

# Universidad Rey Juan Carlos

Escuela Superior de Ciencias Experimentales y Tecnología



**INGENIERO QUÍMICO**

Curso académico 2009/10

Trabajo de Fin de Carrera

## **SÍNTESIS Y CARACTERIZACIÓN DE NUEVOS CATALIZADORES METÁLICOS PARA LA DESCOMPOSICIÓN CATALÍTICA DE METANO**

**Autora: Patricia Díaz Valdivieso**

**Directores: Carmen Martos Sánchez**

**Víctor A. de la Peña O'Shea**

# AGRADECIMIENTOS

En primer lugar quiero dar las gracias a mi familia, porque sin ellos nos hubiera llegado hasta aquí, gracias por haber creído en mí.

Gracias a aquellos profesores o doctandos que me han ayudado cuando lo he necesitado, en especial a Montaña, gracias por haber estado ahí sin tener porqué, nunca lo olvidaré, formas parte de este proyecto.

Gracias a mis compañeros y amigos, por haberme acompañado en estos 5 años de carrera, por esas visitas que me han hecho al despacho, gracias, Pedro, Tere, Raquel, Rosa y Uli, muchas gracias porque habéis hecho que todo, en estos años haya sido especial.

Por último y no por ello menos importantes, gracias a mis directores, Carmen y Víctor, por toda vuestra dedicación y ayuda en la elaboración de este proyecto.

Gracias a todos.



# ÍNDICE

<b>1. RESUMEN</b>	<b>1</b>
<b>2. INTRODUCCIÓN</b>	<b>3</b>
<b>2.1. COMBUSTIBLES FÓSILES Y PROBLEMAS QUE CONLLEVAN</b>	<b>3</b>
2.1.1. AGOTAMIENTO DE LOS COMBUSTIBLES FÓSILES	3
2.1.2. IMPACTO MEDIOAMBIENTAL	4
<b>2.2. ALTERNATIVAS A LOS COMBUSTIBLES FÓSILES Y ECONOMÍA DEL HIDRÓGENO</b>	<b>5</b>
<b>2.3. VENTAJAS E INCONVENIENTES DE LA UTILIZACIÓN DEL HIDRÓGENO</b>	<b>5</b>
<b>2.4. PRODUCCIÓN DE HIDRÓGENO</b>	<b>7</b>
2.4.1. MATERIAS PRIMAS	7
2.4.2. PROCESOS DE PRODUCCIÓN DE HIDRÓGENO	9
<b>2.5. DESCOMPOSICIÓN TÉRMICA CATALÍTICA DE METANO</b>	<b>12</b>
<b>2.6. SISTEMAS METÁLICOS SOPORTADOS EN MATERIALES POROSOS</b>	<b>12</b>
2.6.1. SBA-15	14
2.6.2. MCM-41	15
<b>3. OBJETIVOS</b>	<b>17</b>
<b>4. METODOLOGÍA</b>	<b>18</b>
<b>4.1. REACTIVOS</b>	<b>18</b>
<b>4.2. SÍNTESIS DE LOS SOPORTES</b>	<b>18</b>
4.2.1. MATERIAL MESOESTRUCTURADO TIPO SBA-15	18
4.2.2. MATERIAL MESOESTRUCTURADO TIPO MCM-41	19
<b>4.3. PREPARACIÓN DE LOS CATALIZADORES</b>	<b>20</b>
4.3.1. IMPREGNACIÓN HÚMEDA	20
4.3.2. IMPREGNACIÓN SECA	21
<b>4.4. CARACTERIZACIÓN DE LOS CATALIZADORES</b>	<b>21</b>

