los catalizadores Ni/SBA-15 y Ni-M/SBA-15 (M: Cu, Co y Cr) calcinados. (A) Isotermas de adsorción-desorción de $\text{N}_2$ a 77 K y (B) distribución de tamaño de poro.....	<b>119</b>
<b>5.24:</b> Difractogramas de rayos X a bajo ángulo del soporte y de los catalizadores Ni/SBA-15 y Ni-M/SBA-15 (M: Cu, Co y Cr) calcinados (A) y reducidos (B).....	<b>120</b>
<b>5.25:</b> Difractogramas de rayos X de los catalizadores Ni/SBA-15 y Ni-M/SBA-15 (M: Cu, Co y Cr) calcinados (A) y reducidos (B).....	<b>121</b>
<b>5.26:</b> Perfiles de TPR de los catalizadores monometálicos Ni/SBA-15, Cu/SBA-15, Co/SBA-15 y Cr/SBA-15 (A) y bimetálicos Ni-M/SBA-15 (M: Cu, Co y Cr) (B).....	<b>122</b>
<b>5.27:</b> Micrografías de TEM y EDX de los catalizadores calcinados: (A) Ni/SBA-15, (B) Ni-Cu/SBA-15, (C) Ni-Co/SBA-15 y (D) Ni-Cr/SBA-15.....	<b>125</b>
<b>5.28:</b> Conversión de glicerol utilizando catalizadores Ni/SBA-15 y Ni-M/SBA-15 (M: Cu, Co y Cr) ( $T=600^{\circ}\text{C}$ , $S/C=2,0$ , $\text{LHSV}=45\text{h}^{-1}$ , $\text{WHSV}=7,7\text{h}^{-1}$ ).....	<b>126</b>

