Universidad Rey Juan Carlos

Escuela Superior de Ciencias Experimentales y Tecnología

INGENIERO QUÍMICO

Curso académico 2008/09

Trabajo de Fin de Carrera

PRODUCCIÓN DE HIDRÓGENO POR REFORMADO DE ETANOL SOBRE CATALIZADORES Ni/SBA-15 PREPARADOS POR SÍNTESIS DIRECTA

Autor: Gabriel García López

Directores: Alicia Carrero Fernández

Arturo J. Vizcaíno Madridejos

Colaborador: Montaña Lindo Marcos

ÍNDICE

1. RESUMEN 1
2. INTRODUCCIÓN 3
2.1 Economía Energética Actual 3
2.2 El Hidrógeno 4
2.3 La Economía del Hidrógeno 6
2.3.1 Pilas Combustible 7
2.3.2 Aplicaciones Actuales del Hidrógeno 9
2.4 Métodos de Producción de Hidrógeno 10
2.4.1 Reformado 11
2.4.2 Oxidación Parcial 12
2.4.3 Gasificación 12
2.4.4 Procesos Foto-Químicos 13
2.4.5 Electrólisis del Agua 13
2.4.6 Comparativa de los procesos de producción 14
2.5 Reformado de Etanol con Vapor 16
2.5.1 Catalizadores para reformado de etanol con vapor 17
2.5.2 Condiciones de Operación 19
2.6 Materiales Mesoestructurados 19
3. OBJETIVOS 23
4. PROCEDIMIENTO EXPERIMENTAL 24
4.1. Reactivos 24
4.2. Instalación Experimental 24
4.3. Metodología Experimental 29
4.3.1. Síntesis de catalizadores 29
4.3.2. Caracterización de catalizadores 32
4.3.3. Reacción de reformado de etanol con vapor de agua 36
5. RESULTADOS Y DISCUSIÓN 38
5.1 Dependencia del pH en la Síntesis 39
5.2 Contenido de Níquel en el Gel de Síntesis 44
5.3 Precursores de Níquel 51
5.4 Momento de Adición del Precursor de Níquel 57
6. CONCLUSIONES 63
7. BIBLIOGRAFÍA 65

1. RESUMEN

1. RESUMEN

Este trabajo de fin de carrera se ha desarrollado en los laboratorios del Grupo de Ingeniería Química y Ambiental de la Universidad Rey Juan Carlos.

El hidrógeno está tomando fuerza como sucesor de una economía basada en los combustibles fósiles, por ello, se están llevando a cabo numerosos estudios para conseguir mayores eficiencias en las alternativas que se conocen para conseguir hidrógeno. Uno de los métodos es el reformado de etanol con vapor de agua, empleado en este trabajo, que cuenta con la ventaja de la disponibilidad de bioetanol que se puede conseguir con facilidad a partir de la fermentación de biomasa. Esto es importante ya que así no se utilizan combustibles fósiles, por lo que no se introduce más volumen al ciclo del carbono.

Se ha utilizado como catalizador el níquel, ya que tiene buenas propiedades para favorecer la reacción y su coste es mucho menor que el de los metales nobles. Se ha utilizado como soporte de dicho metal sílice con estructura mesoporosa tipo SBA-15, formado por canales longitudinales distribuidos hexagonalmente. Se elige el material SBA-15 por tener una alta superficie específica de unos 600 m^2/g, que hace que con una misma cantidad de níquel se pueda tener mucha más superficie con actividad catalítica, que favorezca la reacción. Las condiciones de operación han sido presión atmosférica y temperatura de 600ºC, optimizadas en un estudio anterior.

Este estudio se ha centrado en modificar ciertas variables del método de síntesis directa del catalizador Ni/SBA-15 y comprobar de qué modo influye en los resultados de la reacción de reformado para producir hidrógeno. Los parámetros que se han variado son la cantidad de metal, el momento de adicción del metal, el compuesto precursor del níquel y el pH.

Una vez sintetizado cada catalizador se han estudiado sus propiedades por medio de distintas técnicas de caracterización. Las técnicas utilizadas para caracterizar los materiales, han sido: ICP-AES (espectroscopía de emisión atómica de plasma acoplado inductivamente), isotermas de adsorción-desorción de nitrógeno (análisis textural), TPR

(reducción térmica programada), TG (termogravimetría) y DRX (difracción de rayos X). Aplicando estas técnicas a los materiales sintetizados, se han determinado cantidades de níquel entre el 1 y 7%, así como, áreas específicas y diámetros de poro en torno a los 600 m^2/g y los 80Å, respectivamente.

Con los datos obtenidos sobre los materiales estudiados, se ha comprobado que, las mejores condiciones de síntesis de catalizadores para la reacción de reformado de etanol, son, por un lado los sintetizados a un pH de 0,5, que favorece la formación de la estructura SBA-15 y un pH de 3,5 en la etapa de envejecimiento para maximizar la cantidad de níquel incorporada en el material; Los mejores resultados se han obtenido para los catalizadores que contienen un porcentaje de 6% en níquel y para lo que se necesita una concentración del metal en el gel de síntesis de 15 veces la teórica; El cloruro de níquel ha producido mejores resultados al utilizarlo como precursor del metal activo en la síntesis, ya que producía una alta incorporación de metal y buenos resultados catalíticos; Por último el orden de mezcla de los reactivos, ha revelado que añadiendo el precursor de níquel y posteriormente el de silicio, se consiguen resultados tan buenos como para la secuencia inversa, si bien la primera puede tener aplicaciones finales más interesantes. Este catalizador ha obtenido una conversión de etanol mayor de 99% así como una distribución de productos hacia el hidrógeno de cerca del 60%.

Los catalizadores preparados en otras condiciones presentaban menores cantidades de níquel incorporado lo que provoca que disminuya la conversión de etanol y la selectividad hacia hidrogeno, obteniéndose grandes cantidades de productos intermedios como acetaldehído y metano.

2. INTRODUCCIÓN

2. INTRODUCCIÓN

2.1 Economía Energética Actual.

En la historia de los últimos 500 años se observa que las fuentes por las que la humanidad ha obtenido energía han evolucionado mucho. La secuencia podría ser planteada de la siguiente manera: madera – carbón – petróleo – metano.

Desde la revolución industrial la humanidad ha vinculado sus avances y su actividad a la energía. En el siglo XIX hubo una explosión en el consumo de carbón y desde entonces siempre se ha utilizado la energía para conseguir productos a mayor escala y creando mayor calidad de vida. En la actualidad, nuestra civilización tiene una gran dependencia a la energía, que extrae en su mayoría del petróleo y sus derivados. Así, países muy desarrollados e industrializados tienen muy altas demandas energéticas, como Estados Unidos que, con sólo un 5% de la población mundial consume el 25% de la energía mundial [1].

Las tablas 2.1 y 2.2 presentan datos de producción y consumo de energía a nivel mundial en el año 2.007, atendiendo a las diferentes regiones [2]. Se observa que la energía mundialmente se obtiene en su mayoría del petróleo. Las regiones donde más se consume petróleo es en Norte América, Europa y Rusia. Asia, como grupo de países en desarrollo económico, utiliza sobre todo el carbón, porque, aunque es más contaminante, permite el autoabastecimiento; También, se refleja que Rusia es un gran productor de gas natural y Oriente Medio es el gran exportador de petróleo.

Tabla 2.1. Producción de energía por combustibles fósiles [2].

	Petróleo		Gas Natural		Carbón		Total	
	MMTon	Porcentaje del Total	MMTon	Porcentaje del Total	MMTon	Porcentaje del Total	MMTon	Porcentaje del Total
Norte América	643,4	16,5	706,3	26,6	629,9	20,1	1979,6	20,4
C. y Suramérica	332,7	8,5	135,7	5,1	55,3	1,8	523,7	5,4
Europa y Rusia	860,8	22,0	968,2	36,5	445,4	14,2	2274,4	23,5
Oriente Medio	1201,9	30,8	320,2	12,0	0,5	0,0	1522,6	15,7
África	488,5	12,5	171,3	6,5	154,2	4,9	814	8,4
Asia	378,7	9,7	352,3	13,3	1850,2	59,0	2581,2	26,6
TOTAL	3906,0	100	2654,0	100	3135,5	100	9695,5	100

* Cantidades referidas a millones de toneladas equivalentes de petróleo al año.

Tabla 2.2. Consumo de energía, excluida eólica y solar [2].

	Consumo (MMton)	Incremento Anual (%)	Porcetanje del Total (%)	Procedencia (%)				
				Petróleo	Gas Natural	Carbón	Nuclear	Hidro-Electrica
Norte América	2839	1,6	25,6	40,0	25,7	21,6	7,6	5,2
C. y Suramérica	553	3,7	5,0	45,6	21,9	4,1	0,8	27,7
Europa y Rusia	2987	-0,7	26,9	31,8	34,8	17,9	9,2	6,3
Oriente Medio	574	3,0	5,2	51,1	46,9	1,1	0,0	0,9
África	344	4,9	3,1	40,1	21,8	30,7	0,9	6,4
Asia	3802	5,0	34,3	31,2	10,6	49,9	3,2	5,1
TOTAL	11099	2,4	100	35,6	23,8	28,6	5,6	6,4

* Cantidades referidas a millones de toneladas equivalentes de petróleo al año.

Con estos datos se puede decir que el desarrollo de los países actualmente está vinculado al consumo de energía, la economía mundial depende del suministro de combustibles fósiles. Además éstos no están distribuidos homogéneamente en el planeta. Por esta dependencia, los países productores pueden condicionar el libre desarrollo. Ejemplos de estas presiones son los grandes cambios en el precio del barril de crudo, que del 2.004 al 2.007 duplicó su precio [2], o el corte de suministro de gas natural desde Rusia hacia Ucrania durante el invierno a comienzos del 2.006.

El uso de derivados del petróleo como combustibles no parece la mejor opción, cuando es la materia propicia para convertirse a centenares de productos derivados más útiles y valiosos.

2.2 El Hidrógeno

Es fácil ver que las materias empleadas cada vez han tenido una estructura química más simple, con mayor relación H/C y cada una es más limpia que la anterior. El hidrógeno cumpliría esta regla, siendo más simple y limpio que ninguna, constituido sólo por hidrógeno.

El hidrógeno es el elemento químico más ligero, además del elemento más abundante, constituyendo aproximadamente el 75% de la materia del universo. A pesar de esto, en la atmósfera apenas se puede encontrar libre. La mayor parte del hidrógeno terrestre se encuentra formando parte de compuestos químicos tales como los hidrocarburos o el agua [3].

Sobre su historia, su descubrimiento fue relativamente tardío. En 1.766, Henry Cavendish fue el primero en reconocer el hidrógeno gaseoso como una sustancia discreta, identificando el gas producido en la reacción metal-ácido como "aire inflamable" y descubriendo que la combustión del gas generaba agua. Cavendish identificó el hidrógeno cuando experimentaba con ácidos y mercurio. Aunque asumió erróneamente que el hidrógeno era un componente liberado por el mercurio y no por el ácido, fue capaz de describir con precisión varias propiedades fundamentales del hidrógeno, por ello, tradicionalmente, se considera a Cavendish el descubridor de este elemento [3].

La tabla 2.3, compara algunas propiedades del hidrógeno frente a tres combustibles fósiles [4]. Se comparan el rango de inflamabilidad en volumen, la temperatura de autoignición, de evaporación y fusión, la energía para la ignición y las densidades energéticas en volumen y en peso.

Tabla 2.3. Comparativa de combustibles con el hidrógeno.

	Rango vol. Inflam.(%)	Temperatura Autoig.(ºC)	Temp. Evapor.(ºC)	Temp. Fusión (ºC)	Densidad E.vol (MJ/m^3 de liq)	Densidad E.peso (MJ/kg)
Metano	5 - 15	540 - 630	-162	-182	20,9	43,6
Gasolina	1,3 - 7,1	260 - 460	27 - 225	-40	31,1	48,6
Gasoil	0,6 - 5,5	180 - 320	190 - 345	-34	31,4	33,8
Hidrógeno	4 - 75	585	-252	-260	8,5	140,4

Analizando la tabla 2.3, se ve que, para el hidrógeno, el rango de inflamabilidad es muy alto. Este rango es aun más alto hablando en porcentaje en peso. 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. Sus densidades energéticas reflejan que volumétricamente no es muy competitivo, pero ocurre lo contrario gravimétricamente debido a su bajo peso específico.

2.3 La Economía del Hidrógeno

El hidrógeno se está planteando como una alternativa al actual sistema de energía mundial. En un futuro se podría llegar a eliminar la dependencia actual a los combustibles fósiles, generando H_2 de forma limpia y económica. Para la implantación de esta economía aun es necesario superar retos tecnológicos, económicos y sociales.

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

El aumento de la producción de H_2 también está ligado al desarrollo de las pilas de combustible, dispositivos donde la eficiencia en el aprovechamiento de la energía del hidrógeno es alta. Aún así la producción de hidrógeno sigue resultando costosa y además las materias primas siguen siendo de naturaleza fósil. Los procesos basados en energías renovables no están suficientemente desarrollados. Además la cadena de distribución de hidrógeno necesitaría un periodo de desarrollo, para poder equipararse a los actuales sistemas para los hidrocarburos. El almacenamiento del hidrógeno es un factor que varía mucho con respecto a los sistemas para los hidrocarburos. Este material tiene mucha menor densidad energética, por lo que se están investigando adsorbentes porosos e hidruros metálicos para el almacenaje. El precio y fiabilidad de las pilas de combustible, supone otra barrera para un uso generalizado de esta tecnología [5].

Una vez producido, su uso es similar al de los combustibles convencionales: se transportaría y reaccionando con oxígeno en un motor de combustión interna o en una pila de combustible, produciría energía y sólo vapor de agua como producto resultante.

Como se puede ver su consumo no es tan directo ni tan sencillo como en los combustibles fósiles, pero si se produce a partir de energías renovables, se obtendría sin

sumar más volumen al ciclo del carbono, pues en su utilización para generar energía, no se produce CO_2.

A la hora de consumir este combustible, hay varias alternativas. La más cercana al sistema de los actual de conseguir energía por los hidrocarburos, es utilizar el hidrógeno en motores de combustión interna, aunque esto presenta algunos problemas debido a sus propiedades, que hacen que la combustión dentro de la cámara de expansión sea demasiado violenta y rápida, lo que produce una ignición prematura que produce altas presiones puntuales en los cilindros, un incremento del calor por estas altas presiones, muchas oscilaciones acústicas y en general un pobre aprovechamiento de la energía [4]. Además de estos inconvenientes, por el funcionamiento de estos motores, se trabaja a altas temperaturas, así que al utilizar el aire de la atmósfera, se sigue produciendo NO_2, por la oxidación del N_2. Emitiendo este contaminante, no se cumple el objetivo de ser completamente limpio. De todos modos, algunos estudios, como los llevados a cabo por la empresa BMW, se han centrado en optimizar la combustión interna de hidrógeno, así han desarrollado el motor Hydrogen7, que puede funcionar tanto con gasolina como con hidrógeno [4].

Por las ventajas que conlleva, si se habla del hidrógeno como una nueva etapa energética en la humanidad, hay que hacer hincapié en las pilas de combustible. Éstas aprovechan las propiedades del hidrógeno y tienen unas características óptimas para cubrir las necesidades energéticas a distintos niveles. Son aparatos sin piezas móviles que producen electricidad a partir de una reacción química controlada del H_2 y O_2, para producir electricidad y agua, obteniendo altas eficiencias [1].

2.3.1 Pilas Combustible

Son sistemas que, alimentando hidrógeno y oxígeno, convierten la energía química directamente en energía eléctrica y térmica, dando como único subproducto agua. Además, la electricidad producida es constante, siempre que no se corte el alimento, y son silenciosas, eficientes y no generan sustancias contaminantes, ni si quiera NO_2 (ya que no trabaja a altas temperaturas). Los modelos actuales no son muy competitivos; para que lo sean, es necesario reducir el coste y aumentar su vida útil. En

comparación con un motor de gasolina convencional, el kW producido con este sistema aun cuesta cinco veces más.

Consisten en dos electrodos, el cátodo (positivo) y el ánodo (negativo) conectados por un electrolito. El flujo de hidrógeno y el oxígeno hacia el ánodo y cátodo, respectivamente, produce la reacción electroquímica global **(1)**.

$$H_2 + \tfrac{1}{2} O_2 \rightarrow H_2O \qquad \textbf{(1)}$$

Tiene un potencial electroquímico teórico de 1,23V ($0{,}40V_{hidrógeno}+0{,}83V_{oxígeno}$). Para conseguir mayores voltajes se combinan varias pilas en serie. Para la operación en continuo de varias pilas se necesita un control efectivo tanto del flujo de calor, como de los reactivos y productos. Las eficiencias que se están consiguiendo actualmente van de 45 a 65% y se piensa que podrían llegar hasta eficiencias del 80% [6] y [7]. Son eficiencias muy altas si se comparan con las de los actuales motores de explosión, en torno al 25%. En la figura 2.1, se muestra un esquema de una pila de combustible.

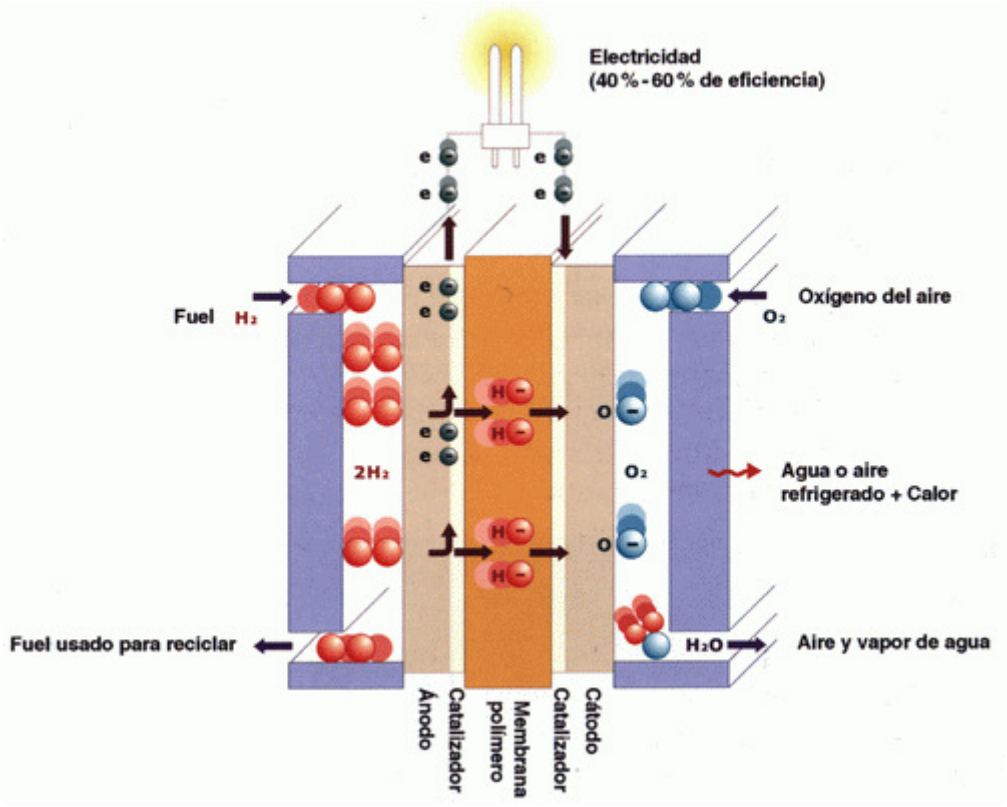


Figura 2.1 Funcionamiento de una pila de combustible tipo PEM.