4.4.1. ANÁLISIS TERMOGRAVIMÉTRICO (TG)	21
4.4.2. ESPECTROSCOPÍA DE EMISIÓN ATÓMICA CON FUENTES DE PLASMA DE ACOPLAMIENTO INDUCTIVO (ICP-AES)	22
4.4.3. ISOTERMA DE ADSORCIÓN/DESORCIÓN CON N <sub>2</sub> A 77 K.	22
4.4.4. DIFRACCIÓN DE RAYOS X (DRX)	23
4.4.5. REDUCCIÓN A TEMPERATURA PROGRAMADA (RTP)	25
<b>4.5. ACTIVIDAD CATALÍTICA</b>	<b>25</b>
<b><u>5. RESULTADOS Y DISCUSIÓN</u></b>	<b><u>27</u></b>
5.1. CARACTERIZACIÓN DE LOS CATALIZADORES	28
5.1.1. ESTUDIO DE LAS PÉRDIDAS DE PESO DE LOS SISTEMAS (TG)	28
5.1.2. CONTENIDO METÁLICO DE LOS SISTEMAS	31
5.1.3. ESTUDIO DE LAS PROPIEDADES TEXTURALES	31
5.1.4. ESTUDIO DE LAS PROPIEDADES ESTRUCTURALES (DRX)	37
5.1.5. ESTUDIO DE LA REDUCIBILIDAD DE LAS ESPECIES (RTP)	44
5.2. REACCIÓN DE DESCOMPOSICIÓN CATALÍTICA DE METANO	50
<b><u>6. CONCLUSIONES</u></b>	<b><u>56</u></b>
<b><u>7. BIBLIOGRAFÍA</u></b>	<b><u>58</u></b>

# Resumen

## 1. Resumen

Teniendo en cuenta que el progreso en nuestra sociedad está basado en la utilización de combustibles fósiles, cada día más limitados y con un impacto negativo en el medio ambiente, es necesario el desarrollo de vías alternativas para la producción de una energía renovable respetuosa con el medio ambiente. Dentro de este marco energético, el hidrógeno se plantea como una opción viable, ya que es un combustible limpio, fácilmente almacenable y se puede obtener a partir una gran variedad de procesos en función de la materia prima utilizada. De entre la gran variedad de tecnologías utilizadas para la producción de  $H_2$ , la descomposición catalítica de metano se presenta como una alternativa muy prometedora ya que produce un hidrógeno limpio (sin emisiones de  $CO_2$ ). Por otra parte, cabe destacar que como subproducto se obtiene carbón que puede ser utilizado en procesos relacionados con la energía, la construcción o la agricultura entre otros.

El objetivo principal del presente trabajo de investigación es el desarrollo de sistemas metálicos activos en la producción de hidrógeno por descomposición catalítica de metano. Con este fin se diseñaron diferentes estructuras sintéticas para llevar a cabo la incorporación la fase activa (Co y Fe) en distintos soportes meso-estructurados (SBA-15 Y MCM-41).

El desarrollo experimental en la etapa síntesis se centró en la utilización de diferentes métodos de impregnación con el fin de optimizar la inclusión de la carga metálica en los diferentes catalizadores utilizados en este proyecto. Estos sistemas sintetizados fueron exhaustivamente caracterizados por diferentes técnicas (Termogravimetría, Adsorción-desorción de  $N_2$ , Difracción de rayos X y Reducción a temperatura programada) con el fin de estudiar sus propiedades texturales, estructurales y redox. Además, los sistemas preparados se evaluaron en la producción de  $H_2$  por descomposición de metano.

Durante el desarrollo de este proyecto se han preparado veinticuatro sistemas catalíticos. La caracterización de los mismos, reveló que la variación en el método de inclusión de la fase activa metálica en los sistemas mesoporosos, conduce a materiales con diferentes propiedades.

Las propiedades texturales de los soportes mesoporosos se ven afectadas al llevar a cabo la introducción de la fase metálica, siendo determinante el método de síntesis utilizado en cada caso. Así, los sistemas preparados sobre MCM-41 presentaron variaciones

más significativas en el área superficial específica y en el volumen de poro que los soportados en SBA-15.

Los estudios de difracción de rayos X (DRX) a bajo ángulo revelaron variaciones en la estructura mesoscópica siendo éstas más acentuadas en los catalizadores basados en Co soportados en SBA-15. Además, los estudios relativos al espesor de pared mostraron que el método de síntesis tiene gran influencia en la disposición de la fase metálica dentro de los canales mesoporosos. Por otra parte, en los estudios estructurales por DRX de alto ángulo se determinó que los sistemas basados en cobalto presentan un ordenamiento cristalino, observándose la fase de espinela de cobalto ( $\text{Co}_3\text{O}_4$ ) en todos los casos. Por el contrario, los catalizadores de hierro no presentaron ordenamiento cristalino.