## ÍNDICE DE FIGURAS

<b>5.29:</b> Análisis termogravimétrico de los catalizadores Ni/SBA-15 y Ni-M/SBA-15 (M: Cu, Co y Cr) usados en el reformado de glicerol (TOS=5h, T=600°C, S/C=2,0, LHSV=45h <sup>-1</sup> , WHSV=7,7h <sup>-1</sup> ).....	<b>129</b>
<b>5.30:</b> Conversión de etanol utilizando catalizadores Ni/SBA-15 y Ni-M/SBA-15 (M: Cu, Co y Cr) (T= 600°C, S/C=1,85, LHSV=15h <sup>-1</sup> , WHSV=5,5h <sup>-1</sup> ).....	<b>133</b>
<b>5.31:</b> Análisis termogravimétrico de los catalizadores Ni/SBA-15 y Ni-M/SBA-15 (M: Cu, Co y Cr) usados en el reformado de etanol (TOS=5h, T= 600°C, S/C=1,85, LHSV=15h <sup>-1</sup> , WHSV=5,5h <sup>-1</sup> ).....	<b>136</b>
<b>5.32:</b> Conversión de ácido acético utilizando catalizadores Ni/SBA-15 y Ni-M/SBA-15 (M: Cu, Co y Cr) (T=600°C, S/C =2,0, LHSV=15h <sup>-1</sup> , WHSV=7,0h <sup>-1</sup> ). <b>137</b>	<b>137</b>
<b>5.33:</b> Análisis termogravimétrico de los catalizadores Ni/SBA-15 y Ni-M/SBA-15 (M: Cu, Co y Cr) usados en el reformado de ácido acético (TOS=5h, T=600°C, S/C =2,0, LHSV=15h <sup>-1</sup> , WHSV=7,0h <sup>-1</sup> ).....	<b>140</b>
<b>5.34:</b> Conversión de hidroxiacetona utilizando catalizadores Ni/SBA-15 y Ni-M/SBA-15 (M: Cu, Co y Cr) (T= 600°C, S/C=2,7, LHSV=15h <sup>-1</sup> , WHSV=5,4h <sup>-1</sup> ). <b>141</b>	<b>141</b>
<b>5.35:</b> Análisis termogravimétrico de los catalizadores Ni/SBA-15 y Ni-M/SBA-15 (M: Cu, Co y Cr) usados en el reformado de hidroxiacetona (TOS=5h, T= 600°C, S/C=2,7, LHSV=15h <sup>-1</sup> , WHSV=5,4h <sup>-1</sup> ).....	<b>144</b>
<b>5.36:</b> Conversión de (A) fenol (T=600°C, S/C=11,0, LHSV=15h <sup>-1</sup> , WHSV=1,1h <sup>-1</sup> ) y (B) furfural (T=600°C, S/C=13,2, LHSV=15h <sup>-1</sup> , WHSV=1,1h <sup>-1</sup> ) utilizando catalizadores Ni/SBA-15 y Ni-M/SBA-15 (M: Cu, Co y Cr).....	<b>146</b>
<b>5.37:</b> Análisis termogravimétrico de los catalizadores Ni/SBA-15 y Ni-M/SBA-15 (M: Cu, Co y Cr) usados en el reformado de (A) fenol (T=600°C, S/C=11,0, LHSV=15h <sup>-1</sup> , WHSV=1,1h <sup>-1</sup> ) y (B) furfural (T=600°C, S/C=13,2, LHSV=15h <sup>-1</sup> , WHSV=1,1h <sup>-1</sup> ).....	<b>150</b>
<b>5.38:</b> Conversión de la mezcla sintética de compuestos modelos de bioaceites utilizando catalizadores Ni/SBA-15 y Ni-M/SBA-15 (M: Cu, Co y Cr) (T=600°C, S/C=1,1, LHSV=15h <sup>-1</sup> , WHSV=16,0h <sup>-1</sup> ).....	<b>152</b>
<b>5.39:</b> Análisis termogravimétrico de los catalizadores Ni/SBA-15 y Ni-M/SBA-15 (M: Cu, Co y Cr) usados en el reformado de la mezcla sintética de compuestos modelos de bioaceites (TOS=5h, T=600°C, S/C=1,1, LHSV=15h <sup>-1</sup> , WHSV=16,0h <sup>-1</sup> ).....	<b>155</b>
<b>5.40:</b> Análisis textura de los catalizadores Ni-Cr/SBA-15 calcinados. Isotermas de adsorción-desorción de N <sub>2</sub> a 77 K: (A) variación de contenido metálico y (C) variación de la relación molar Ni/Cr. Distribución de tamaño de poro: (B)	