Existen actualmente seis grandes tipos de células de combustible, cada una consigue diferentes eficiencias, costes, temperaturas de operación y se pueden utilizar para distintas aplicaciones. En la tabla 2.4 se muestran las características que diferencian a los distintos tipos, que son: pila de combustible alcalina (AFC), p.c. de metanol directo (DMFC), p.c. de carbonatos fundidos (MCFC), p.c. de ácido fosfórico (PAFC), p.c. de membrana polimérica electrolítica (PEMFC) y p.c. de óxido sólido (SOFC) [4].

Tabla 2.4. Diferentes tipos de celdas de combustible y sus propiedades.

	AFC	**DMFC**	**MCFC**	**PAFC**	**PEMFC**	**SOFC**
Electrolito	Hidróxido potásico	Membrana de polímero	Carbonato fundido líquido	Ácido fosfórico líquido	Membrana inter-cambio iónico	Cerámico
Temperatura de Operación (ºC)	60 - 90	60 - 130	650	200	80	1000
Eficiencia (%)	45 - 60	40	45 - 60	35 - 40	40 - 60	50 - 65
Potencia Típica (kW)	20	< 10	> 1000	> 50	250	> 200
Aplicaciones Posibles	Submarinos	Aplicaciones portátiles	Centrales energéticas	Centrales energéticas	Vehículos	Centrales energéticas

Así la MCFC y la SOFC, por tener una gran potencia, necesitará una inversión considerable y trabajan a grandes temperaturas, por lo que sería aconsejable su uso en centrales energéticas, mientras que las PEM son las más adecuadas para su aplicación en vehículos, lo que les confiere una gran importancia.

2.3.2 Aplicaciones Actuales del Hidrógeno

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

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

- **Industria del refino de petróleo**: Tiene muchas aplicaciones entre las que destaca el hidrocraqueo, donde su función es la de purificar una corriente de hidrocarburos eliminando de ésta el azufre y el nitrógeno.
- **Gas de síntesis**: Está compuesto por CO e hidrógeno. Este gas de síntesis se emplea como producto de partida en la síntesis de muchos compuestos orgánicos. Entre ellos destaca el metanol.
- **Industria alimenticia**: Se utiliza para modificar propiedades en las grasas, aceites y ácidos grasos, como son el punto de fusión, estabilidad química y disminución del color y olor.
- **Síntesis de Amoniaco**: Para ello se utiliza una mezcla de elevada pureza de nitrógeno e hidrógeno que reacciona en presencia de hierro como catalizador. El volumen de amoniaco producido es muy grande y en continuo crecimiento. Sus usos son muy variados: fertilizantes, explosivos, plásticos, fibras, etc.
- **Otros**: En muchos otros sectores se utiliza aunque en menores volúmenes: industria farmacéutica, química fina, electrónica, obtención de peróxido de hidrógeno (utilizado en la industria papelera), etc.

2.4 Métodos de Producción de Hidrógeno

El hidrógeno puede obtenerse de múltiples formas, aunque en la actualidad, se produce hidrógeno a partir sobre todo de hidrocarburos y no se le da mucha importancia a la procedencia de la energía para producirlo. Las materias primas pueden ser fósiles, renovables e incluso únicamente agua. Las materias primas fósiles no son recomendables por ser limitadas y porque se añadiría más cantidad de carbono al ciclo existente. En su lugar y de modo equivalente se pueden utilizar hidrocarburos derivados de la biomasa, de este modo, se podrían utilizar las mismas técnicas pero sin tener los problemas anteriores. Por último, producir hidrógeno por electrólisis del agua, tiene a favor que, utilizando agua para producirlo y producirse otra vez agua al consumirlo, se obtiene un ciclo cerrado sin subproductos.

Sobre la fuente de la que se extrae la energía necesaria en el proceso, se ha comentado que si esa energía proviene de un combustible fósil, no se consigue evitar el

problema inicial. En la tabla 2.5 se muestra un esquema sobre la sostenibilidad del proceso de producción del hidrógeno atendiendo a la distinta naturaleza de las materias primas y las fuentes de energía.

Tabla 2.5. Esquema sobre sostenibilidad del proceso.

Materia Prima	Fuente de Energía	¿Es Sostenible?
Fósil	Fósil	No
Renovable	Fósil	No
Fósil	Renovable	No
Renovable	Renovable	Si

Las líneas de investigación para hacer del hidrógeno un vector energético global se centran en optimizar las materias primas y las técnicas para conseguirlo. Se estudia la electrólisis del agua, reacción de productos de biomasa y compuestos no fósiles. 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.

A continuación, se enumeran los principales procesos para la obtención de hidrógeno, para desarrollarlos posteriormente:

- Reformado.
- Oxidación parcial.
- Gasificación.
- Procesos Foto-Electro-Químicos.
- Electrólisis del Agua.

2.4.1 Reformado

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.

$$C_nH_m + nH_2O \rightleftharpoons nCO + \left(m/2 + n\right)H_2 \quad \textbf{(2)}$$

$$CO + H_2O \rightleftharpoons CO_2 + H_2 \quad \textbf{(3)}$$

Se suelen utilizar hidrocarburos de bajo peso molecular. Las temperaturas de trabajo son cercanas a 1000ºC. La presión también afecta al equilibrio, favoreciendo la reacción a bajas presiones. Como catalizador el más utilizado es el níquel, aunque hay otras alternativas menos económicas con materiales de rutenio y rodio. El Fe_2O_3 cataliza la reacción de oxidación del CO. La primera reacción es exotérmica y el calor necesario se aporta por la combustión del propio hidrocarburo, mientras que la segunda es ligeramente exotérmica.

Por último el reformado de alcoholes, al igual que los anteriores, en una operación controlada, produce H_2 y CO_2. Tienen unas conversiones cercanas al 100%, que se favorecen trabajando con exceso de agua y catalizadores de Ni. Se suelen utilizar alcoholes ligeros como el etanol y el metanol, que se vaporizan fácilmente. Posteriormente se explicará más en profundidad esta alternativa.

2.4.2 Oxidación Parcial

Es un proceso exotérmico que consiste en oxidar parcialmente hidrocarburos, con una cantidad de oxígeno inferior a la estequiométrica. El producto es una mezcla de H_2 y CO. Las condiciones de operación varían si se cataliza o no la reacción, aunque siempre se trabaja a altas temperaturas. En la oxidación parcial no catalítica las temperaturas de operación son altas, entre 1.100 y 1.500ºC y se puede utilizar cualquier hidrocarburo, por pesado que sea, incluso el carbón. Las temperaturas de proceso para la oxidación parcial catalítica son mucho menores (600-900ºC) y como reactivo se utilizan mayoritariamente hidrocarburos ligeros. La reacción se desplaza hacia los productos con el aumento de la temperatura. A unos 800ºC la conversión es muy cercana al 100%. Los catalizadores que más se utilizan son los de níquel.

2.4.3 Gasificación

A partir de carbono en estado sólido, se produce un gas intermedio (CO). Reaccionando el CO con agua se consigue hidrógeno como producto y CO_2 como subproducto finales, por medio de la reacción de conversión del gas de agua (7). Se trabaja con déficit de oxígeno. Por este procedimiento se produce también metano (6).

$$C + O_2 \rightarrow 2CO \quad \textbf{(4)}$$

$$C + H_2O \rightarrow H_2 + CO \quad \textbf{(5)}$$

$$C + 2H_2 \rightarrow CH_4 \quad \textbf{(6)}$$

$$CO + H_2O \rightarrow H_2 + CO_2 \quad \textbf{(7)}$$

Este proceso es exotérmico y se suele operar a temperaturas del orden de los 1.000ºC.

2.4.4 Procesos Foto-Químicos

En ellos se utiliza la luz solar por sus propiedades energéticas. Se están llevando a cabo estudios para optimizar la Foto-electrólisis del agua especialmente con el uso de sistemas de semiconductores y electrolitos [7]. 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, $CuInSe_2$ y CdSe.

También hay estudios sobre la fotosíntesis de algas y bacterias [7]. Éstas capturan energía de la luz y la utilizan en reacciones fotoquímicas. Entran en juego moléculas del grupo de las quinonas. Gracias a éstas, se consigue un camino energéticamente más favorable que con otros materiales más comunes. El reto todavía está en conseguir controlar el proceso a gran escala.

2.4.5 Electrólisis del Agua

Este es el procedimiento más limpio para conseguir hidrógeno, ya que no se producen subproductos y el agua es la única fuente de hidrógeno. Consiste en descomponer el agua en hidrógeno y oxígeno mediante la aplicación de energía eléctrica y en presencia de un electrolito. El hidrógeno producido tiene una gran pureza y no necesita complicados sistemas de purificación. Aun así por este método se produce poco volumen debido a su alto coste derivado del alto consumo de energía eléctrica. Los electrolitos utilizados son del tipo alcalinos, sobre todo la potasa. Estas son las reacciones que se dan en la célula de electrólisis:

En el electrodo: $2H_2O \rightarrow 2H^+ + 2OH^-$ **(8)**

En el cátado: $2H^+ + 2e^- \rightarrow H_2$ **(9)**

En el ánodo: $2OH^- \rightarrow {}^1\!/\!_2\, O_2 + H_2O + 2e^-$ **(10)**

Reacción global: $H_2O \rightarrow {}^1\!/\!_2\, O_2 + H_2 \quad \Delta Hr = 285\, {}^{kJ}\!/\!_{mol}$ **(11)**

En el ánodo se lleva a cabo la oxidación, donde se ceden electrones y en el cátodo se da la reducción donde se absorben. El voltaje necesario para descomponer el agua es de 1,23 V, pero debido a las pérdidas óhmicas en el electrolito y los electrodos, obligan a trabajar con potenciales entre 1,8 – 2,2V por célula. A mayores temperaturas de operación, disminuye el trabajo aplicado, pero por el contrario, aumenta la corrosión y la evaporación. Así que se llega a temperaturas de compromiso que rondan los 80ºC.

2.4.6 Comparativa de los procesos de producción

En la tabla 2.6, se comparan las características de los procesos antes descritos con el fin de ver sus diferencias y cuales son más convenientes. Las variables que se comparan son la eficiencia, el coste de producción y la emisión de carbono de los principales procesos.

Tabla 2.6. Eficiencia, coste y emisiones de los distintos procesos [8] y [9].

Proceso	Eficiencia (%)	Coste (€/ton H_2)	Emisión de Carbono
Oxidación Parcial de Nafta (C7)	86	14	alta
Gasificación	86	11	media
Reformado de Metano	90	9	alta
Electrólisis de Agua	80	25	nula

A continuación, en la tabla 2.7 se muestran la pureza del H_2 producido y las condiciones de operación de los procesos más consolidados que son el reformado y la oxidación parcial.

Tabla 2.7. Producción, y consumo de los procesos de producción [8] y [9].

Materia Prima	Proceso	% H_2 (vol)	Energía Necesaria (kJ/mol H_2)	Temperatura de reacción (K)
Metano	Reformado	64,1	284	1050
	Oxidación parcial	43,8	296	1550
Metanol	Reformado	61,8	292	550
Etanol	Reformado	62,6	290	900
Nafta (C7)	Reformado	58,2	299	1100
	Oxidación parcial	32	341	1600

Se observa que la electrólisis es el proceso que peor eficiencia presenta y el método más caro de obtener hidrógeno de los expuestos, a favor tiene que el hidrógeno producido es de muy alta pureza. En el otro extremo, el reformado con vapor resulta ser claramente el método más económico. En cuanto a los datos de la tabla 2.7, para el caso de la oxidación parcial se produce menor porcentaje de H_2, además de tener unas condiciones de operación más desfavorables. Dentro de los datos del reformado, utilizar el etanol como materia prima, produce mayor porcentaje, con una menor energía necesaria. Además, sólo el reformado de metanol, tiene una temperatura óptima de trabajo inferior.

El reformado parece la alternativa más interesante, ya que se trata de una técnica madura y optimizada con conversiones que llegan al 90%. Utilizando alcoholes simples, (sobre todo el etanol) en lugar de metano, se produce menos CO y más H_2 en los gases de salida. Además, los alcoholes se descomponen fácilmente

En apartados previos se ha comentado la importancia que tienen los procesos energéticos con producción neta de carbono nula. Sería interesante una producción de hidrógeno mediante reformado de etanol proveniente de biomasa. Con biomasa se pueden producir alcoholes simples por fermentación anaeróbica. El producto de la fermentación es una mezcla de agua y alcohol y como el agua también entra en juego en el reformado, desarrollar un sistema para reformar directamente los productos de la fermentación de la biomasa simplificaría el proceso.

Sintetizando, el reformado de etanol de naturaleza renovable, podría suponer la producción de hidrógeno de un modo económicamente viable y sostenible utilizando

energía proveniente de energías renovables y las materias primas procedentes de la biomasa.

2.5 Reformado de Etanol con Vapor

El reformado de etanol es un proceso endotérmico que si se controla convenientemente, da lugar únicamente a H_2 y CO_2 como productos. Sin embargo, en el proceso global de reformado de etanol con vapor, se pueden encontrar otros productos como el CO, metano, acetaldehído y etileno. De estos es importante eliminar el CO ya que es tóxico y si se introduce en una célula de combustible, envenena los catalizadores de platino utilizados en las celdas de combustible, reduciendo su efectividad. Para realizar esta conversión de CO en CO_2, se utiliza un exceso de agua, que facilitará reacción de conversión del gas de agua.

La reacción (12) es la reacción global que se produce en el reformado de etanol, la cual tiene varios pasos intermedios, que dependen de las condiciones de operación.

$$CH_3CH_2OH + 3H_2O \leftrightarrow 2CO_2 + 6H_2 \quad \textbf{(12)}$$

Según el camino que se siga para llevar a cabo la reacción, se producirá la reacción de deshidrogenación o la de deshidratación del etanol [10]. En la reacción (13), el producto intermedio de reacción es el acetaldehído que por descarbonilación (14) produce metano y monóxido de carbono. Posteriormente el metano producido, en presencia de agua, se descompone según la reacción (15) también en monóxido de carbono e hidrógeno.

$$CH_3CH_2OH \leftrightarrow CH_3CHO + H_2 \quad \textbf{(13)}$$

$$CH_3CHO \leftrightarrow CH_4 + CO \quad \textbf{(14)}$$

$$CH_4 + H_2O \leftrightarrow CO + 3H_2 \quad \textbf{(15)}$$

El otro camino posible se muestra en la reacción (16) es la deshidratación del etanol y produce como intermedio de reacción etileno, el que fácilmente se puede

transformar en coque e hidrógeno, reacción (17), o descomponerse en presencia de agua, resultando hidrógeno y monóxido de carbono, como muestra la reacción (18).

$$CH_3CH_2OH \leftrightarrow C_2H_4 + H_2O \quad \textbf{(16)}$$

$$C_2H_4 \leftrightarrow 2C + 2H_2 \quad \textbf{(17)}$$

$$C_2H_4 + 2H_2O \leftrightarrow 2CO + 4H_2 \quad \textbf{(18)}$$

Como se ha comentado, el monóxido de carbono que se genera en estas reacciones conviene oxidarlo para convertirlo en dióxido de carbono (19) para evitando el contenido de CO y a su vez contribuyendo a aumentar la producción de H_2.

$$CO + H_2O \leftrightarrow CO_2 + H_2 \quad \textbf{(19)}$$

En la figura 2.2, se presentan de modo esquemático los dos caminos que puede seguir la reacción de reformado de etanol.

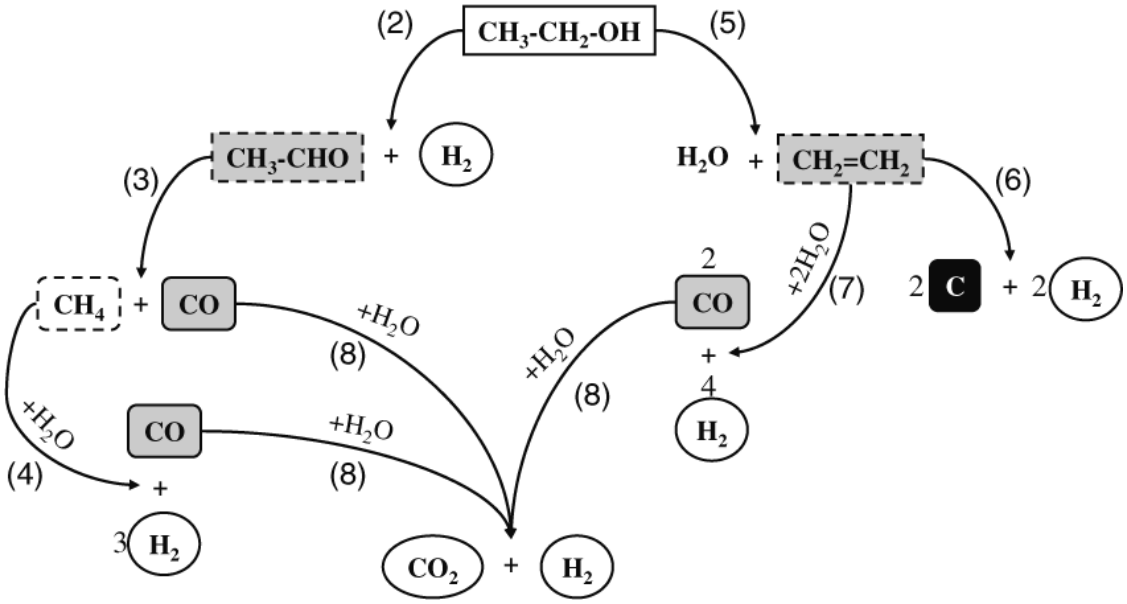


Figura 2.2. Esquema del mecanismo de la reacción de reformado de etanol con vapor.

2.5.1 Catalizadores para reformado de etanol con vapor

Se han hecho estudios [10], [11] y [12] sobre la catálisis del proceso de reformado de etanol con vapor en los que los catalizadores de metales de transición presentan buenas actividades y selectividad. Interesa favorecer el mecanismo de la deshidrogenación ya que la deshidratación produce coque que se deposita en las zonas

activas del catalizador, acabando con su actividad, además de obtener una buena selectividad hacia el hidrógeno. El objetivo de utilizar estos catalizadores es el de favorecer la reacción y desplazarla hacia los productos consumiéndose todos los intermedios de reacción, para alcanzar la máxima producción de H_2.

La actividad catalítica relativa de metales en la reacción (a 550ºC y 0,1MPa) es la siguiente [4]:

Ru > Rh > Ir > Ni > Pt > Pd

Aunque el Ni no es el que mejor comportamiento demuestra ni presenta el mejor comportamiento frente a la desactivación, tiene un coste muy bajo comparado con el resto de materiales. Por ello, el Ni es uno de los metales más extendidos para catalizar esta reacción.