Los estudios de reducción a temperatura programada revelaron que la mayoría de los sistemas de cobalto y hierro soportados en SBA-15 y MCM-41 presentaron, además una fuerte interacción metal-soporte (FIMS), que da lugar al uso de elevadas temperaturas para llevar a cabo la reducción total de los sistemas. Este efecto FIMS de reducción de los sistemas es dependiente del método de síntesis utilizado, siendo más significativo en el caso de los catalizadores de cobalto sobre MCM-41.

Los ensayos catalíticos de los diferentes catalizadores sintetizados mostraron que todos los sistemas son activos en la producción de hidrógeno por descomposición catalítica de metano, si bien los sistemas de hierro presentan una baja actividad. En lo que se refiere a los catalizadores de cobalto, son los soportados sobre SBA-15 los que muestran un rendimiento en la producción de hidrógeno. En este caso, el método de síntesis también tiene una gran relevancia, así el catalizador que presenta una mayor producción de  $\text{H}_2$  es el sistema preparado sobre SBA-15 con impregnación húmeda usando agua. Aunque, cabe destacar que los sistemas más prometedores son los soportados sobre SBA-15 preparados con etanol, que a pesar de presentar una ligera disminución en la producción de hidrógeno poseen menores temperaturas de operación.

Gracias al trabajo de optimización en la metodología de síntesis de catalizadores metálicos soportados sobre materiales mesoporosos, se han obtenido sistemas catalíticos altamente activos en la producción de  $\text{H}_2$  por descomposición catalítica de metano. Estos resultados conducen a la conclusión que el método de preparación de estos materiales es determinante en sus propiedades catalíticas.



# **Introducción**

## 2. Introducción

### 2.1. Combustibles fósiles y problemas que conllevan

En una sociedad en la que el progreso económico está basado en los recursos fósiles limitados, se hace cada vez más necesario el desarrollo de nuevas fuentes de energía alternativas a las ya existentes. El uso desmedido de los combustibles fósiles ha producido no solo una gran cantidad de problemas económicos, sino también medioambientales. Según las previsiones actuales, con el ritmo de crecimiento y gasto energético, las reservas naturales están próximas a agotarse. Por otra parte, este incremento en el uso de combustibles fósiles genera una gran cantidad de emisiones de CO<sub>2</sub>, que son las principales causantes del efecto invernadero.

#### 2.1.1. Agotamiento de los combustibles fósiles

La demanda de energía sigue aumentando debido a dos razones principales: el incremento de la población mundial y el consumo cada día mayor por parte de los países desarrollados con el fin de mejorar sus condiciones de vida. Actualmente aproximadamente el 65% de la demanda de energía se satisface con los combustibles fósiles (petróleo y gas natural principalmente). En la *Figura 2.1* se muestran las estimaciones de la producción de combustibles fósiles en relación a la demanda para los próximos cien años.