variación del contenido metálico y (D) variación de la relación molar Ni/Cr.....	<b>160</b>
<b>5.41:</b> Difractogramas de rayos X de los catalizadores Ni-Cr/SBA-15 calcinados: variación del contenido metálico (A) y variación de la relación molar Ni/Cr (C); y reducidos: (B) variación del contenido metálico y (D) variación de la relación molar Ni/Cr.....	<b>162</b>
<b>5.42:</b> Perfiles de TPR de los catalizadores Ni-Cr/SBA-15 calcinados: (A) variación del contenido metálico y (B) variación de la relación molar Ni/Cr.....	<b>163</b>
<b>5.43:</b> Micrografías de TEM de los catalizadores Ni-Cr/SBA-15 calcinados: (A) 15% Ni, (B) 11% Ni y (C) 7% Ni.....	<b>165</b>
<b>5.44:</b> Micrografías de TEM de los catalizadores Ni-Cr/SBA-15 calcinados: (A) Ni/Cr=2,5, (B) Ni/Cr=3,75 y (C) Ni/Cr=7,5.....	<b>166</b>
<b>5.45:</b> Conversión de etanol utilizando catalizadores Ni-Cr/SBA-15. (A) variación del contenido metálico y (B) variación de la relación molar Ni/Cr. (T=600°C, S/C = 1,85, LHSV=15h <sup>-1</sup> , WHSV=5,5h <sup>-1</sup> ).....	<b>167</b>
<b>5.46:</b> Variación de la conversión de etanol, rendimiento a gases, producción de hidrógeno y formación de coque en función del %Ni y %Cr (T=600°C, S/C = 1,85, LHSV=15h <sup>-1</sup> , WHSV=5,5h <sup>-1</sup> ).....	<b>168</b>
<b>5.47:</b> Análisis termogravimétrico de los catalizadores Ni-Cr/SBA-15 usados en el reformado de etanol: (A) variación del contenido metálico y (B) variación de la relación molar Ni/Cr (TOS=5h, T=600°C, S/C = 1,85, LHSV=15h <sup>-1</sup> , WHSV=5,5h <sup>-1</sup> ).....	<b>171</b>
<b>5.48:</b> Conversión de ácido acético utilizando el catalizador Ni-Cr/SBA-15 a diferentes TOS (15%Ni, Ni/Cr=2,5) (S/C = 2, T=600°C).....	<b>173</b>
<b>5.49:</b> Análisis termogravimétrico de los catalizadores Ni-Cr/SBA-15 (15%Ni, Ni/Cr=2,5) usados en el reformado de ácido acético (TOS=5h, S/C = 2, T=600°C).....	<b>175</b>
<b>5.50:</b> Conversión de hidroxiacetona utilizando el catalizador Ni-Cr/SBA-15 a diferentes TOS (15%Ni, Ni/Cr=2,5) (S/C = 2,7, T=600°C).....	<b>176</b>
<b>5.51:</b> Análisis termogravimétrico de los catalizadores Ni-Cr/SBA-15 (15%Ni, Ni/Cr=2,5) usados en el reformado de hidroxiacetona (TOS=5h, S/C = 2,7, T=600°C).....	<b>179</b>

## ÍNDICE DE FIGURAS

<b>5.52:</b> Conversión de (A) fenol y (B) furfural utilizando el catalizador Ni-Cr/SBA-15 a diferentes TOS (15%Ni, Ni/Cr=2,5) ( $S/C_{\text{fenol}} = 11$ , $S/C_{\text{furfural}} = 13,2$ y $T=600^{\circ}\text{C}$ ).....	<b>180</b>
<b>5.53:</b> Análisis termogravimétrico de los catalizadores Ni-Cr/SBA-15 (15%Ni, Ni/Cr=2,5) usados en el reformado de (A) fenol y (B) furfural (TOS=5h, $S/C_{\text{fenol}} = 11$ , $S/C_{\text{furfural}} = 13,2$ , $T=600^{\circ}\text{C}$ ).....	<b>184</b>
<b>5.54:</b> Conversión de mezcla sintética de compuestos modelos de bioaceites utilizando el catalizador Ni-Cr/SBA-15 a diferentes TOS (15%Ni, Ni/Cr=2,5) ( $S/C = 1,1$ , $T = 600^{\circ}\text{C}$ ).....	<b>186</b>
<b>5.55:</b> Perfil TG de los catalizadores Ni-Cr/SBA-15 (15%Ni, Ni/Cr=2,5) usados en el reformado de mezcla sintética de compuestos modelos de bioaceites (TOS=5h, $S/C = 1,1$ , $T = 600^{\circ}\text{C}$ ).....	<b>188</b>
<b>8.1:</b> Evolución de la conversión de glicerol y producción de hidrógeno durante el ensayo de estabilidad con los catalizadores Co/SBA-15 y Co/Ce/SBA-15 ( $T= 600^{\circ}\text{C}$ , $S/C= 2,0$ , $\text{LHSV}= 15\text{h}^{-1}$ y $\text{WHSV}= 7,7\text{h}^{-1}$ ).....	<b>223</b>
<b>8.2:</b> Evolución de la conversión de glicerol y producción de hidrógeno durante el ensayo de estabilidad con el catalizador Ni-Cr/SBA-15 ( $T= 600^{\circ}\text{C}$ , $S/C= 2,0$ , $\text{LHSV}= 15\text{h}^{-1}$ y $\text{WHSV}= 7,7\text{h}^{-1}$ ).....	<b>224</b>