El soporte del metal activo es de gran importancia para aumentar la superficie específica y la dispersión. Puesto que este proceso se lleva a cabo a altas temperaturas, este soporte debe poseer una alta resistencia térmica. Esta resistencia es necesaria, tanto para su estructura, como para las interacciones entre los centros activos y el material de soporte, que debe ser suficiente para que al trabajar a altas temperaturas, el metal no se libere y se pueda perder o surja el efecto de sinterización, por el cual pequeñas partículas de catalizador se unen, formando partículas más grandes y proporcionando menor superficie activa. Por otro lado la interacción soporte-catalizador tampoco debe ser demasiado fuerte, ya que podría llegar a disminuir la actividad.

El artículo de A.J. Vizcaíno y col. [10] se centra en la catálisis de esta misma reacción. Los resultados demuestran que interesan catalizadores con baja acidez, ya que, un catalizador con carácter ácido, potenciaría la reacción por el camino de la deshidratación y favorecería la deposición de coque. Así pues los catalizadores que utilizan alúmina en lugar de sílice, presentan menores conversiones de etanol y agua, además de menor selectividad hacia el hidrógeno y una mayor deposición de coque. Dentro de los catalizadores de sílice, los que tienen la estructura SBA-15, presentan mejores selectividades hacia la producción de hidrógeno con una menor desactivación por la deposición de coque. Con sílice mesoestructurada SBA-15, se obtienen catalizadores más favorables para esta reacción que con sílice amorfa, MCM-41, y n-ZSM-5.

2.5.2 Condiciones de Operación

A altas presiones la reacción se desfavorece, ya que por cada reactivo, se producen dos moléculas de productos. Estudios sobre las temperaturas de reacción, demuestran que la conversión del etanol es total hasta los 600ºC, que comienza a decrecer, mientras que la selectividad hacia el hidrógeno aumenta con la temperatura, situándose entorno al 95% entre 600 y 650ºC [11].

Por último, a partir de los 600ºC, el fenómeno de sinterización de las partículas de níquel es bastante importante con la temperatura, formándose partículas más grandes, que reducen la superficie activa del catalizador y por tanto reduciendo la actividad y la selectividad. Por todo ello, se puede decir que con catalizadores de níquel, una temperatura apropiada para llevar a cabo la reacción de reformado de la corriente de etanol y agua es de 600ºC.

2.6 Materiales Mesoestructurados

Atendiendo al tamaño de poro, la IUPAC (International Unión of Pure and Applied Chemistry), se pueden hacer tres grupos de materiales porosos: los materiales microporosos que tienen un diámetro de poro inferior a 20Å, los mesoporosos con poros comprendidos entre 20 y 500Å y los macroporosos de poros mayores a 500Å. Para la reacción de reformado de etanol, se puede elegir cualquier tipo, ya que la reacción se produce en fase gas y ni las moléculas de los reactivos ni de los productos son lo suficientemente voluminosas como para excluir un tipo de material.

Como se ha explicado en el anterior apartado el uso del material mesoestructurado SBA-15, da buenos resultados en el reformado. Ejemplo de ello son los resultados publicados en estudios hechos por A.J. Vizcaíno y col., donde se compara la estructura SBA-15 con otros materiales silíceos mesoestructurados como soportes de catalizadore de Cu-Ni para reformado de etanol [10]. En este estudio se observa como la uniforme distribución de poros, así como su amplio tamaño acaban por producir un

menor tamaño en las partículas metálicas. La fase activa en este caso fue adicionada por impregnación a humedad incipiente y se trataba de una mezcla de níquel y cobre. Esta mezcla, parece que reduce la deposición de coque en los centros activos.

El grado de dispersión del níquel y otros metales en este material, confiere altas superficies activas. Esta buena dispersión del níquel en la SBA-15 también se ha utilizado para sintetizar catalizadores para otras reacciones, como los estudios realizados por H. Liu y colaboradores, donde se modifica las propiedades de la SBA con cerio y lantano para la descomposición de amoniaco [12], o el artículo publicado por Y. Park y col. sobre la deshidrocloración del 1,1,2-tricloroetano [13].

Los dos métodos principales para adicionar el metal en estructura SBA-15 han sido por síntesis directa y por impregnación, habiendo mayor número de artículos dedicado a este último [10] y [11]. En el artículo de A. Carrero y col. [11], se estudian las diferencias entre los dos métodos de síntesis de catalizadores Ni-SBA. El método por síntesis directa da lugar a materiales con uniones entre el metal y el soporte más fuertes, resisten mayores temperaturas, pero dan resultados a menores conversiones. Los catalizadores sintetizados por síntesis directa soportarían mejor sucesivas etapas de oxidación del coque que se deposita en el reformado para restablecer la actividad.

Q. Dai y col. [14] también han estudiado la opción de la síntesis directa. Esta síntesis llevada a cabo en dos pasos tiene mejores resultados. Los dos pasos consisten en cambiar el pH de la disolución de síntesis en un paso intermedio. De este modo, al comienzo a bajos pH, se consigue una estructura con una buena distribución de poros y en una segunda etapa, aumentando el pH (pero en medio ácido) se consigue una buena adición del metal a la estructura.

SBA-15 es un material silíceo y, por tanto, tiene una superficie de una baja acidez y buenas propiedades texturales, que no favorecerán la formación de coque durante la reacción. Este material presenta un área específica superior a 600m^2/g y unas propiedades adecuadas para el uso en catalizadores para en esta reacción. Tiene mesoporos de 30-300Å distribuidos en una estructura ordenada con canales alargados y uniformes [15].

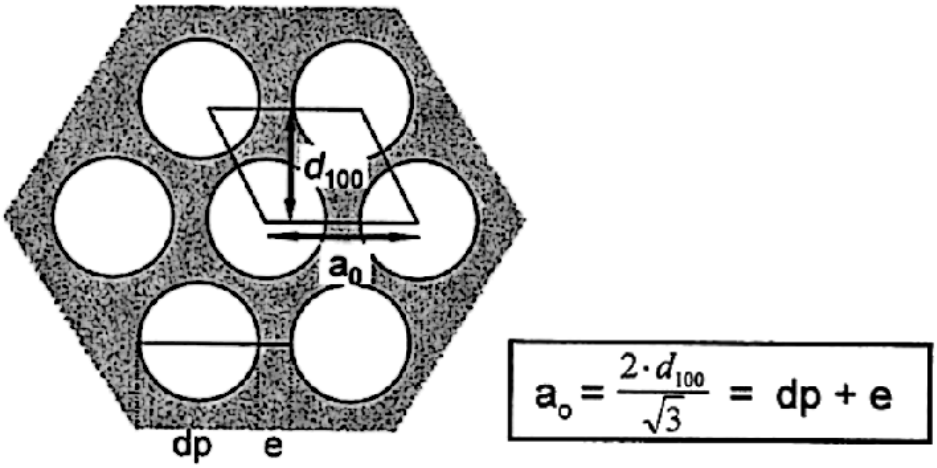


Figura 2.3. Estructura hexagonal de la red de SBA.

Para su síntesis, se utiliza un surfactante de copolímeros tribloque, que producen el ordenamiento mesoestructurado de distribución hexagonal y con tamaños de poro uniforme, como se observa en la figura 2.3. Como surfactante se utiliza el Pluronic P123 (óxido de etileno, metileno y propileno EO_{20} MO_{70} PO_{20}). Las concentraciones óptimas de surfactantes para una correcta síntesis son entre 0,5 - 6% en peso, por encima sólo se produce gel de sílice, y por debajo sílice amorfa. Con la posterior adición de un compuesto que aporta el silicio necesario como es el TEOS (Tetraortosilicato) a una temperatura de unos 40ºC y pH muy ácido (por debajo del punto isoeléctrico de la sílice pH<2), se consigue formar la estructura hexagonal.

Por calcinación a temperaturas superiores a 500ºC, se consigue eliminar el surfactante y obtener la estructura consolidada. De este modo se consiguen largos canales con distribución hexagonal, y de diámetro de poro uniforme. En la figura 2.4, se puede ver un esquema de cómo se crea la estructura para posteriormente eliminar el surfactante dando lugar a los canales.

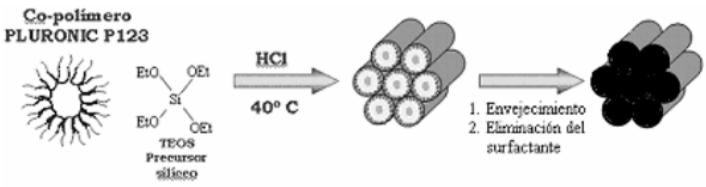


Figura 2.4. Esquema de las etapas de formación de la estructura del material SBA-15.

Se ha observado que en el proceso de síntesis, además de los mesoporos que producen canales, se producen microporos en las paredes que separan estos canales

(figura 2.5). Estos microporos adicionales se producen debido al carácter hidrófilo de los óxidos de etileno que contiene el surfactante. Cuando se forma la estructura de sílice quedan algunas cadenas de surfactante atrapadas entre la sílice de las paredes. Siendo estas cadenas, las que al aplicar altas temperaturas para calcinar el material, salen de las paredes, dejando en su lugar microporos de diámetros entre 10-30 Å.

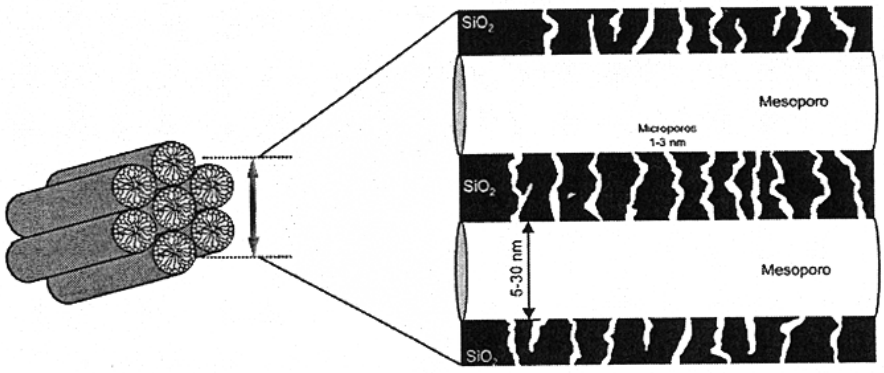


Figura 2.5. Esquema de microporos y mesoporos en la estructura del material SBA-15.

Como la síntesis del soporte tiene que ser muy controlada y además hay que introducir durante la misma el catalizador metálico, habrá que tener en cuenta si el método elegido interfiere en la formación del material poroso y si las propiedades del mismo se ven afectadas, ya que si es así también se afectará la actividad catalítica.

3. OBJETIVOS

3. OBJETIVOS

El principal objetivo de este trabajo es la preparación mediante el método de síntesis directa de catalizadores mesoestructurados Ni/SBA-15 para su aplicación posterior en la obtención de hidrogeno mediante la reacción de reformado con vapor de etanol.

Para ello, se definieron los siguientes objetivos:

1.- Determinar el pH de la síntesis, el precursor y porcentaje de Ni que favorecen el ordenamiento mesoscópico y la incorporación del níquel en la estructura de la SBA-15.

2.- Seleccionar aquellos catalizadores que presenten una elevada actividad catalítica y que conduzcan a elevadas selectividades hacia la formación de hidrogeno, minimizando su desactivación por deposición de coque.

4. PROCEDIMIENTO EXPERIMENTAL

4. PROCEDIMIENTO EXPERIMENTAL

4.1. Reactivos

Los reactivos utilizados en los experimentos, aunque sean el mismo compuesto y con la misma pureza, en ocasiones producen distintos resultados por el mero hecho de ser de distinta marca. Es por ello que a continuación se presenta una lista con los compuestos, así como sus purezas y las marcas comerciales que se han utilizado.

- Ácido clorhídrico, HCl, (35%); Scharlau.
- Amoniaco, NH_3 (32%); Scharlau.
- Helio, He (99,996%); Praxair.
- Hidrógeno, H_2 (99,998%); Praxair.
- Nitrógeno, N_2 (99,999%); Air Liquid.
- Etanol, C_2H_5OH, grado HPLC (99%); Scharlau.
- Nitrato de níquel (II) hexahidratado, $Ni(NO_3)_2 \cdot 6H_2O$, (97%); Aldrich.
- Cloruro de níquel (II) hexahidratado, $NiCl_2 \cdot 6H_2O$, (98%); Scharlau.
- Acetato de níquel (II) tetrahidratado, $Ni(CH_3COO)_2 \cdot 4H_2O$, (99%); Scharlau.
- Pluronic P123 (Poli(óxido de etileno)-poli(óxido de propileno)-poli(óxido de etileno)), (EO_{20}-PO_{70}-EO_{20}); Aldrich.
- Tetraetilortosilicato (TEOS), $C_8H_2O_4Si$, (98%); Aldrich.
- Agua desionizada, H_2O.

4.2. Instalación Experimental

La actividad de los catalizadores estudiados en el presente trabajo en la reacción de reformado de etanol con vapor se ha medido en una unidad 'Microactivity-Pro'. Es un reactor conectado a un ordenador, el cual recoge los datos. Mediante software se pueden programar distintos métodos, para monitorizar las reacciones y las condiciones de operación. 'Adkir' es el programa para controlar el reactor desde un PC. Mediante un cromatógrafo de gases del tipo 'Varian CP-3380', conectado en serie al reactor se han analizado los productos de reacción en discontinuo

En la figura 4.1, se presenta un esquema de la instalación del reactor-cromatógrafo en el que se han llevado a cabo todos los experimentos sobre actividades catalíticas. El equipo de la izquierda corresponde con el cromatógrafo, mientras que el de la derecha corresponde con la sección de reacción.

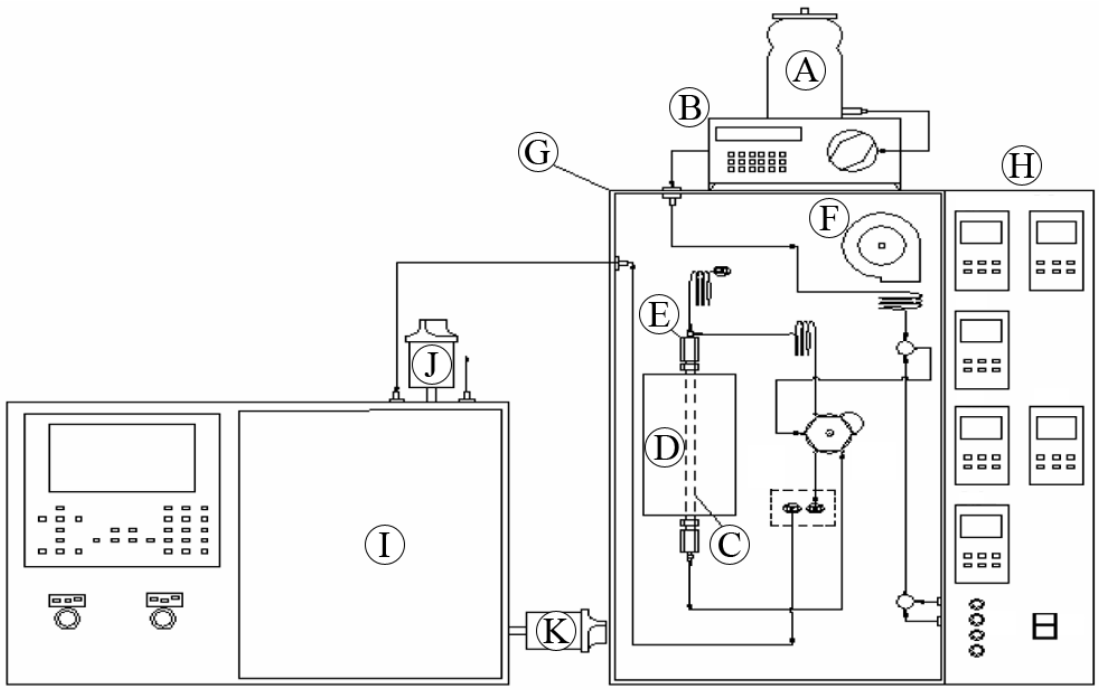


Figura 4.1. Esquema de la disposición del cromatógrafo y el reactor.

El recipiente donde se almacena la disolución de agua-etanol preparada se encuentra rotulado con la letra (A). Desde este recipiente, la bomba (B) alimenta al reactor el caudal previamente seleccionado en el programa informático. Esta bomba es de tipo peristáltico, del modelo 'Gilson HPLC'. El reactor (C) consiste en un tubo de acero inoxidable 316 (Dint = 9,2mm, L = 300mm) de 'Autoclave Engineers', que tiene en su parte inferior un estrechamiento de la sección. Con lana de cuarzo en este estrechamiento, se crea un soporte para el material catalítico, quedando un lecho fijo catalítico. El alimento atraviesa este lecho, produciéndose la reacción.

Los reactivos son precalentados, al igual que el gas inerte (nitrógeno), que arrastrará a los reactivos y productos. Para el control del caudal de gases, se utilizan controladores de flujo másico, 'Hi-Tech Bronkhorst'.

Para que se de la reacción a las temperaturas requeridas, la camisa calefactora (D) que recubre al reactor, está controlada por el software que recibe información del termopar de acero 316 y 1,5mm de diámetro (E) que está introducido hasta el lecho fijo. Con este sistema se puede establecer temperaturas en el reactor de hasta 700ºC (±2ºC). Además, para mantener todo el recorrido de las corrientes de reactivos y productos a alta temperatura, para asegurar que todos los compuestos están en fase gas, se dispone del ventilador centrífugo (F), que homogeniza la temperatura dentro de la cámara del equipo (G), en torno a 190ºC.

En la parte externa del 'Microactivity-Pro', se encuentran los indicadores de los controladores de las variables del proceso (H). Se pueden modificar los parámetros en estos controladores directamente o utilizar el software 'Adkir'. Están monitorizados la temperatura en el interior del reactor, la temperatura del trazado, es decir del interior de la cámara, la presión del trazado de los reactivos, caudal de nitrógeno, caudal de oxígeno y caudal de hidrógeno en la alimentación.

En el panel (H) en la parte inferior derecha se encuentra el interruptor general y junto a el, un grupo de interruptores para activar o desactivar elementos del sistema. Las acciones de cada uno de ellos se explican a continuación:

- Reacción: coloca la válvula de seis vías en la posición para que el alimento pase por el reactor o por el contrario para que se haga un bypass.
- Auxiliar: Activa o desactiva un enclavamiento que salta cerrando la entrada de los gases cuando la presión del reactor supera la presión de alarma.
- Peltier: Actúa sobre el condensador que funciona a 4ºC para separar los compuestos menos volátiles, como son el agua, etanol no reaccionado y acetaldehído, en un condensado que posteriormente se recoge.
- Puerta: Para abrir o cerrar la puerta que funciona con válvulas neumáticas.