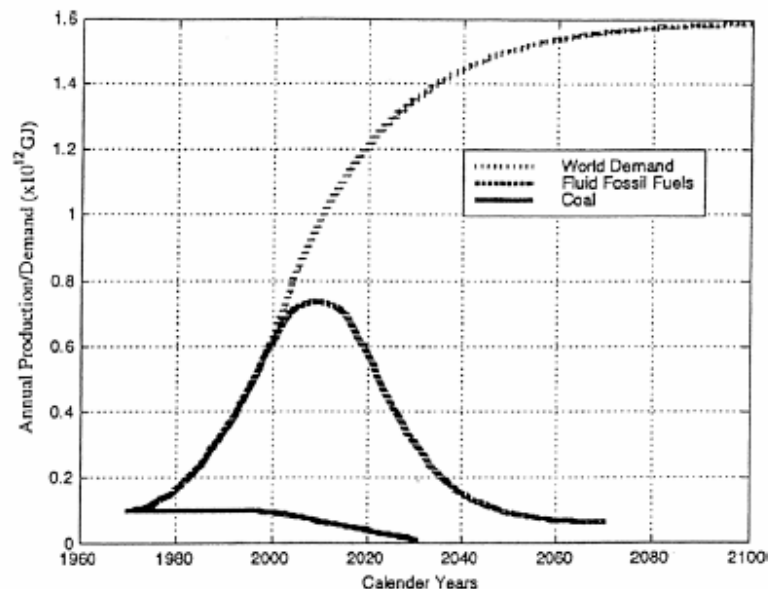


Figura 2.1. Estimación de la producción de combustibles fósiles [1].

### 2.1.2. Impacto medioambiental

Otro de los problemas que presentan los combustibles fósiles son los daños que ocasionan al medio ambiente tanto ellos como sus productos de combustión. Las tecnologías para extracción, transporte, transformación y, en particular, su uso final (combustión), tienen efectos nocivos sobre el medio ambiente. Una de las principales vías de contaminación se produce en la combustión de los combustibles fósiles, que es debido a la producción de productos gaseosos como pueden ser los NOx, SOx, COx y CH, además de productos sólidos como hollín y cenizas, gotas de alquitrán y otros compuestos orgánicos. Todos estos compuestos son liberados a la atmósfera, causando la contaminación del aire [2].

El gráfico (*Figura 2.2*) indica que los combustibles fósiles proporcionan el 86% de las necesidades de energía de EE.UU., mientras que las contribuciones por parte de fuentes libres de carbono son relativamente pequeñas: las energías renovables y nucleares, el 8% y 6%, respectivamente. En general, esta tendencia es válida para la mayoría de los países industrializados [8].

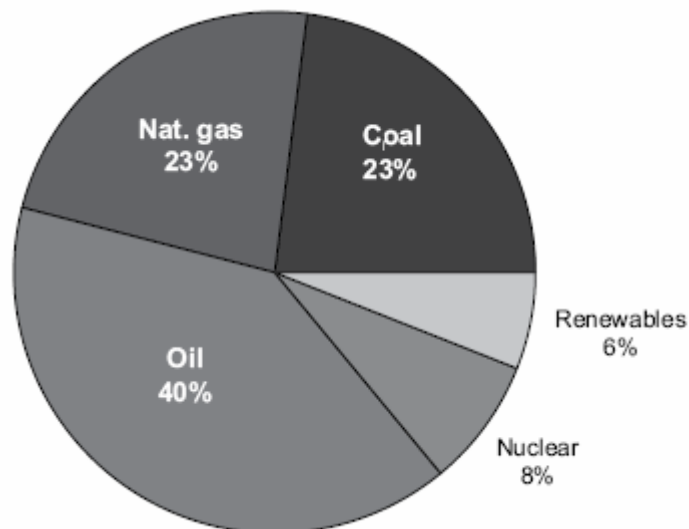


Figura 2.2. Proporciones de producción de energía en función de la materia prima en EE.UU. [3].

Teniendo en cuenta estos condicionantes es necesario el desarrollo de las fuentes de energía renovables, por ejemplo energía solar, eólica e hidráulica. Aunque como ya se ha mencionado, la utilización de recursos energéticos provenientes de fuentes de energía no renovable, o combustibles fósiles es difícil de desvanecer por el momento [3].

## ***2.2. Alternativas a los combustibles fósiles y economía del hidrógeno***

Dentro de las distintas alternativas energéticas que se están desarrollando está el hidrógeno como vector energético. Esta es una opción atractiva, el hidrógeno es un combustible limpio, porque el único producto que se desprende de su combustión es agua [12].

El hidrógeno es uno de los principales candidatos a sustituir a los combustibles fósiles por sus múltiples aplicaciones como pueden ser: la generación de electricidad, el uso para el sector transporte mediante las pilas de combustible, obtención de calor y de electricidad de forma combinada, entre otras. Además proporciona una mayor liberación de energía por peso que cualquier otro combustible y no produce emisiones tóxicas como el CO, CO<sub>2</sub>, NO, SO<sub>2</sub>, etc. Estas son algunas de las razones de interés actual por la denominada *economía del hidrógeno* [14].