PRODUCCIÓN CATALÍTICA DE HIDRÓGENO MEDIANTE REFORMADO CON  
VAPOR DE COMPUESTOS OXIGENADOS

# ÍNDICE DE TABLAS





<b>2.1:</b> Comparativa de propiedades de algunos combustibles fósiles frente al hidrógeno.....	<b>14</b>
<b>2.2:</b> Clasificación y características de las diferentes pilas de combustibles.....	<b>18</b>
<b>4.1:</b> Parámetros de reacción de los diferentes reactivos utilizados.....	<b>71</b>
<b>4.2:</b> Parámetros del método cromatográfico del análisis de la fase líquida....	<b>73</b>
<b>5.1:</b> Propiedades texturales de los soportes SBA-15, Zr/SBA-15, Ce/SBA-15 y La/SBA-15.....	<b>81</b>
<b>5.2:</b> Propiedades físico-químicas de los catalizadores Co/SBA-15 y Co/M/SBA-15 (M: Zr, Ce y La) calcinados y reducidos.....	<b>82</b>
<b>5.3:</b> Distribución de productos en el reformado con vapor de glicerol usando el catalizador Co/SBA-15 (TOS=5h y S/C=2).....	<b>90</b>
<b>5.4:</b> Distribución de productos en el reformado con vapor de glicerol usando catalizadores Co/SBA-15 y Co/M/SBA-15 (M: Ce, Zr, La) (TOS=5h, S/C=2,0, LHSV=15h <sup>-1</sup> , WHSV=7,7 h <sup>-1</sup> ).....	<b>94</b>
<b>5.5:</b> Propiedades texturales de los soportes SBA-15, Mg/SBA-15 y Ca/SBA-15.....	<b>101</b>
<b>5.6:</b> Propiedades físico-químicas de los catalizadores Ni/SBA-15, Ni/Mg/SBA-15 y Ni/Ca/SBA-15 calcinados y reducidos.....	<b>101</b>
<b>5.7:</b> Distribución de productos en el reformado con vapor de glicerol usando catalizadores Ni/SBA-15, Ni/Mg/SBA-15 y Ni/Ca/SBA-15 (TOS=5h, T=600°C, LHSV=45h <sup>-1</sup> , WHSV=23,2 h <sup>-1</sup> y S/C=2,0).....	<b>109</b>
<b>5.8:</b> Caracterización de los catalizadores Ni/SBA-15, Ni/Mg/SBA-15 y Ni/Ca/SBA-15 usados en el reformado de glicerol (TOS=5h, T=600°C, S/C = 2,0, LHSV=45h <sup>-1</sup> , WHSV=23,2 h <sup>-1</sup> ).....	<b>112</b>
<b>5.9:</b> Propiedades físico-químicas de los catalizadores Ni/SBA-15 y Ni-M/SBA-15 (M: Cu, Co y Cr) calcinados y reducidos.....	<b>118</b>
<b>5.10:</b> Distribución de productos en el reformado con vapor de glicerol usando catalizadores Ni/SBA-15 y Ni-M/SBA-15 (M: Cu, Co y Cr) (TOS=5h, T=600°C, S/C=2,0, LHSV=15h <sup>-1</sup> , WHSV=7,7h <sup>-1</sup> ).....	<b>127</b>
<b>5.11:</b> Resumen de la actividad catalítica en el reformado con vapor de glicerol.....	<b>131</b>