La siguiente imagen corresponde al interfaz de usuario del programa 'Adkir' para el control y la toma de datos del equipo de reacción:

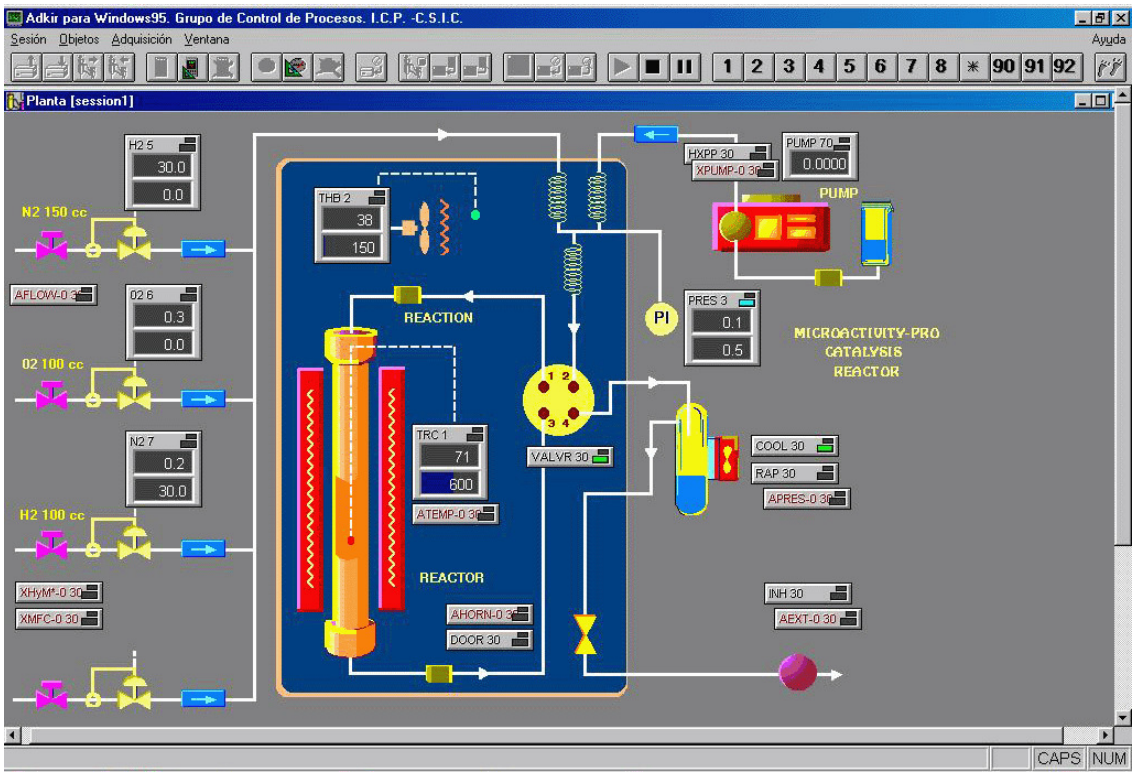


Figura 4.2. Pantalla del interfaz de usuario 'Adkir' para el control del reactor.

Los productos de la reacción, antes de ser analizados por cromatografía de gases, pasan por una unidad termoeléctrica con efecto Peltier, donde se condensan y separan los reactivos no convertidos. Debido a su baja volatilidad, también condensará acetaldehído, que es un intermedio de reacción. El resto de productos, sigue el recorrido hacia el cromatógrafo de gases (I).

Cada determinado tiempo, se da la orden, al cromatógrafo, de inyectar los gases que están saliendo del reactor. En ese momento, se activa una válvula neumática de muestreo (J), que carga un "loop" a 200ºC con un volumen de 250 microlitros, así se asegura que en la muestra de gases no haya ningún líquido.

Para una buena definición del cromatograma, se utilizan dos columnas. Primero se hacen pasar los gases productos de reacción por una columna 'HayeSep Q' (6m x 2mm ∅) para posteriormente, una vez separado el hidrógeno de la mezcla, se conecta en serie por la acción de una válvula neumática de seis vías 'Vici' (K), una segunda columna 'Sieve 13X' (1m x 2mm∅), que facilita la separación del resto de compuestos. El orden de salida de los compuestos del sistema de columnas es el siguiente:

- Hidrógeno.

- Metano.
- Dióxido de carbono.
- Nitrógeno.
- Monóxido de carbono.
- Etileno.
- Agua.
- Acetaldehído.
- Etanol.

Los productos condensados, tras terminar con la reacción, donde se han ido recogiendo y pesando a intervalos de tiempo, se inyectan de modo manual en el cromatógrafo, con una microjeringa. De igual modo que para los productos más ligeros, el líquido inyectado se vaporiza en un "loop", para trabajar sólo con gases y posteriormente se hace pasar por el sistema de columnas. El orden de salida de los distintos compuestos en este caso es el siguiente:

- Agua.
- Acetaldehído.
- Etanol.

El detector utilizado para diferenciar entre los compuestos que salían de las columnas, ha sido uno de conductividad térmica (TCD), que ha trabajado a 150ºC. Consiste en cuatro filamentos calentados que actúan como resistencias. Dos de ellos están expuestos a una corriente de referencia, compuesta únicamente por el gas portador, los otros dos se exponen a la corriente de salida de las columnas, que además del gas portador, contiene los gases de los productos eluídos. Esta diferencia, genera diferencias de transferencia de calor entre los filamentos y la corriente gaseosa. El cambio de temperatura, produce un cambio en la resistencia del filamento y por tanto cambia la intensidad que circula por los mismos. Con esa intensidad frente al tiempo, se obtiene el cromatograma que nos dará información cuantitativa y cualitativa sobre los productos de reacción.

Tanto el control del cromatógrafo, como la recogida de datos, se hacen también a través de la conexión al PC. El programa utilizado en estos experimentos ha sido el 'Varian Star Cromatography Workstation V.5.31':

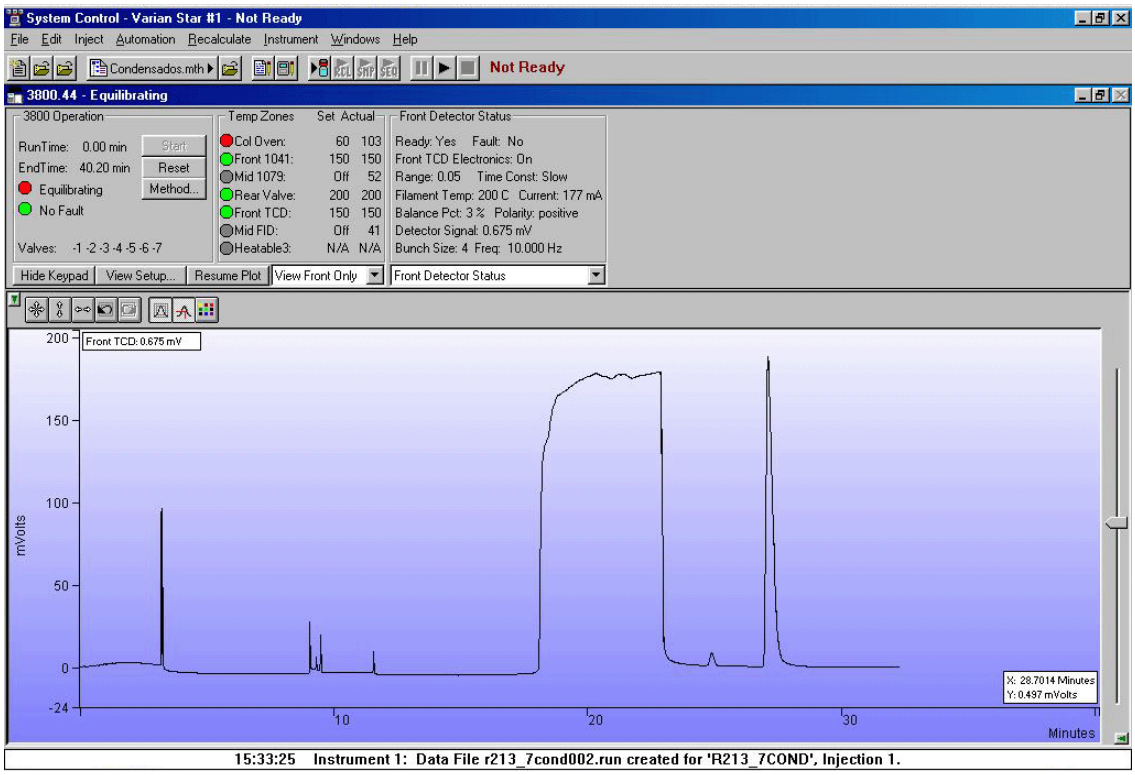


Figura 4.3. Pantalla del Varian Star Cromatography para el control del cromatógrafo.

4.3. Metodología Experimental

Para el estudio de los factores que afectan a la catálisis de la reacción, se han sintetizado los distintos tipos de catalizadores, se han comprobado sus propiedades y por último se han probado en una reacción química, similar a la que se daría industrialmente. Por tanto para explicar la experimentación se va a dividir en tres apartados:

- Síntesis de catalizadores.
- Caracterización de las propiedades de los catalizadores sintetizados.
- Reacción de reformado de vapor de etanol con cada catalizador preparado.

4.3.1. Síntesis de catalizadores

Se van a estudiar 13 catalizadores modificando sus variables de síntesis. Para poder comparar cómo afecta cada variable y en cada caso, cual es el valor óptimo, se sintetizan varios catalizadores con el mismo método, y modificando una de las variables. Las variables son:

- Método de síntesis; el método de síntesis directa o por impregnación a humedad incipiente.
- Precursor del níquel; los compuestos de acetato de níquel, cloruro de níquel y nitrato de níquel.
- Momento de adición del níquel; respecto a la adición del TEOS que aporta la sílice para formar la mesoestructura. Adición del níquel previamente, posteriormente o simultáneamente.
- pH en la síntesis del material:
  - · pH en la síntesis; valor en las primeras etapas de la síntesis. Varía entre 0,5 y 3,5.
  - ·pH en el envejecimiento; valor en la última etapa de envejecimiento. Varía entre 0,5 y 7,0.

La tabla 4.1 presenta un resumen de los métodos elegidos para cada catalizador.

Tabla 4.1. Catalizadores sintetizados y variables modificadas.

Nombre Catalizador	Método de Síntesis	Precursor de Ni	Momento Adición Ni	pH en Síntesis	pH en Envejecimiento
Contenido Ni < 4%					
SCb-1	Directa	Cloruro	Previa	0,5	0,5
SCb-2	Directa	Cloruro	Previa	3,5	3,5
SCb-3	Directa	Cloruro	Previa	0,5	3,5
SCb-4	Directa	Cloruro	Previa	0,5	5,0
Contenido Ni ~ 6%					
SC-5	Directa	Cloruro	Previa	0,5	3,5
SA-6	Directa	Acetato	Previa	0,5	3,5
SN-7	Directa	Nitrato	Previa	0,5	3,5
SC-8	Directa	Cloruro	Simultánea	0,5	3,5
SC-9	Directa	Cloruro	Posterior	0,5	3,5

Todos los catalizadores estudiados han tenido en común el material mesoestructurado SBA-15. Los pasos seguidos para la síntesis directa son los siguientes:

a. Disolución de 8g. de Pluronic 123, que es un copolímero de óxido de etileno y propileno de alto peso molecular (5.800g/mol). Éste es el surfactante que al disolverse se distribuye en forma de micelas que serán las encargadas de ordenar la estructura mesoporosa. Se diluye un volumen de una disolución de ácido clorhídrico 1,9N, previamente preparada por la dilución de 98,96g. de ácido concentrado con agua desionizada, hasta un volumen de 500mL (el volumen diluido dependerá de pH de cada caso). Los reactivos que se tomaron fueron los indicados anteriormente con sus correspondientes purezas. Para conseguir diluir el Pluronic, se deja una agitación suave (60rpm.) durante cuatro horas.

b. Adición de los precursores inorgánicos. Una vez disuelto el Pluronic, se introduce el vaso de precipitados en un baño a 40ºC con agitación. A los 30 minutos se añaden los siguientes reactivos, que variarán en función del caso. Existen tres posibilidades: Adición del precursor de níquel y posteriormente (30 min) el precursor de silicio; Que sea una adición de los dos de modo simultáneo; Que la adición del precursor de níquel sea 30 minutos posterior a la adición del precursor de sílice. La preparación de cada precursor se realiza:
   - La adición del precursor de níquel se lleva a cabo disolviendo completamente el compuesto de níquel elegido en una disolución ácida. El objetivo es obtener unos porcentajes en peso finales del 7% en peso de níquel.
   - La adición del precursor de sílice se lleva a cabo disolviendo completamente 17,26g de TEOS (tetraetilortosilicato) en medio ácido. Con este paso, se comienzan a formar la estructura con el silicio añadido.

   Para favorecer la formación de la estructura, se aumenta la agitación a 500rpm y se mantiene 20 horas en el baño. Durante este tiempo se mantiene tapado para evitar la pérdida de volumen por la evaporación de etanol a 40ºC:

$$Si(OEtOH)_4 + Pluronic \xrightarrow{H_2O,HCl} SiO_2 + 4EtOH$$

c. Envejecimiento de la estructura. Para ello se pasa la suspensión de estructura silícea a un recipiente hermético que soporta altas temperaturas y se introduce en un horno a 110ºC durante 24 horas.

d. Filtración a vacío. Pasadas las 24 horas de envejecimiento, se separa el sólido del líquido. Para ello se utiliza un embudo y un kitasato, que conectado a una de las líneas de vacío del laboratorio. El sólido que se ha conseguido es difícil de filtrar por sus características. Tiene una gran porosidad que dificulta la extracción del líquido, es por ello que se elige la filtración a vacío, que por una diferencia de presión entre los dos lados del filtro, favorece que el líquido consiga atravesar la torta de sólido poroso que se forma en la parte inferior. Aun con esta filtración, el material no queda completamente seco. Debido a esto, se deja expuesto al aire 12 horas.

e. Eliminación del surfactante. La estructura que se tiene en este punto no es porosa, ya que el copolímero que formaba las micelas y que ha coordinado la estructura, todavía se encuentra en el interior de los tubos. Por ello es necesario eliminarlos para conseguir la estructura mesoporosa final. Para ello, se calcina el catalizador en una mufla. Se parte de temperatura ambiente y con una rampa de calentamiento de 1,8ºC/min, llegando a 550ºC, temperatura que se mantiene durante 5 horas. La calcinación se hace de este modo progresivo para que en la eliminación del surfactante, la estructura de sílice no se vea afectada y pierda porosidad.

4.3.2. Caracterización de catalizadores

Una vez preparado cada catalizador, es sometido a distintos análisis, con el fin de determinar sus propiedades. Estos datos serán necesarios para explicar los comportamientos al catalizarla reacción estudiada. A continuación se explica en qué consisten los ensayos de caracterización realizados:

- Análisis Textural. Isoterma de adsorción/desorción de N_2 a 77K.

Es un análisis utilizado para determinar propiedades texturales en materiales porosos. Se determina la superficie específica, el volumen de poro y la distribución del tamaño de los poros. Estas propiedades se calculan a partir de modelos matemáticos con los datos que se obtienen en el proceso de adsorción y de desorción. El equipo utilizado para este análisis fue un 'Micrometrics – Tristar 3000'.

Primeramente se fuerza una fisisorción de nitrógeno sobre la superficie del material. Para ello se pasa una corriente de N_2 por el material estudiado y se va aumentando la presión a la vez que se mide qué cantidad se va adsorbiendo de gas. Esta cantidad se debe a la superficie que tenga el material, es ahí donde se forma un equilibrio entre el nitrógeno adsorbido y el que está en fase gas. La presión de trabajo evoluciona de 0,3 a 700mmHg

Posteriormente se va reduciendo la presión parcial y se mide cómo se va desorbiendo el gas. Estas dos etapas se realizan a una temperatura constante. De este modo se obtienen dos isotermas, una de adsorción y otra de desorción. La presión vuelve a descender de 700 a 215 mmHg.

El modelo utilizado para determinar la superficie específica es el análisis BET (Brunauer - Emmett – Teller), mientras que para el volumen de poros y la distribución de tamaños, se utiliza el ensayo BJH (Barret – Joyner – Habenda).

- Reducción térmica programada (TPR).

Determina la reducibilidad de los metales, lo que da idea de qué interacción se da entre el soporte y la fase activa, la concentración de centros activos y el nivel de agregación y dispersión del níquel que en este caso es la fase activa. El equipo utilizado es un 'Micrometrics – AutoChem 2910'.

Se expone la muestra a una atmósfera reductora y se estudia el cambio químico que sufre. Se producen reacciones redox. El proceso consiste en aumentar progresivamente la temperatura con el material expuesto a una atmósfera reductora de hidrógeno. Esto produce una curva característica sobre el consumo de hidrógeno. Las reacciones que se producen sobre los metales (M) son de este tipo:

$$MO_x + xH_2 \rightarrow M + xH_2O$$

Para este estudio se usó como gas reductor una mezcla de 10% de H_2 y 90% de Ar, con una corriente de caudal 35mL/min. La rampa de temperatura con la que se trabajó partía de 80ºC, aumentando a razón de 5ºC/min hasta alcanzar 800ºC.

- Espectroscopía de emisión atómica de plasma acoplado inductivamente (ICP-AES).

Esta técnica sirve para determinar la cantidad de metales que contiene una muestra. Primero se disuelve el material por medio de ácidos concentrados (sulfúrico y fluorhídrico). Además se hacen disoluciones para crear una recta de calibrado con el metal a estudiar en concentraciones crecientes y conocidas. El equipo empleado fue un 'Varian 720-ES'.

En el equipo, se produce la excitación de los átomos mediante un plasma de argón. El estado excitado es poco estable, así que cada átomo excitado vuelve a estabilizarse emitiendo una radiación característica. Cada elemento emite energía a unas longitudes de onda determinadas.

El equipo, mediante un espectrómetro, detecta las emisiones. Con las longitudes de onda de estas emisiones, se puede saber de qué metal se trata y con la intensidad de las emisiones se calcula la concentración por comparación con la recta de calibrado.

- Análisis termogravimétrico (TG).

Con este análisis se estudian los cambios químicos con la temperatura. El equipo utilizado es 'Mettler Toledo – TGA-DSC1'. Este equipo se ha utilizado para determinar la temperatura óptima de calcinación de los catalizadores y para el cálculo de la cantidad de coque depositada en el catalizador en cada reacción. El programa de calentamiento utilizado fue de 5 ºC/min hasta 800 ºC en corriente de aire con un caudal de 100 mL/min.

Se monitoriza el peso del analito mientras se va aumentando la temperatura. De modo que se registra cualquier cambio de peso debido a transiciones inducidas

térmicamente. Así se generan gráficos termogravimétricos donde el peso varía con la temperatura. Estas curvas nos dan información sobre la composición, ya que cada compuesto presenta unas reacciones y transiciones en unos intervalos de temperatura característicos. Estas transiciones consisten en la ruptura o formación de enlaces físicos o químicos.

- Difracción de Rayos-X (DRX).

Determina las estructuras cristalinas u ordenamientos de las moléculas de un analito. Con los datos obtenidos con este análisis y mediante la ecuación de Scherrer, se pueden calcular los tamaños los cristales. El equipo con el que se realizaron las pruebas es un difractómetro de polvo 'Phillips – 'X'pert Pro'.

Se emite una radiación hacia la muestra analizada, que difracta parte de la radiación en determinados ángulos, utilizando la radiación Kα del Cu. (λ=1,542 Å). La intensidad y el ángulo son característicos de cada tipo de ordenamiento molecular. Así, con la ley de Bragg, se pueden relacionar las distancias interatómicas con la longitud de onda y el ángulo en el que se difracta la radiación. Así es como en los diagramas de los datos que produce el equipo, se puede observar que en determinados ángulos hay grandes picos, que indican que en el catalizador hay alto contenido en un compuesto.

- Microscopía electrónica de transmisión (TEM).

Se toman imágenes microscópicas de gran resolución con miles de aumentos. El equipo utilizado ha sido un microscopio electrónico de transmisión '200 kV Tecnai 20 – Philips' con resolución de 0,27 mm. Este microscopio en concreto tiene un millón de aumentos.

Para la toma de las imágenes, se necesita que la muestra esté formando capas finas de menos de 200nm. Sobre estas capas, se dirige el haz de electrones del microscopio. Parte de estos electrones rebotan, otros se absorben en la muestra y el resto la atraviesan. Con estos últimos se genera la imagen ampliada, para ello se coloca una placa fotográfica o una pantalla fluorescente detrás del objeto para registrar la imagen aumentada.

4.3.3. Reacción de reformado de etanol con vapor de agua

El procedimiento seguido para llevar a cabo las reacciones ha sido siempre el mismo para así poder comparar los resultados en iguales condiciones. Para ello se ha utilizado el equipo 'Microactivity-Pro' del que se ha hablado en apartados anteriores. Los parámetros de trabajo de este equipo se han establecido con el software 'Adkir'. Éstos han sido seleccionados según experimentos llevados a cabo durante el proyecto y en proyectos anteriores. A continuación se presentan los valores elegidos para los parámetros:

- Proceso de activación: La cantidad de catalizador utilizada en cada reacción ha sido de 0,315g. Esta cantidad se ha introducido en el reactor y ha quedado sujeta por lana de cuarzo. La cantidad de lana de vidrio también ha sido constante en todos los experimentos para que los resultados sean comparables. Esta cantidad ha sido 0,4 g. Se ha hecho circular un caudal de 30 mL/min de H_2 durante 4,5 horas con una rampa de 2ºC/min, llegando hasta los 550ºC.

-Proceso de reacción: El medio de reacción pasaba de 550ºC a 600ºC a la vez que se introducía un caudal de 30 mL/min de nitrógeno, que es inerte, con el fin de retirar todo el hidrógeno de la etapa anterior. A los 600ºC comienza la reacción. Se ha alimentado al reactor una mezcla líquida, cuya relación molar de agua – etanol ha sido de 3,7, el caudal ha sido constante de 0,075 mL/min. Como gas portador se ha utilizado nitrógeno con un caudal de 30mL/min. La reacción se prolongaba durante 10 horas. Cada hora se apuntó el tiempo transcurrido y se pinchó en el cromatógrafo 250µL del efluente gaseoso del reactor mediante una válvula accionada con presión de nitrógeno. El caudal de gases que se obtuvo del reactor era medido cada hora, antes y después de cada inyección con un caudalímetro de burbuja. A su vez, cada hora también se tomó el efluente líquido acumulado durante una hora en la zona refrigerante del Peltier. Estos productos de reacción condensados se pesaban y tras finalizar cada reacción se inyectaron con una microjeringa en el cromatógrafo para obtener el análisis de su composición.

Las reacciones se prologaron durante 600 minutos (10 horas), tiempo tras el cual, el catalizador utilizado en la reacción era recuperado y posteriormente analizado

para obtener información tanto sobre sus propiedades como sobre la cantidad de coque que se había formado.

Con los cromatogramas de gases y líquidos productos de reacción, se determinan todos los productos que se producían en el reactor a lo largo del tiempo. El detector del cromatógrafo, medía la señal en mV. Con esta señal y un calibrado previo, se puede transformar el área de cada pico en caudales molares. Además, según el tiempo de retención dentro del juego de columnas, se identifica cada pico con un determinado compuesto.

Posteriormente con las cantidades de cada producto, se hace un estudio de cómo evoluciona la reacción en el tiempo mediante los valores de la selectividad y conversión. Como el cromatógrafo mide el mV, se hace una recta de calibrado para la señal del detector TCD, con la que obtener el caudal molar de cada compuesto. Las ecuaciones (20), (21) y (22) son las utilizadas para calcular la conversión y selectividad. Es importante el único reactivo que aporta carbono es el etanol.

$$X_{reactivo}(\%) = \frac{F_{entrada_reactivo} - F_{salida_reactivo}}{F_{entrada_reactivo}} \times 100 \quad \textbf{(20)}$$

$$S_{H_2}(\%) = \frac{F_{H_2_producido}}{\left[3 \times \left(F_{entrada_etanol} - F_{salida_etanol}\right) + \left(F_{entrada_agua} - F_{salida_agua}\right)\right]} \times 100 \quad \textbf{(21)}$$

$$S_{producto_que_contiene_C}(\%) = \frac{F_{producto_que_contiene_C}}{n \times \left(F_{entrada_etanol} - F_{salida_etanol}\right)} \times 100 \quad \textbf{(22)}$$

Donde ‘n’ es el número de átomos de carbono.

5. RESULTADOS Y DISCUSIÓN

5. RESULTADOS Y DISCUSIÓN

En este apartado, se presentan los resultados obtenidos durante la caracterización y utilización de los catalizadores Ni/SBA-15 en la reacción de reformado de etanol con vapor. Se correlacionarán las propiedades de cada material obtenidas mediante las distintas técnicas de caracterización empleadas, según se mencionó en el anterior apartado, con los resultados catalíticos obtenidos. Estas propiedades estarán influenciadas por las variables que se eligieron para la síntesis de cada material.

Las variables que se han modificado con el fin de determinar su influencia en las propiedades catalíticas de los materiales sintetizados han sido: El *pH en las etapas de síntesis*, ya que debido a la naturaleza del soporte y según la bibliografía [15] el pH en que se producen las micelas y posteriormente se consolida la estructura, influye en el resultado final de la estructura mesoporosa, por ello se ha comprobado la influencia de esta variable en la adición de la fase activa y su posterior actividad; El *contenido en níquel en el gel de síntesis* y cómo influye en la cantidad que incorpora finalmente el catalizador y por tanto, en las propiedades catalíticas; El *compuesto precursor del metal*, comparando cual, entre el cloruro de níquel, el acetato de níquel y el nitrato de níquel, produce mejores resultados catalíticos. El *momento de adición* de la especie que aporta el níquel, se ha realizado antes, después y a la vez de añadir el TEOS, que aporta la sílice que conforma la mesoestructura, para ver con qué método se obtiene mejores resultados.

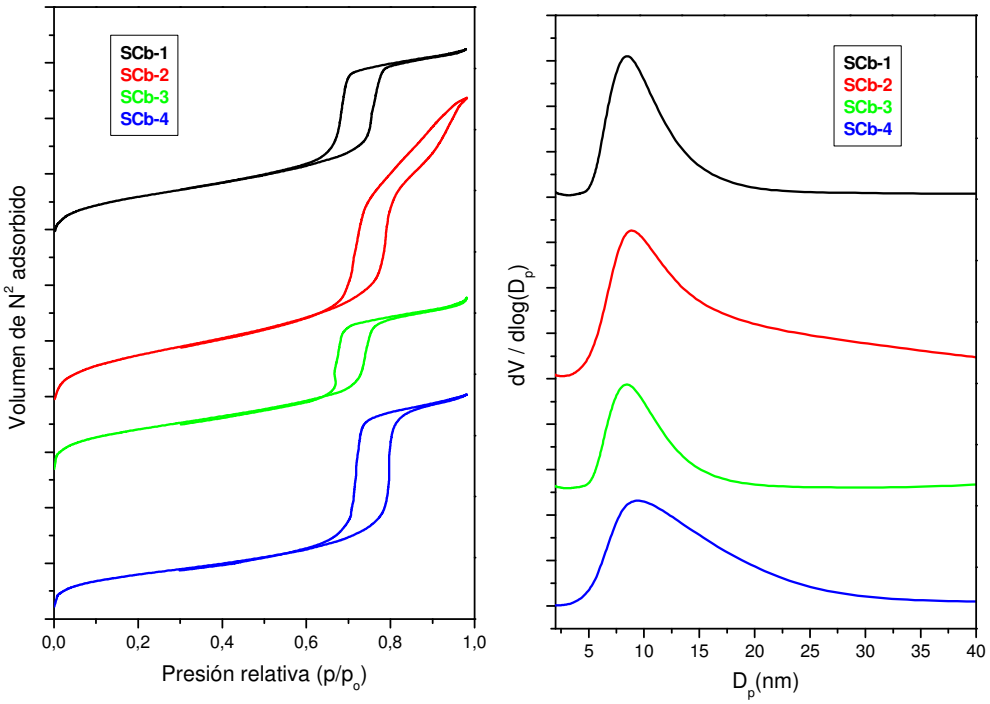
Con estos materiales se han podido hacer distintas comparaciones, determinando en cada caso cual era el valor óptimo de las variables estudiadas. En los siguientes apartados se explican estos estudios.

5.1 Dependencia del pH en la Síntesis

Para sintetizar la SBA-15 consiguiendo una estructura regular de sílice con un ordenamiento mesoscópico hexagonal lo más recomendable es trabajar a un pH por

debajo de pH=1 [15]. Además, en el caso de incorporar una fase metálica se ha determinado que un pH=3,5 en la etapa de envejecimiento produce buenos resultados [13]. A partir de este valor de pH, para la formación de la estructura y para la incorporación de la fase metálica, se han realizado variaciones a la hora de sintetizar los materiales, con el fin de observar si se incorpora más carga metálica y la actividad catalítica mejora. Así, se ha modificado el pH tanto en las primeras etapas de la síntesis como para el envejecimiento final. En este apartado se compararán, por un lado: los catalizadores SCb-1 que se sintetizó en un medio a pH<1 y SCb-2 a pH=3,5 manteniendo el pH constante. Por otro lado, están los catalizadores SCb-3 y SCb-4 para los que el medio fue cambiado de pH durante el proceso de síntesis, los dos partiendo de pH<1 y llegando a 3,5 y 5,0 respectivamente. A continuación, se explican los resultados obtenidos con ellos.

En la figura 5.1 se presentan los resultados de la técnica de adsorción-desorción de nitrógeno de estos cuatro catalizadores. En la figura 5.1.A, se representan las isotermas para cada material. En todos los casos menos en el material SCb-2, se obtienen resultados muy similares. Son isotermas del tipo IV (según la clasificación de la IUPAC) con ciclos de histéresis del tipo H2. Estas isotermas son propias de los materiales mesoporosos tipo SBA-15, con grandes superficies específicas y unas distribuciones de poro estrechas. El caso especial de la muestra SCb-2, el ciclo de histéresis es diferente. Esto indica que, posiblemente, la estructura SBA-15, no se haya formado completamente y se tenga una estructura de agujero de gusano. Las curvas de la derecha (figura 5.1.B) corresponden con la distribución del tamaño de poro. El máximo se da en un valor similar en todos los casos, no habiendo diferencias significativas.



(A) (B)

Figura 5.1. Análisis de adsorción-desorción comparativo del pH de síntesis: (A) isoterma; (B) distribución de tamaño de poro.

En la tabla 5.1 se presentan los resultados de las propiedades texturales de estos materiales. Respecto al área superficial calculada por el método BET, el catalizador SCb-2 presenta un valor significativamente más elevado que el resto, lo que puede ser debido a su estructura menos ordenada, según se observó en las isotermas. La misma tendencia se puede observar para el volumen de poro. Los otros tres catalizadores, tienen distintos valores, pero más similares entre sí, que indican que las estructuras de estos tres es similar. Los datos del catalizador SCb-2, muestran que en un pH superior a 1 en las primeras etapas de la síntesis, produce una protonación del copolímero deficiente. Además, al trabajar por encima del pH del punto isoeléctrico de la sílice, el TEOS tampoco se hidroliza bien y no se forma bien la SBA-15.

Tabla 5.1. Datos de adsorción-desorción comparativos del pH de síntesis.

Catalizador	pH Inicio / Fin	Área BET (m^2/g)	V poros (cm^3/g)	D poro (Å)
SCb-1	0,5 / 0,5	786	1,14	81
SCb-2	3,5 / 3,5	903	1,74	82
SCb-3	0,5 / 3,5	662	0,98	80
SCb-4	0,5 / 5,0	578	1,24	79

La figura 5.2 corresponde a los difractogramas de rayos X para este grupo de catalizadores. La primera representación de la técnica de DRX (figura 5.2.A) confirma lo que se ha comentado con anterioridad: a bajo ángulo existen tres picos, correspondientes a los planos de difracción (1 0 0), (1 1 0) y (2 0 0), respectivamente, de la estructura mesoporosa, ordenada hexagonalmente, siendo los últimos dos planos los que indican un elevado ordenamiento interno hexagonal. Estas difracciones a bajo ángulo no se deben a un ordenamiento cristalino, puesto que la matriz de sílice es amorfa, sino al ordenamiento mesoscópico debido a la estructura ordenada de canales. El resultado para el material SCb-2 no es tan claro. Para este último, sí se advierte el primero de los picos, pero los otros dos están poco definidos. Esto corrobora un peor ordenamiento de la estructura de canales para esta muestra, según se observó por adsorción-desorción de N_2.

En el difractograma a alto ángulo (Figura 5.2.B), se observan tres picos en los ángulos correspondientes al óxido de níquel. Estos picos están localizados en los ángulos 2θ =37,3, 43,3 y 62,9º, que corresponden con los planos (1 1 1), (2 0 0) y (2 2 0) del óxido de níquel, del sistema cristalino cúbico centrado en las caras (FCC). El patrón usado para determinar que se trata de óxido de níquel es el JCPDS 78-0643 del Centro Internacional para Datos de Difracción. Para el caso de la muestra SCb-3 estos picos son más agudos y con mayor área, debido a un mayor contenido en este metal.

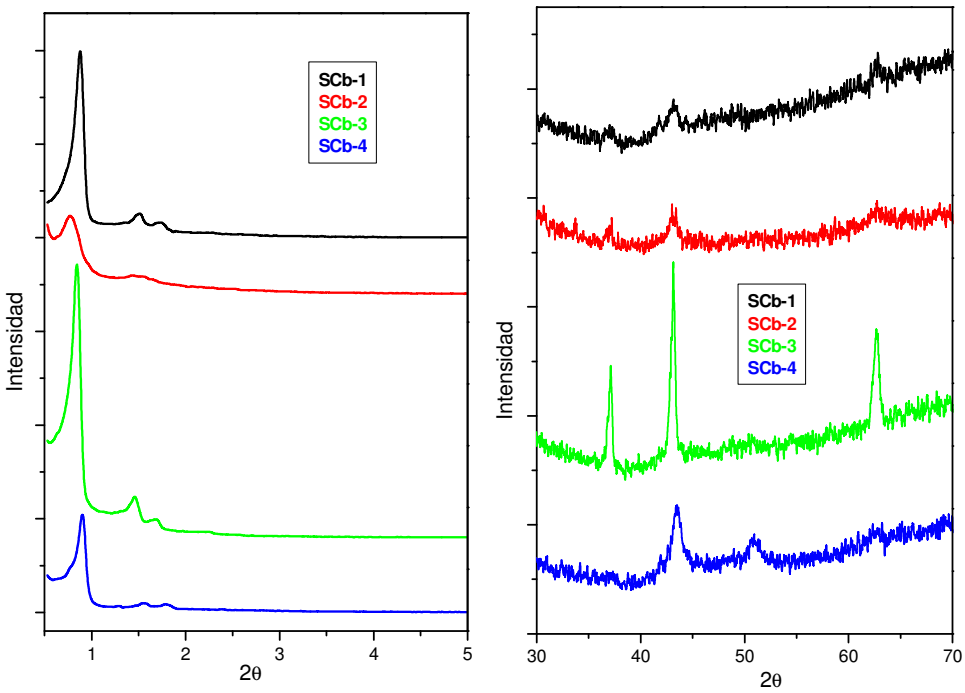


Figura 5.2. Análisis de difracción de rayos X comparativo del pH de síntesis: (A) a bajo ángulo; (B) a alto ángulo.

La diferencia antes observada en los picos para el catalizador SCb-3 se confirmó en el análisis ICP (tabla 5.2), mostrando este material un porcentaje en Ni mucho mayor que el resto. La intensidad y distribución de los picos presentes en el difractograma a alto ángulo, dan información de la cantidad de metal y del tamaño de las partículas metálicas incluidas en el material. Con datos extraídos del difractograma a alto ángulo y con los cálculos de Scherrer se puede obtener, de manera aproximada, el tamaño medio de las partículas metálicas (óxido de níquel). Para ello se toma la anchura media del pico correspondiente al plano (2 0 0) del NiO, representado a un ángulo de 43,3º. El diámetro de cristal está en torno a 130Å para todos los valores, excepto para el material SCb-3. Con estas pruebas de DRX y sobre todo ICP, se confirma que se ha conseguido un catalizador mesoestructurado con níquel. El catalizador SCb-3 ha conseguido un contenido metálico notablemente mayor que el resto. Además, el tamaño del óxido que forma el metal también es mayor [14].

El material SCb-2 por mantener el pH=3,5 durante toda la síntesis también incorpora más níquel que los dos catalizadores SCb-1 y SCb-4, pero como se ha comentado, dicho pH inicial desfavorece la consecución de una buena estructura porosa. La variación del pH hasta 5,0, correspondiente al material SCb-4 resulta excesiva. Esta

mayor concentración de grupos OH, puede producir la hidrólisis de parte de la SBA-15 formada, y una rápida precipitación del níquel [14] y [16], no llegando a incorporarse en la estructura, de modo que se han obtenido peores resultados.

Tabla 5.2. Contenido y tamaño de cristales comparativo del pH de síntesis.

Catalizador	pH Inicio / Fin	Ni (%)	D_{hkl} (Å)
SCb-1	0,5 / 0,5	0,98	141
SCb-2	3,5 / 3,5	1,34	140
SCb-3	0,5 / 3,5	3,69	321
SCb-4	0,5 / 5,0	0,72	125

Con estos resultados, el material SCb-3, se presenta como el de mejores características de los cuatro. Se hizo un análisis de reducción a temperatura programada a este catalizador para determinar una temperatura correcta para llevar a cabo la reducción previa a la reacción. En la figura 5.3 se comprueba que la reducción del óxido de níquel a níquel metálico se lleva a cabo a temperaturas entre 350 y 450 ºC. En los siguientes apartados para comparar catalizadores se ha usado una temperatura de reducción previa a la reacción de 550 ºC, para asegurar que todo el níquel está reducido.