## ÍNDICE DE TABLAS

<b>5.12:</b> Distribución de productos en el reformado con vapor de etanol usando catalizadores Ni/SBA-15 y Ni-M/SBA-15 (M: Cu, Co y Cr)(TOS=5h, T= 600°C, S/C=1,85, LHSV=15h <sup>-1</sup> , WHSV=5,5h <sup>-1</sup> ).....	<b>134</b>
<b>5.13:</b> Distribución de productos en el reformado con vapor de ácido acético usando catalizadores Ni/SBA-15 y Ni-M/SBA-15 (M: Cu, Co y Cr) (TOS=5h, T=600°C, S/C =2,0, LHSV=15h <sup>-1</sup> , WHSV=7,0h <sup>-1</sup> ).....	<b>138</b>
<b>5.14:</b> Distribución de productos en el reformado con vapor de hidroxiacetona usando catalizadores Ni/SBA-15 y Ni-M/SBA-15 (M: Cu, Co y Cr) (TOS=5h, T= 600°C, S/C=2,7, LHSV=15h <sup>-1</sup> , WHSV=5,4h <sup>-1</sup> ).....	<b>142</b>
<b>5.15:</b> Distribución de productos en el reformado con vapor de fenol (TOS=5h, T=600°C, S/C=11,0, LHSV=15h <sup>-1</sup> , WHSV=1,1h <sup>-1</sup> ) y furfural (TOS=5h, T=600°C, S/C=13,2, LHSV=15h <sup>-1</sup> , WHSV=1,1h <sup>-1</sup> ) usando catalizadores Ni/SBA-15 y Ni-M/SBA-15 (M: Cu, Co y Cr).....	<b>147</b>
<b>5.16:</b> Distribución de productos en el reformado con vapor de la mezcla sintética de compuestos modelos de bioaceites usando catalizadores Ni/SBA-15 y Ni-M/SBA-15 (M: Cu, Co y Cr) (TOS=5h, T=600°C, S/C=1,1, LHSV=15h <sup>-1</sup> , WHSV=16,0h <sup>-1</sup> ).....	<b>153</b>
<b>5.17:</b> Resumen de la actividad catalítica en el reformado con vapor de diferentes compuestos oxigenados usando catalizadores Ni-M/SBA-15 (M: Cu, Co y Cr).....	<b>157</b>
<b>5.18:</b> Propiedades físico-químicas de los catalizadores Ni-Cr/SBA-15 calcinados y reducidos. Variación del contenido metálico y la relación molar Ni/Cr.....	<b>159</b>
<b>5.19:</b> Distribución de productos en el reformado con vapor de etanol usando catalizadores Ni-Cr/SBA-15 (TOS=5h, T=600°C, S/C = 1,85, LHSV=15h <sup>-1</sup> , WHSV=5,5h <sup>-1</sup> ).....	<b>169</b>
<b>5.20:</b> Distribución de productos en el reformado con vapor de ácido acético usando el catalizador Ni-Cr/SBA-15 (15%Ni, Ni/Cr=2,5) (TOS=5h, S/C = 2, T=600°C).....	<b>174</b>
<b>5.21:</b> Distribución de productos en el reformado con vapor de hidroxiacetona usando el catalizador Ni-Cr/SBA-15 (15%Ni, Ni/Cr=2,5) (TOS=5h, S/C = 2,7, T=600°C).....	<b>177</b>
<b>5.22:</b> Distribución de productos en el reformado con vapor de fenol y furfural usando el catalizador Ni-Cr/SBA-15 (15%Ni, Ni/Cr=2,5) (TOS=5h, S/C <sub>fenol</sub> = 11, S/C <sub>furfural</sub> = 13,2 y T=600°C). .....	<b>181</b>

**5.23:** Distribución de productos en el reformado con vapor de mezcla sintética de compuestos modelos de bioaceites usando el catalizador Ni-Cr/SBA-15 (15%Ni, Ni/Cr=2,5) (TOS=5h, S/C =1,1, T =600°C).....**186**

**5.24:** Resumen de la actividad catalítica en el reformado con vapor de diferentes compuestos oxigenados usando el catalizador Ni-Cr/SBA-15 (15 %p/p Ni y Ni/Cr=2,5) (T=600°C).....**191**