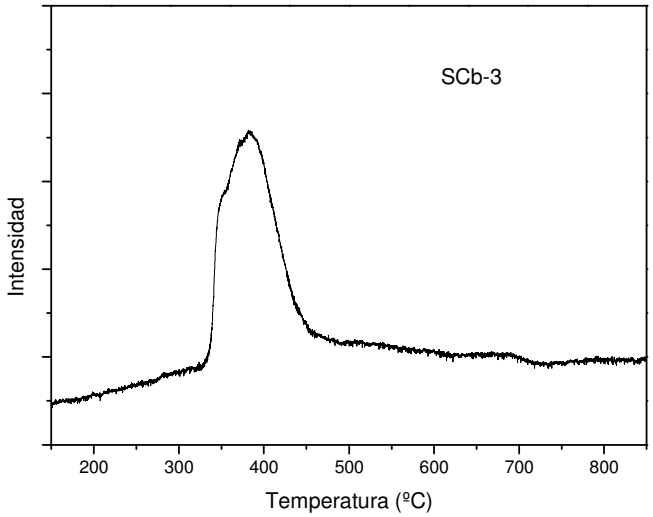


Figura 5.3. Análisis TPR para determinar la temperatura de reducción.

De los resultados anteriormente comentados cabe destacar los siguientes puntos:
- En todos los casos, con excepción del material SCb-2 se ha conseguido resultados similares en la mesoestructura, como se observa en las pruebas de adsorción-desorción de nitrógeno y DRX a bajo ángulo.

- En los análisis de DRX a alto ángulo y de ICP, se refleja que un aumento del pH hasta 3,5 antes de la etapa de envejecimiento, lleva a un notable aumento del contenido de Ni en el catalizador final.
- Por ello un pH<1, favorece la formación de la mesoestructura. Mientras, variando el pH como se ha hecho para el material SCb-3 (pH=3,5), se ha conseguido un ordenamiento mesoscópico y una mayor incorporación de níquel.

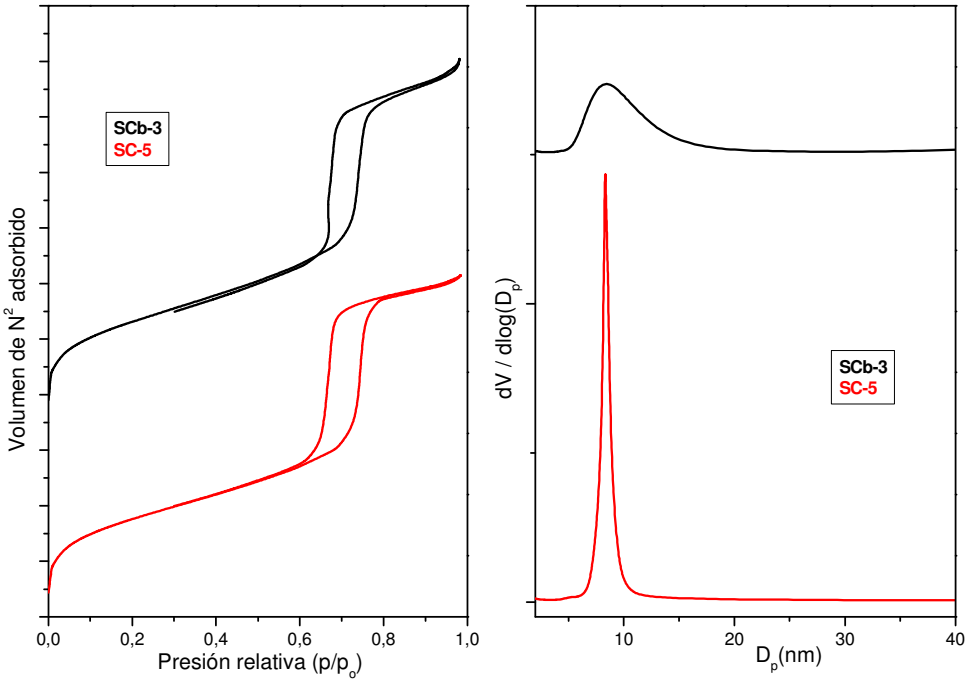
Con estas conclusiones, se puede afirmar que el catalizador que mejores propiedades presenta para aplicarse en reacción es el SCb-3, por su mayor contenido en níquel y por tener una mesoestructura ordenada tipo SBA-15. Por ello, se ha elegido una variación del pH desde 0.5 hasta 3.5 en las etapas de hidrólisis del surfactante y envejecimiento, respectivamente, para la síntesis de los siguientes catalizadores. La cantidad de níquel añadida no ha llegado al valor 7% en ninguno de los casos. Este porcentaje ha sido demostrado como recomendable para este tipo de catalizadores [11]. Por esto, en los siguientes catalizadores, se utiliza una mayor cantidad de níquel en el proceso de síntesis.

5.2 Contenido de Níquel en el Gel de Síntesis

Se ha variado la concentración de níquel en el gel de síntesis a partir del cual se forma el catalizador. No todo el metal de este gel acaba formando parte del material final, así que se trabaja con cantidades elevadas respecto a la fuente de silicio añadida. Se comenzó añadiendo a la disolución cinco veces la cantidad teórica del precursor de níquel respecto el compuesto de sílice, para conseguir un 7% en Ni, como se recomienda en la bibliografía [11]. Posteriormente, se aumentó la cantidad de níquel en el gel de síntesis hasta quince veces la concentración teórica respecto a la cantidad de Si añadida.

En la siguiente figura 5.4 se comparan los resultados de caracterización de los catalizadores para los que se eligieron distintas concentraciones de Ni en el gel de síntesis. El catalizador que incluye una ‘b’ se sintetizó con una cantidad de Ni 5 veces la teórica y el otro (SC-5) con una cantidad de 15 veces. La figura 5.4.A, corresponde con

la isoterma de adsorción-desorción de nitrógeno. En ella se obtienen valores muy parecidos, son isotermas del tipo IV con ciclo de histéresis, propias de los materiales SBA-15. A la vista de estos resultados se puede decir que el ordenamiento en los dos casos es bastante bueno. La distribución de los tamaños de poro (figura 5.4.B) es más ancha en el catalizador con menos níquel en su síntesis.



(A) (B)

Figura 5.4. Análisis de adsorción-desorción comparativo del contenido de Ni: (A) isoterma; (B) distribución de tamaño de poro.

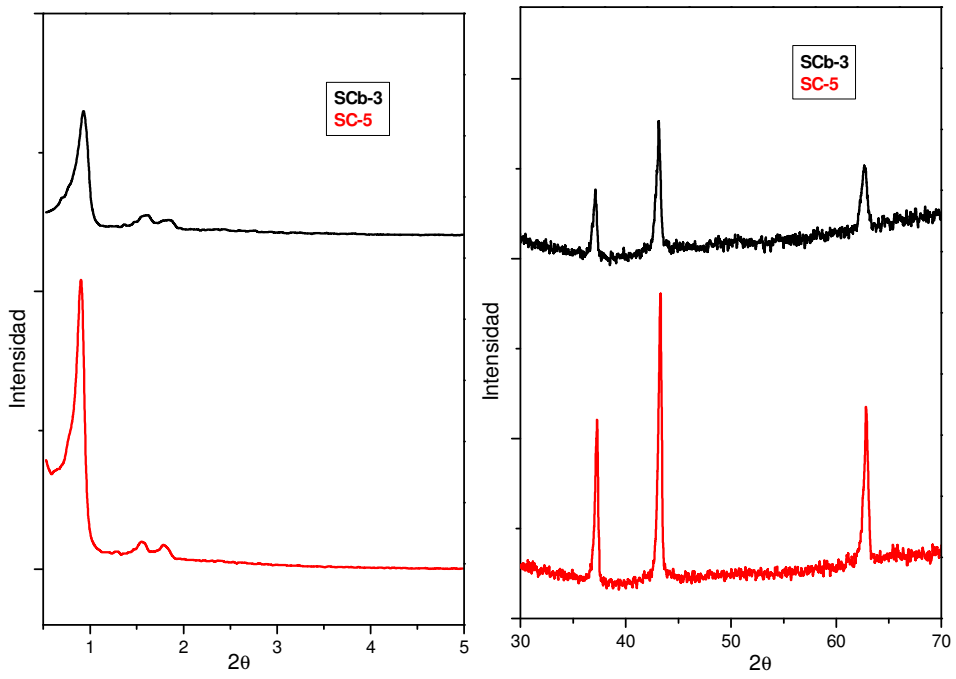
En la siguiente tabla 5.3, se comparan las propiedades texturales de los dos catalizadores. Se obtienen valores que indican que en ambos los casos se consiguen materiales con grandes superficies específicas. Los valores de volumen de poro y diámetro de poro se encuentran en torno a un valor de $1cm^3/g$ y 85Å, respectivamente. Son valores típicos de la estructura SBA-15.

Tabla 5.3. Datos de adsorción-desorción comparativos del contenido de Ni.

Catalizador	Cantidad Teórica Ni	Área BET (m^2/g)	V poros (cm^3/g)	D poro (Å)
SCb-3	5	662	0,98	80
SC-5	15	642	0,94	83

En el grupo de figuras 5.5 se presentan los resultados de caracterización por difracción de rayos X. En los difractogramas a bajo ángulo (figura 5.5.A) se observan los tres picos característicos de la estructura SBA-15 que corroboran, junto a los resultados de adsorción-desorción, que la adición de níquel por este método no ha interferido de forma significativa en la estructura. En el catalizador SC-5 los picos están más definidos, se podría pensar que la estructura tiene un ordenamiento algo mejor que en el caso del SCb-3.

En la representación a alto ángulo (figura 5.5.B), se observan los tres picos característicos de los cristales de óxido de níquel, producidos por su sistema cristalino. Estos picos son la prueba de que en la síntesis se ha conseguido incorporar dicho metal al catalizador y que además, la mayor intensidad de los picos en el caso de la muestra SC-5, indica que se ha conseguido un catalizador con mayor contenido metálico.



(A) (B)

Figura 5.5. Análisis de difracción de rayos X comparativo del contenido de Ni: (A) a bajo ángulo; (B) a alto ángulo.

Siguiendo el método de cálculo de Scherrer, se obtiene el diámetro medio de cristal de óxido de níquel. Estos datos de diámetro se incluyen en la tabla 5.4, junto con los valores del contenido en níquel de cada catalizador, obtenidos por análisis ICP. Se observa una relación directa entre la cantidad de níquel en el gel de síntesis y la cantidad

finalmente incorporada. Para doblar el porcentaje final contenido en el material es necesario triplicar la concentración de níquel en el gel durante la síntesis. En los resultados de tamaño de cristal, como se ha visto en otros estudios [11], el incremento de fase metálica incorporada, produce un aumento de los tamaños de los cristales de níquel.

Tabla 5.4. Contenido y tamaño de cristales comparativo del contenido de Ni.

Catalizador	Cantidad Teórica Ni	Ni (%)	D_{hkl} (Å)
SCb-3	5	3,69	321
SC-5	15	6,25	471

La diferencia en el contenido en níquel es grande, de casi el doble. Al aumentar la cantidad de níquel en el gel de síntesis se ha conseguido aumentar el contenido final, aunque en menor medida. Sin embargo, el catalizador SC-5 presenta un mayor tamaño de los cristales de este metal, puesto que aloja mayor contenido metálico en una superficie aproximadamente igual de soporte.

Para comprobar el ordenamiento mesoscópico de estos materiales, en las figuras 5.6 y 5.7 se muestran unas micrografías de TEM del material SC-5. En la primera de ellas aparecen aglomerados de partículas de SBA-15, sobre los que se pueden distinguir cristales de distintos tamaños de óxido de níquel. Con la escala, se puede ver que el tamaño de los más pequeños sobre 150nm de diámetro. En la segunda imagen, con una ampliación de 40x respecto a la primera, se distingue la estructura mesoporosa del catalizador, que se encuentra distribuida en canales ordenados en forma hexagonal. Se observa que los tamaños de los cristales no son lo suficientemente pequeños como para alojarse en el interior de los mesoporos y conseguir mayor área activa.

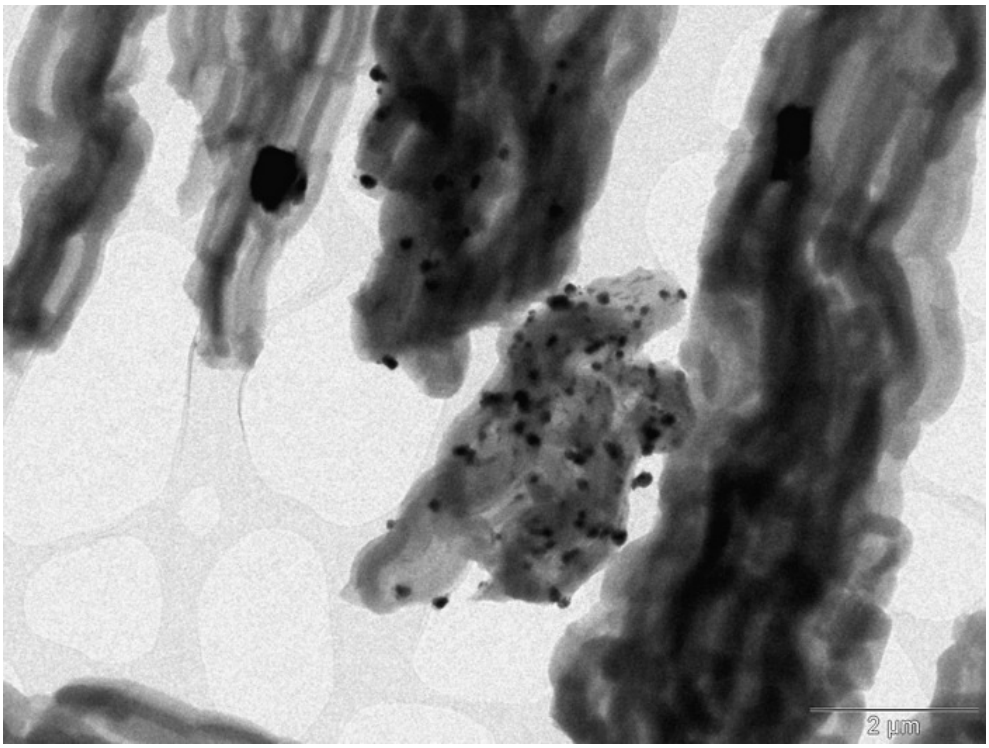


Figura 5.6. Micrografía (10.800 X) del material SC-5.

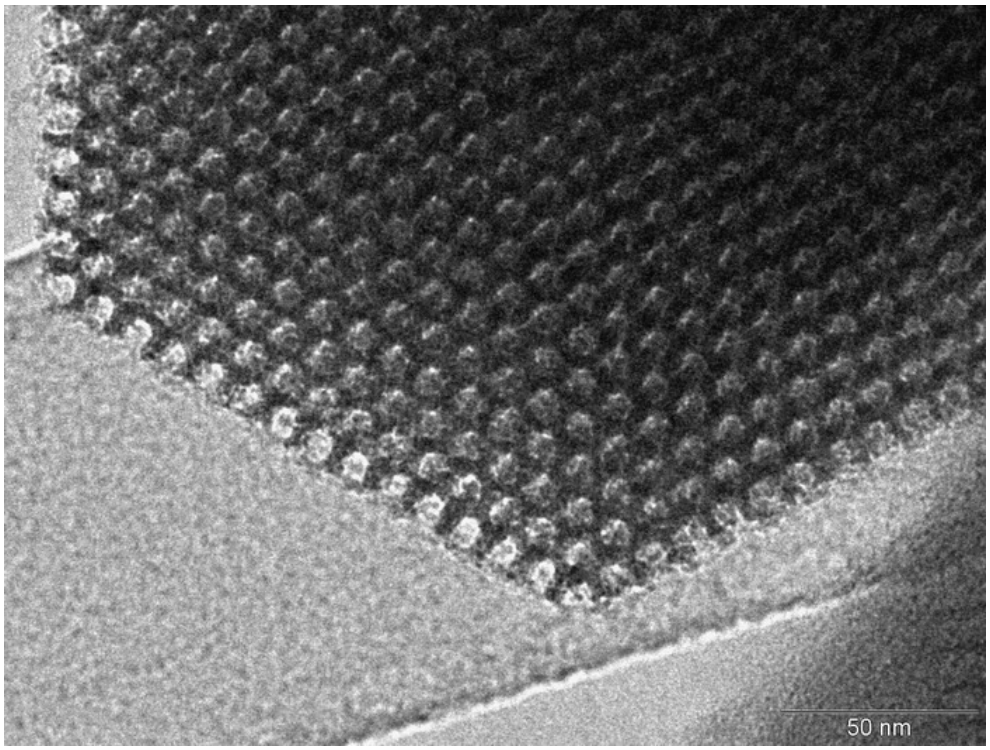


Figura 5.7. Micrografía (523.000 X) del material SC-5.

Los resultados catalíticos de la reacción de reformado de etanol con vapor, llevada a cabo a 600ºC con los catalizadores anteriormente descritos, se muestran en la tabla 5.5. Estos datos corresponden al comportamiento de los dos catalizadores a las 8

horas de reacción. Se comprueba que el catalizador con mayor cantidad de Ni (SC-5) consigue una conversión del etanol casi completa, frente al 86% del de menor contenido. En cuanto a la selectividad, el material SC-5 también obtiene mejores resultados que el SCb-3 superando el 50% para el hidrógeno. Los intermedios de reacción CH_4 y CH_3CHO a la salida del reactor, son indicativos de que la reacción no está completamente desplazada a los productos. Estos compuestos corresponden a la vía del reformado de etanol, por deshidrogenación, mientras que el C_2H_4 y C_2H_6, corresponderían a la vía de deshidratación. Esta segunda vía es menos conveniente, por producir mayor deposición de coque. En referencia a los intermedios de reacción, el catalizador SCb-3 sigue teniendo peores resultados.

Tabla 5.5. Datos de catálisis a las 8 horas de reacción comparativos del contenido en Ni

Catalizador	X_{etanol} (mol%)	Selectividad (%)						
		H_2	CO_2	CO	CH_4	CH_3CHO	C_2H_4	C_2H_6
SCb-3	86,5	49,1	15,0	21,3	9,6	5,0	0,0	0,0
SC-5	99,2	56,5	20,9	11,8	10,8	0,0	0,0	0,0

Los resultados del análisis TG para los catalizadores usados en reacción se muestran en la figura 5.8. En esta prueba, se produce una gran pérdida de peso en la muestra, debida a la oxidación del coque que se ha depositado en el catalizador durante las horas de reacción. La cantidad depositada en los dos catalizadores es muy grande. El material SC-5 presenta más coque, que se explica por su mayor actividad. A pesar de la deposición de coque, la actividad catalítica durante las 10 horas de reacción, apenas cae. Este hecho hace pensar que el coque que se forma es del tipo fibras de carbón o 'whiskerlike' [17] [18], permitiendo que se forme coque que no bloquea la superficie del níquel y resultando una desactivación lenta.

Tabla 5.6. Coque acumulado en 10 horas de reacción.

Catalizador	% Coque Acumulado
SCb-3	76,8
SC-5	94,2

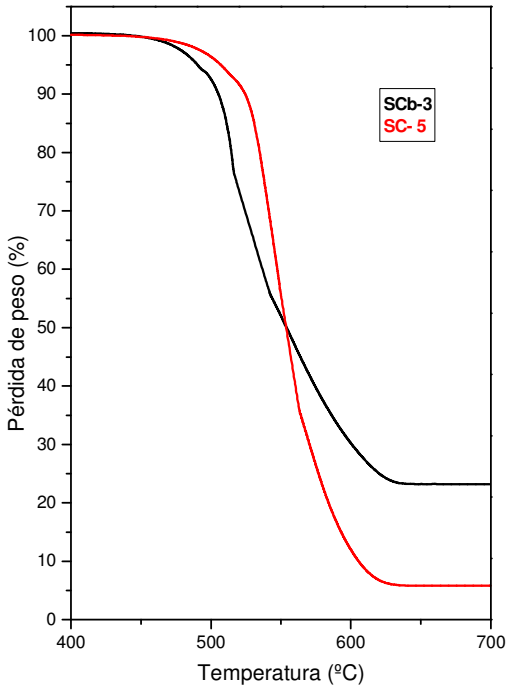


Figura 5.8. Análisis TG comparativo del contenido en Ni.

De los resultados anteriormente comentados cabe destacar:

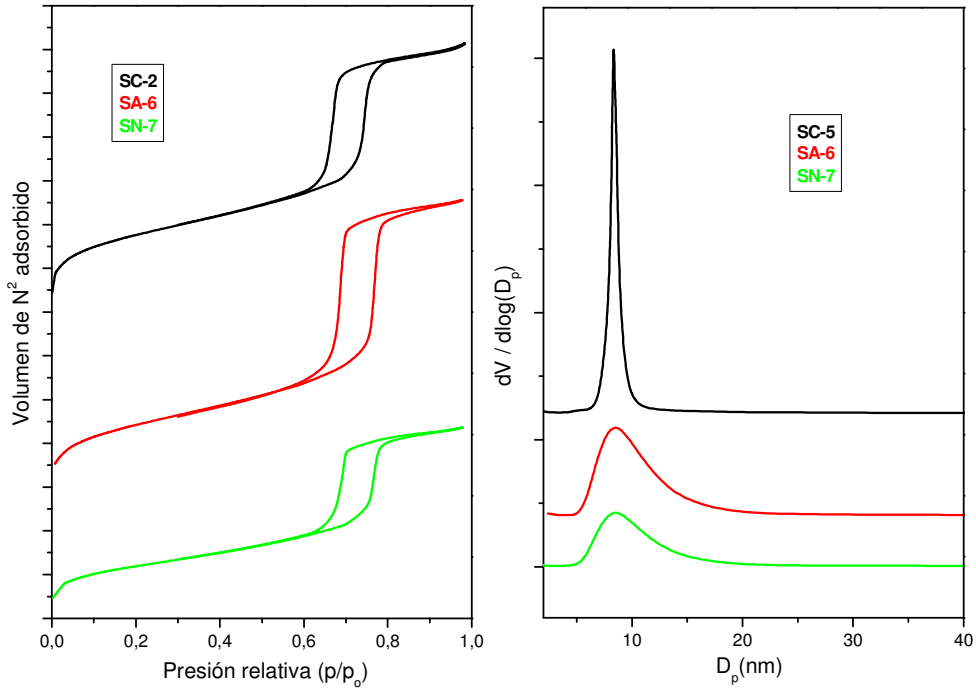
- Según las pruebas de fisisorción y DRX, en los dos materiales se ha conseguido una estructura del tipo SBA-15 y las diferencias en la concentración de níquel en el gel de síntesis no ha distorsionado la estructura.
- En el análisis de DRX a alto ángulo y por ICP, se muestran que el contenido de níquel en el catalizador final aumenta con el contenido en las etapas de síntesis.
- Con las micrografías se comprueba un buen ordenamiento mesoscópico para el caso del catalizador SC-5.
- En la catálisis, se ha obtenido mejores resultados para el que tiene más níquel, SC-5. Una mayor conversión y mejores selectividades hacia el hidrógeno, en definitiva, una mejor catálisis. Debido a la mayor conversión en el caso del catalizador SC-5, se ha depositado mayor cantidad de coque, pero aun así se ha visto cómo la conversión ha sido muy alta.

Por todo esto, el catalizador SC-5 ha resultado el más conveniente por sus características y resultados catalíticos. En los siguientes puntos, se seleccionan estas condiciones de síntesis, cambiando otras variables.

5.3 Precursores de Níquel

Se han seleccionado distintos precursores. En la síntesis, se busca un compuesto que contenga níquel y se hidrolice fácilmente, pero la naturaleza de este compuesto puede influir en la síntesis, ya que a la hora de formarse la estructura en disolución se van a encontrar unos compuestos u otros. Los catalizadores y sus precursores son: el SC-5, cuyo precursor fue el cloruro, para el SA-6, el acetato, y para el catalizador SN-7 el nitrato.

A continuación (figura 5.9.A), están representados los análisis de adsorción-desorción de N_2. En todos los catalizadores se obtiene unas isotermas del tipo IV, característicos de la SBA-15. En cuanto al diámetro de poro (figura 5.9.B), los tres catalizadores presentan el mismo valor medio, aunque el material SC-5 destaca por tener una distribución mucho más estrecha.



(A) (B)

Figura 5.9. Análisis de adsorción-desorción comparativo del precursor de Ni: (A) isoterma; (B) distribución de tamaño de poro.

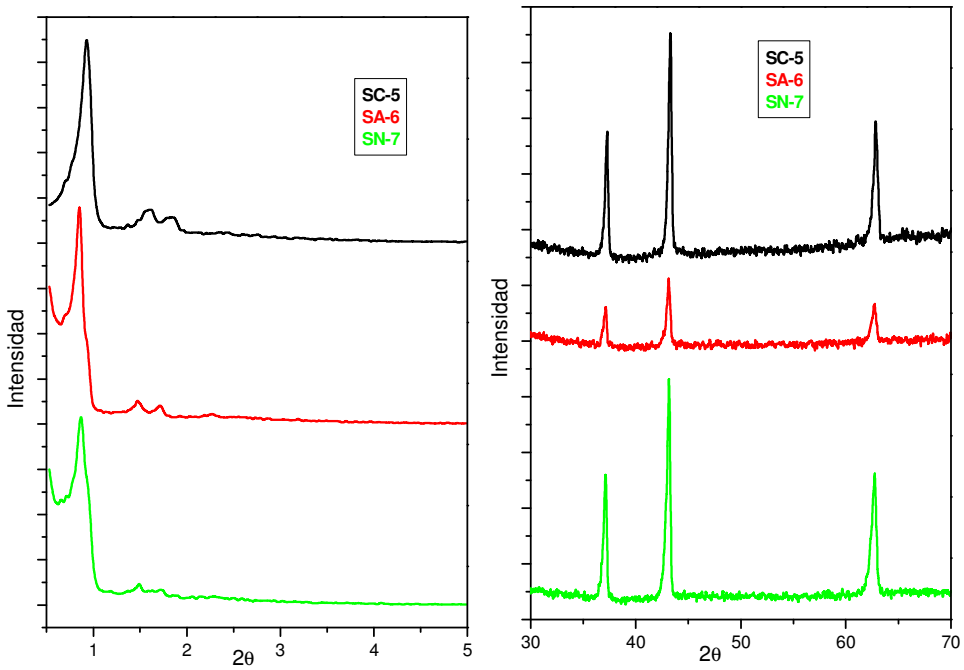
En la tabla 5.7 se ordenan los datos de caracterización por adsorción-desorción. El catalizador SA-6 tiene el valor de área específica más alto de los tres. Mientras que el SN-7 reduce mucho su área calculada por el método BET, hasta 433 m^2/g. Esta

tendencia también se observaba en las anteriores isotermas, en el volumen adsorbido. Por tanto, el precursor nitrato de níquel ha interferido en la formación de la mesoestructura. El volumen de poros menor de este último es menor que los otros dos. El diámetro de poro, como se observó en la gráfica, es muy parecido para los tres casos.

Tabla 5.7. Datos de adsorción-desorción comparativos del precursor de Ni.

Catalizador	Precursor de Ni	Área BET (m^2/g)	V poros (cm^3/g)	D poro (Å)
SC-5	Cloruro	642	0,94	83
SA-6	Acetato	726	1,17	82
SN-7	Nitrato	433	0,67	83

Las representaciones de la figura 5.10, han sido elaboradas con los datos del análisis por DRX. A bajo ángulo se observan los tres picos característicos de la estructura SBA-15 pertenecientes a los planos (1 0 0), (1 1 0) y (2 0 0), respectivamente. Estos resultados, junto a las isotermas de adsorción, indican que en los tres casos se ha llegado a formar la estructura que se buscaba. En el difractograma a alto ángulo (figura 5.10.B), están bien definidos los tres picos que produce un material con cristales de óxido de níquel. Para el caso del material SA-6 los picos tienen menos intensidad, siendo mayores y similares en los otros dos catalizadores.



(A) (B)

Figura 5.10. Análisis de difracción de rayos X comparativo del precursor de Ni: (A) a bajo ángulo; (B) a alto ángulo.

En la figura 5.11, donde se compara las señales de TPR, se obtienen picos simples en los tres casos. Es indicativo de que el óxido de níquel se reduce a níquel metálico en un estrecho rango de temperaturas. En este análisis se observa el pico de consumo de hidrógeno por la reducción de las partículas de óxido de níquel (NiO). Este óxido se reduce, por la acción del hidrógeno a alta temperatura, a níquel metálico. En los tres casos el rango es similar, de 300 a 450 ºC. El menor área del pico para el catalizador SA-6, es debido a que se produce un menor consumo de hidrógeno para reducir el óxido. Una razón, podría ser que este catalizador contuviera una menor cantidad de níquel. Observando la tabla adyacente, donde se muestran los resultados del análisis ICP, sobre el contenido en níquel de cada catalizador, se comprueba la hipótesis anterior. El catalizador SA-6 sólo incorpora 2,4% mientras que el SN-7 llega hasta el 7,4%. El material SC-5, tiene una cantidad intermedia. Las diferencias en las áreas para TPR, se vuelven a comprobar en los resultados ICP, donde el SN-7 muestra mayor contenido. Que el SA-6 sea el que menos incorpora, puede ser debido a que el acetato es la base conjugada de un ácido débil, (pKa = 4,74) y al trabajar a un pH por debajo del pKa la especie predominante será el ácido acetico. Por el contrario el nitrato y el cloruro son las bases conjugadas de ácidos fuertes y no se protonan al pH del medio de síntesis, permaneciendo en forma aniónica. El ácido acético dificulta la incorporación del Ni, ya que puede formar puentes de hidrogeno con el TEOS y con el surfactante, dificultando la interacción entre ellos.

Los valores calculados por el método Scherrer, sobre el diámetro de los cristales de níquel en estos catalizadores, son similares. En el caso del material SA-6, a pesar de tener poco porcentaje de níquel, tiene unos cristales grandes.

Tabla 5.8. Contenido y tamaño de cristales comparativo del precursor de Ni.

Catalizador	Precursor de Ni	Área BET (m2/g)	V poros (cm3/g)
SC-5	Cloruro	642,00	1
SA-6	Acetato	726,00	1
SN-7	Nitrato	433,00	1

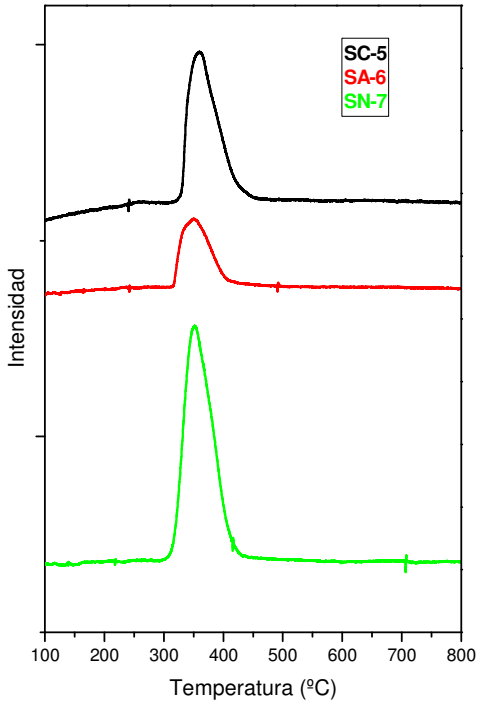


Figura 5.11. Análisis TPR comparativo del precursor de Ni.

En la tabla 5.9 se presentan los datos de los productos de las reacciones de estos materiales para un tiempo de 8 horas desde su inicio. Se observa que el catalizador SC-5 tiene una conversión de etanol del 99% frente a los valores del catalizador SA-6 y SN-7, que se encuentran por debajo del 75%. En el SC-5 también es mayor la selectividad hacia el hidrógeno y CO_2. Tanto en el material SA-6 como el SN-7 a las 8 horas de reacción se produce bastante acetaldehído, sobre todo en el SN-7. Esto indica que la reacción de reformado no se está produciendo completamente y la reacción sólo llega al primer paso de la deshidrogenación. Estos dos catalizadores también producen pequeñas cantidades de los subproductos etano y etileno. Estas cantidades demuestran que una parte del etanol está reaccionando por la vía de la deshidrogenación, que produce mayor cantidad de coque.

En la bibliografía, ya se habían encontrado indicios de peores resultados con precursores orgánicos como el acetato [19]. Los resultados del catalizador preparado con nitrato podrían deberse a un bloqueo de los poros por parte de las partículas de NiO, que reduciría la porosidad, como se ha observado. Esto hace que aunque el contenido en níquel sea alto, una gran parte de las partículas de este metal no sean accesibles para los reactivos y por eso apenas avanza la reacción de reformado.

Tabla 5.9. Datos de catálisis en reacción comparativos del precursor de Ni.

Catalizador	X_{etanol} (mol%)	Selectividad (%)						
		H_2	CO_2	CO	CH_4	CH_3CHO	C_2H_4	C_2H_6
SC-5	99,2	56,5	20,9	11,8	10,8	0,0	0,0	0,0
SA-6	72,0	49,6	13,3	15,6	4,2	11,6	5,8	0,0
SN-7	74,5	20,3	5,8	6,9	2,2	54,6	8,6	1,5

En la figura 5.12 se representa la pérdida de peso en la prueba de termogravimetría, ésta se produce por la oxidación del carbono depositado en las muestras. En la tabla 5.10 adyacente, se presentan los datos de esta prueba para cada catalizador. Se observan grandes diferencias. Mientras que para el catalizador SC-5 la cantidad de coque es muy alta para los otros dos casos no llega al 30%. Esta diferencia es debida a la distinta actividad catalítica antes comentada. En los dos últimos catalizadores, la reacción se queda en las primeras etapas y por tanto, no se deposita tanto coque, ni se produce tanto hidrógeno. En este caso como en el apartado anterior, el coque no produce gran desactivación de los catalizadores, por ello se piensa que se trata del tipo fibras de carbón.

Tabla 5.10. Coque acumulado en 10 horas de reacción.

Catalizador	% Coque Acumulado
SC-5	94,2
SA-6	27,1
SN-7	27,7

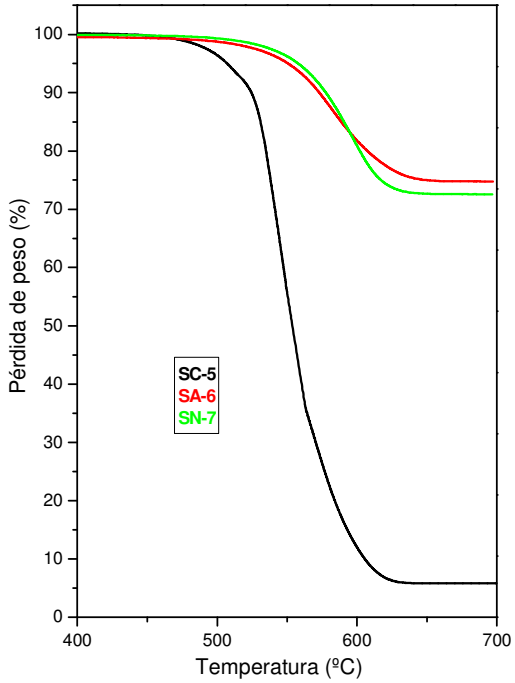


Figura 5.12. Análisis TG comparativo del precursor de Ni.

A la vista de las pruebas anteriores, se concluye lo siguiente:

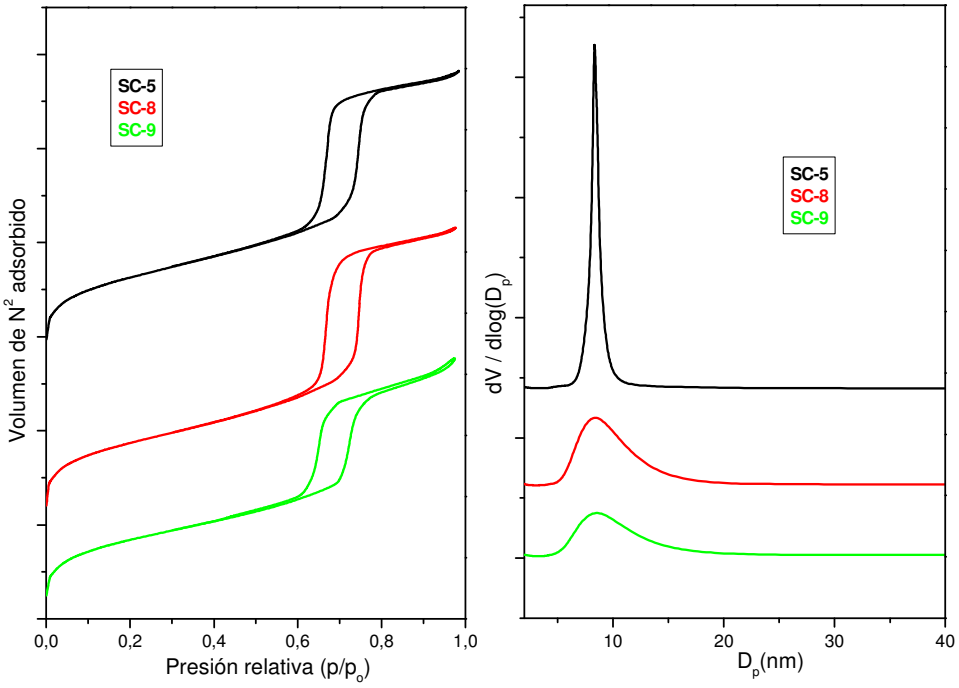
- El precursor de nitrato de níquel ha interferido en la consolidación de la estructura mesoscópica. Aunque se ha formado SBA-15, se tiene una menor superficie específica.
- Con los resultados de las pruebas de DRX e ICP, se determina que el catalizador SN-7 es el que más cantidad de níquel consigue incorporar, con un tamaño de cristal ligeramente inferior al material SC-5. En el caso de la muestra SA-6 la cantidad es mucho menor.
- En cuanto al comportamiento en reacción el catalizador SC-5 obtiene mayor conversión del etanol y selectividad hacia el hidrógeno. Los otros dos, a pesar de tener grandes diferencias en el contenido metálico, tienen conversiones similares. Tanto el material SA-6 como SN-7 presentan intermedios de la reacción de deshidratación.
- La cantidad depositada en 8 horas de reacción para el catalizador SC-5 es mucho mayor debida a la mayor acción catalítica y a la mayor producción de hidrógeno.

De este grupo de catalizadores donde se compara la dependencia del precursor de níquel, el que mejores resultados demuestra es la muestra SC-5 teniendo como precursor el cloruro de níquel. En el siguiente apartado compararemos este catalizador con otros dos.

5.4 Momento de Adición del Precursor de Níquel

La influencia de esta condición se ha estudiado cambiando el orden de adición de los reactivos, TEOS y compuesto precursor de níquel, a la disolución de surfactante en medio ácido. El TEOS es el responsable de la estructura silícea mientras que el compuesto de níquel es el precursor de la fase activa metálica del catalizador. Para comprobar cómo influye este orden, se han sintetizado tres catalizadores. Uno añadiendo el TEOS y posteriormente, tras una homogeneización de la mezcla, el precursor de níquel. Otro material con la secuencia inversa, similar a los métodos seguidos en y [20] y por último, un catalizador con la adición de los dos compuestos al mismo tiempo, como en la investigación de Y. Park [14].

A continuación se presentan figuras con las técnicas de caracterización a las que se han sometido muestras de los catalizadores. En la figura 5.13.A se muestran los resultados de adsorción de nitrógeno a 77K y a la derecha la distribución de los diámetros de poro (figura 5.13.B). Todos los ciclos de histéresis son del mismo tipo, pero en el caso de la muestra SC-9 el área de adsorción es inferior. Esto puede ser indicativo de estar ante una estructura con menor volumen de poro. La distribución del diámetro de poro, es más estrecha para el catalizador SC-5 y más ancha para los otros dos, mientras que el valor del máximo es el mismo en los tres casos.



(A) (B)

Figura 5.13. Análisis de adsorción-desorción comparativo del momento de adicción: (A) isoterma; (B) distribución de tamaño de poro.

En tabla 5.11, se muestran propiedades texturales de los tres materiales. Se observa que los tres materiales tienen propiedades texturales equivalentes y semejantes a la SBA-15. Aunque los valores de área específica varían, no lo hacen de manera significativa. En los volúmenes de poro se comprueba una pequeña diferencia en el material SC-9, donde es menor, que corrobora lo dicho en el anterior párrafo. Los diámetros de poro son muy similares.

Tabla 5.11. Datos de adsorción-desorción comparativos del momento de adición.

Catalizador	Momento Adición Ni	Área BET (m^2/g)	V poros (cm^3/g)	D poro (Å)
SC-5	Previa	642	0,94	83
SC-8	Simultánea	632	0,97	81
SC-9	Posterior	611	0,84	82

La figura 5.14, presenta los resultados de difracción de rayos X (DRX). A bajo ángulo, destaca el catalizador SC-9 con los picos correspondientes a la estructura tipo SBA-15 más tenues. En el difractograma a alto ángulo, en la figura 5.14.B, las muestras SC-5 y SC-9 producen unos picos más estrechos y altos que el material SC-8. Esta señal es producida por el níquel de los catalizadores (óxido de níquel).

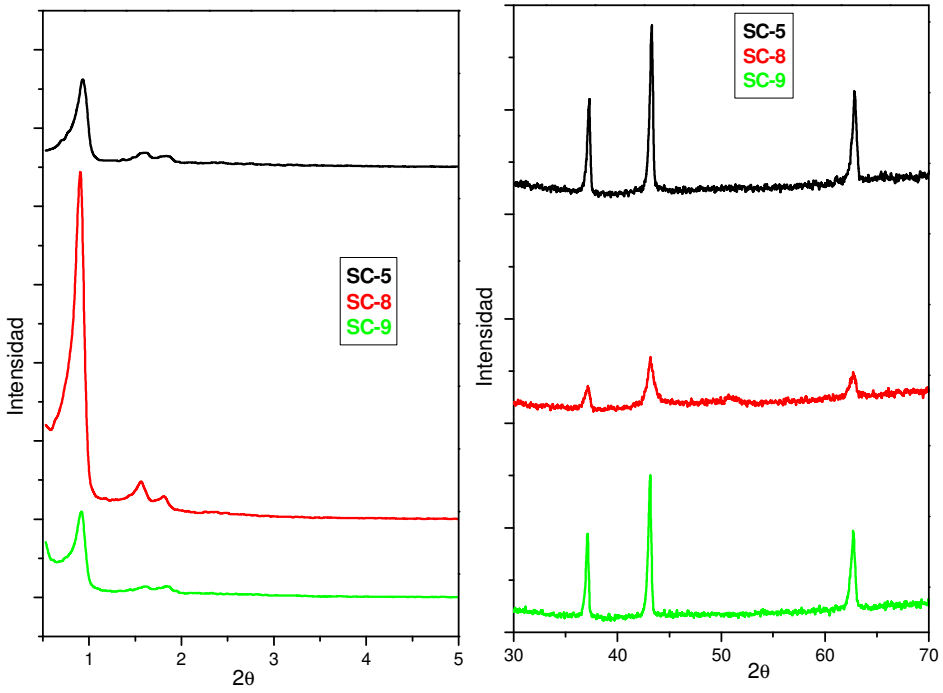


Figura 5.14. Análisis de difracción de rayos X comparativo del momento de adicción: (A) a bajo ángulo; (B) a alto ángulo.

Lo comentado en DRX sobre el níquel se corrobora con los resultados del análisis ICP (tabla 5.12). En éste se ha determinado que el contenido de níquel que poseen los catalizadores SC-5 y el SC-9 es del 6% en peso y que dobla el contenido para el SC-8. A partir del difractograma a altos ángulos y tomando el pico producido a $2\theta = 43$, con los cálculos Scherrer, se ha determinado el diámetro medio de los cristales de Ni. En estos valores se observa que el material SC-8 tiene menor contenido de níquel, así como tamaño menor de cristal. Mientras que las muestras SC-5 y SC-9 tienen cantidades de níquel y tamaños de partículas similares. Ambos datos son un poco superiores en el SC-5.

La figura 5.15 presenta los resultados de los ensayos TPR obtenidos para este grupo de catalizadores. Los picos de las muestras SC-5 y SC-9 reflejan que esta reducción se da desde una temperatura de 350ºC hasta unos 450ºC y con un área similar. Este rango es mucho menor que el observado para el catalizador SC-8. El perfil para este catalizador indica que la reducción se produce en un rango mayor de temperaturas. Posiblemente debido a la incorporación de parte del níquel en el interior de la estructura silícea y por tener una mayor distribución del tamaño de los cristales de

óxido de níquel. De este modo, la interacción entre algunas partículas de níquel con la sílice es mayor que en el resto.

Tabla 5.12. Contenido y tamaño de cristales comparativo del momento de adición.

Catalizador	Momento Adición Ni	Ni (%)	D_{hkl} (Å)
SC-5	Previa	6,25	471
SC-8	Simultánea	3,03	191
SC-9	Posterior	6,12	457

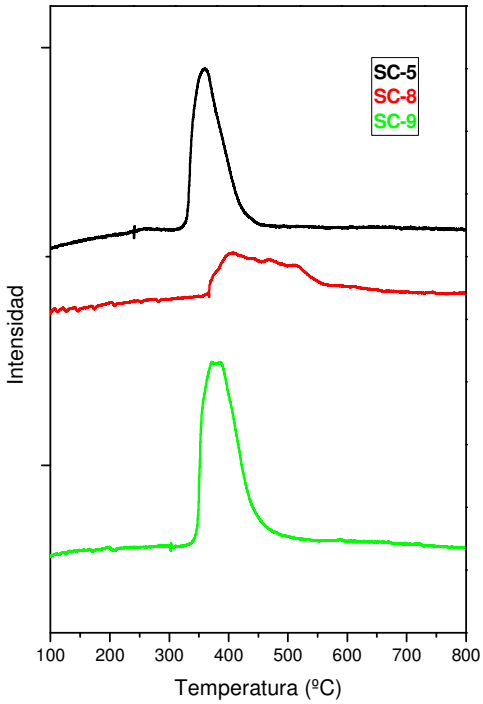


Figura 5.15. Análisis TPR comparativo del momento de adición.

Estos catalizadores, también se han probado en reacción para comparar los resultados catalíticos. En la tabla 5.13 se presentan los datos de cada uno transcurrido un tiempo de 8 horas de reacción. Las conversiones para los tres son altas, sobre todo para el catalizador SC-5 y SC-9, de 99 y 100%, respectivamente. Además para los tres materiales la selectiviad hacia el hidrógeno se encuentra entre 50 y 60%. Ni en el caso del material SC-5, ni del SC-9, se producen intermedios de la vía de la deshidratación. En cuanto a intermedios, el material SC-8 produce el intermedio acetaldehído, y una pequeña cantidad de etano, debido al menor contenido en níquel. Comparando las conversiones y selectividades entre la muestra SC-5 y SC-9, se encuentran pequeñas diferencias. El último tiene mayor conversión y producción de hidrógeno, mientras que el primero (SC-5) produce menor cantidad de CO y mayor de CH_4 en la reacción. Estas

pequeñas variaciones deben ser debidas propiedades de cada catalizador, que difieren poco entre si.

Tabla 5.13. Datos de catálisis en reacción comparativos del momento de adición.

Catalizador	X_{etanol} (mol%)	Selectividad (%)						
		H_2	CO_2	CO	CH_4	CH_3CHO	C_2H_4	C_2H_6
SC-5	99,2	56,5	20,9	11,8	10,8	0,0	0,0	0,0
SC-8	81,1	51,9	13,4	17,9	9,7	6,4	0,7	0,0
SC-9	100,0	57,3	18,3	16,2	8,2	0,0	0,0	0,0

Continuando con los resultados de la prueba de TG, para estos catalizadores se comprueba que se deposita mucha cantidad de coque, siendo máxima en el catalizador SC-5, para bajar un poco en el SC-9 y SC-8. Estos catalizadores presentan más coque que en otros puntos, debido la mayor actividad catalítica demostrada.

Tabla 5.14. Coque acumulado en 10 horas de reacción

Catalizador	% Coque Acumulado
SC-5	94,2
SC-8	74,1
SC-9	83,9

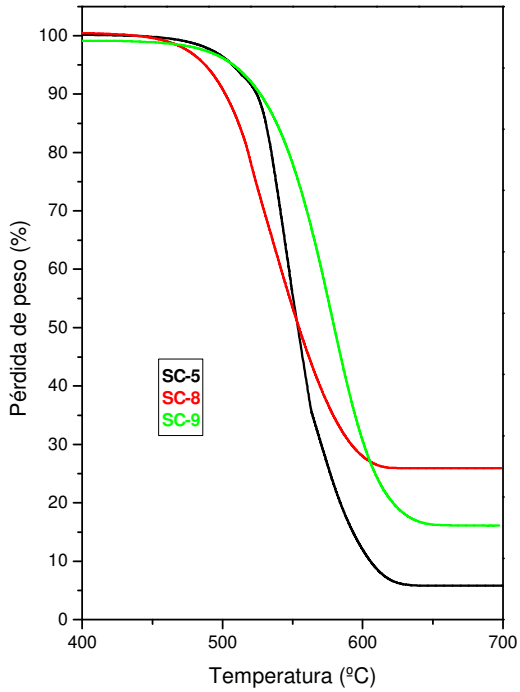


Figura 5.16. Análisis TG comparativo del momento de adición.

A partir de las pruebas hechas anteriormente se puede resumir lo siguiente:

- Variando el momento de adición del precursor de níquel, no se producen cambios significativos en la mesoestructura del material. En todos los casos se produce un material tipo SBA-15 con su estructura consolidada.
- La cantidad de metal que se incorpora es menor en el caso de la adición del precursor de níquel y de la fuente de silicio de manera simultánea. Se consigue tan sólo la mitad que para los otros dos catalizadores.
- El níquel añadido en el caso del SC-8 además de ser menor, es más heterogéneo.
- En reacción los resultados catalíticos del material SC-8 son más pobres. Los resultados catalíticos de las muestras SC-5 y SC-9 son muy similares, llegando a conversiones del 100%.

Entre estos catalizadores, tanto el SC-5 como el SC-9 tienen buenos resultados. La elección entre uno y otro se podría definir por las pequeñas diferencias. El material SC-9 tiene una mayor producción de hidrógeno, mientras que el catalizador SC-5 teniendo una producción un poco menor, produce menos CO y más CH_4.

6. CONCLUSIONES

6. CONCLUSIONES

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

- Es posible sintetizar directamente catalizadores tipo SBA-15 incorporando níquel en porcentajes de hasta un 6 %. Para ello, es necesario que la cantidad de níquel en el gel de partida sea 15 veces superior a la teórica.

- Para conseguir una estructura ordenada del tipo SBA-15, en las primeras etapas de síntesis se necesita un pH = 0,5. Posteriormente, en la etapa de envejecimiento, el pH se debe aumentar hasta pH = 3,5, para que la incorporación de metal en el catalizador sea mayor.

- Los materiales que contienen un porcentaje de níquel alto (entorno al 6%) producen mejores resultados. Para conseguir este contenido en el catalizador se necesita una concentración del metal en el gel de síntesis de 15 veces la teórica.

- El precursor elegido para incorporar el níquel en la síntesis afecta de forma considerable a las propiedades del catalizador y por tanto a su comportamiento en el reformado de etanol. Cuando se utiliza acetato de níquel el grado de incorporación de níquel es muy bajo y si se emplea nitrato de níquel se produce un importante descenso de las propiedades texturales quedando una gran parte de la fase activa inaccesible a los reactivos. Finalmente, el catalizador preparado a partir de cloruro de níquel proporciona los mejores resultados en el reformado de etanol con elevadas conversiones y selectividades hacia hidrogeno. Este catalizador presenta un elevado contenido en níquel y buenas propiedades texturales.

- El momento de adición del precursor de níquel relativo a la adición de la fuente de silicio, también produce catalizadores con distintos comportamientos. El catalizador producido con la adición de los dos compuestos de manera

simultánea obtuvo peores resultados. Mientras que adicionando, uno de los dos compuestos y, una vez homogeneizada la mezcla, el otro, indistintamente del orden, ha producido catalizadores con actividades similares y con altas conversiones y selectividades.

- En los catalizadores sintetizados, se ha observado una alta deposición de coque durante la reacción de reformado de etanol. Si bien no se han producido desactivaciones importantes transcurridas 10 horas, lo que hace pensar que el coque depositado se forme como nanofibras de carbón, produciendo poca desactivación. Los resultados mostrados a las 8 horas de reacción no son sensiblemente inferiores a los de las primeras horas. Es decir que aunque se deposite el coque, la desactivación del catalizador es lenta.

- En el intervalo de condiciones estudiadas, los mejores resultados catalíticos se obtuvieron con un catalizador preparado a partir de cloruro de níquel, añadido en una proporción 15 veces superior a la teórica en el gel de síntesis, para, posteriormente, adicionar el precursor de sílice, sobre una disolución de agente director de la estructura a un pH de 0,5, que se varió hasta 3,5 durante la etapa de envejecimiento hidrotérmico.

7. BIBLIOGRAFÍA

7. BIBLIOGRAFÍA

[1] M.Aguer. "El Hidrógeno, Fundamento de un Futuro Equilibrado". 2.006. Díaz de Santos.

[2] British Petroleum. "BP Statistical Review of World Energy", June 2.008. BP.

[3] Promotora General de Estudios. "Hidrógeno Solar". 2.005. Fundación Tierra.

[4] R.B.Gupta. "Hydrogen Fuel". 2.009. CRC Press.

[5] J.A.Botas, J.A.Calles, J.Dufour, G.San Miguel. "La economía del hidrógeno. Una visión sobre la revolución energética del siglo XXI". Producción y almacenamiento de Hidrógeno. 9 (2.005). 33-36.

[6] L.Carrete, K.A.Friedrich, U.Stimming. "Fuel Cell Fundamentals and Applications". Fuel Cells. 1 (2.001). 5-39.

[7] H.Agus, F.Sandu, M.Naveen, A.Sushil. "Current Status of Hydrogen Production Techniques by Steam Reforming of Ethanol: A Review". Energy & Fuels. 19 (2.005). 2.098-2.106.

[8] L.F.Brown. "A Survey of Processes for Producing Hydrogen Fuel from Different Sources for Automotive-Propulsion Fuel Cells". Los Alamos National Laboratory. LA13112-MS (1.996).

[9] L.F.Brown. "A comparative study of fuels for on-board hydrogen production for fuel-cell-powered automobiles". International Journal of Hydrogen Energy. 26 (2.001). 381–397.

[10] A.J.Vizcaíno, A.Carrero, J.A.Calles. "Hydrogen production by etanol steam reforming over Cu-Ni supported catalysts". International Journal of Hydrogen Energy. 32 (2.007). 1.450–1.461.

[11] A.Carrero, J.A.Calles, A.J.Vizcaíno. "Hydrogen production by etanol steam reforming over Cu-Ni/SBA-15 supported catalysts preparated by direct síntesis and impregnation". Applied Catalysis A: General. 327 (2.007). 82–94.

[12] H.Liu, H.Wang, J.Shen, Y.Sun, Z.Liu. "Promotion effect of cerium and lanthanum oxides on Ni/SBA-15 catalyst for ammonia decomposition". Catalysis Today. 131 (2.008). 444–449.

[13] Y.Park, T.Kang, J.Lee, P.Kim, H.Kim, J.Yi. "Single-step preparation of Ni catalysts supported on mesoporous silicas (SBA-15 and SBA-16) and the effect of

pore structure on the selective hydrodechlorination of 1,1,2-trichloroethane to VCM". Catalysis Today. 97 (2.004). 195–203.

[14] Q.Dai, X.Wang, G.Chen, Y.Zheng, G.Lu. "Direct synthesis of Cerium(III)-incorporated SBA-15 mesoporous molecular sieves by two-step synthesis method". Microporous and Mesoporous Materials. 100 (2.007). 268–275.

[15] D.Y.Zhao, J.L.Feng, Q.S.Huo, N.Melosh, G.H.Fredrickson, B.F.Chmelka, G.D.Stucky. "Triblock Copolymer Synthesis of Mesoporous Silica with Periodic 50 to 300 Angstrom Pores". Science. 23 (1.998) 548–552.

[16] L.Pasqua, F.Testa, RAiello, F.Renzo, F.Fajula. "Influence of pH and nature of the anion on the synthesis of pure and iron-containing mesoporous silica". Microporous and Mesoporous Materials. 44-45 (2.001) 111–117.

[17] M.D.Sánchez, M.S.Moreno, I.Costilla, C.E.Gigola. "Characterization of carbon nanofibers produced in the reforming of CH_4 with CO_2 over supported Pd". Catalysis Today. 133–135 (2.008) 842–845.

[18] S.Tomiyamaa, R.Takahashi, S.Sato, T.Sodesawa, S.Yoshida. "Preparation of Ni/SiO_2 catalyst with high thermal stability for CO_2-reforming of CH_4". Applied Catalysis A: General. 241 (2.003) 349–361.

[19] S.Wang, G.Q.Lu. "Reforming of methane with carbon dioxide over Ni/Al_2O_3 catalysts: Effect of nickel precursor". Applied Catalysis A: General. 169 (1.998) 271-280.

[20] L.Wang, A.Kong, B.Chen, H.Ding, Y.Shan, M.He. "Direct synthesis, characterization of Cu-SBA-15 and its high catalytic activity in hydroxylation of phenol by H_2O_2". Journal of Molecular Catalysis A: Chemical. 230 (2.005) 143–150.