Uno de los principales problemas que presenta el hidrógeno es que a pesar de ser un gas muy simple, no existe en forma natural en la tierra, sino fundamentalmente combinado con otros elementos, como el agua o los hidrocarburos. Un sistema energético basado en el hidrógeno consta de varios eslabones, que se enlazan formando una cadena de transformaciones, que dependen tanto de la materia prima como del proceso utilizado en su obtención. Este hidrógeno producido es almacenado, ya sea en forma gaseosa o líquida, formando compuestos llamados hidruros [12] y posteriormente utilizado en la producción de energía.

## ***2.3. Ventajas e inconvenientes de la utilización del hidrógeno***

La utilización de hidrógeno como combustible presenta una serie de ventajas:

- Las fuentes de obtención de H<sub>2</sub> son variadas, puede obtenerse a partir de agua, biomasa o recursos fósiles.
- La combustión del hidrógeno con el aire es limpia, evitando así la contaminación del medio ambiente, únicamente se desprende calor y vapor de agua.
- Es posible almacenarlo de diferentes formas, como gas a presión (aproximadamente 700 atm), como líquido a bajas temperaturas (-250 °C), como hidruro metálico o absorbido.

- Almacena mayor cantidad de energía por unidad de peso, es decir, tiene una elevada densidad energética.
- Su elevada difusividad facilita la formación de mezclas combustible-aire mucho más que con cualquier otro combustible.
- Su amplio intervalo de inflamabilidad (4-75 %) hace que sea capaz de arder en mezclas pobres. Con ello se consigue una mayor facilidad de arranque (también relacionada con su baja energía de ignición), que la combustión sea más completa y una mejor economía del combustible.
- Alta eficiencia: las pilas de combustible convierten la energía química directamente a electricidad con mayor eficiencia que ningún otro sistema de energía.
- Funcionamiento silencioso: en funcionamiento normal, la pila de combustible es casi absolutamente silenciosa.
- Larga vida y poco mantenimiento: aunque las pilas de combustible todavía no han comprobado la extensión de su vida útil, probablemente tendrán una vida significativamente más larga que las máquinas que reemplacen.
- Modularidad: se puede elaborar las pilas de combustible en cualquier tamaño, tan pequeñas como para impulsar una carretilla de golf o tan grandes como para generar energía para una comunidad entera. Esta modularidad permite aumentar la energía de los sistemas según los crecimientos de la demanda energética, reduciendo drásticamente los costes iniciales [13].

Uno de los inconveniente es su baja densidad energética volumétrica (energía/volumen) lo que hace que se necesiten grandes tanques de almacenamiento, por tanto se complicará su aplicación real, además de un alto coste en los sistemas de almacenamiento y suministro. También la producción de hidrógeno mediante cualquier método requiere más energía de la que se libera cuando arde o se quema. De este modo, su producción de energía útil neta siempre será negativa, lo que significa que la generalización de su uso depende de contar con un suministro abundante y permisible de algún tipo de energía ambientalmente aceptable.

## 2.4. Producción de hidrógeno

Como ya se ha comentado, el hidrógeno es uno de los elementos más abundantes en la tierra, pero su principal inconveniente es que siempre se encuentra combinado formando agua, hidrocarburos. La producción del hidrógeno requiere por tanto partir de otras materias primas (agua, biomasa, recursos fósiles), siendo necesario el uso de una fuente de energía primaria (nuclear, renovable o fósil) para llevar a cabo su producción [11]. En la actualidad se utiliza el hidrógeno en multitud de procesos industriales, por tanto podría decirse que el hidrógeno es un “viejo conocido” de la industria, sin embargo, su papel hasta ahora ha sido el de un componente más de los que intervienen en estos procesos [6]. En la *Tabla 2.1* se muestra un resumen de los principales procesos de obtención de hidrógeno en función de la energía primaria y las materias primas consumidas:

Tabla 2.1. Principales procesos de obtención de hidrógeno [6].

Energía primaria	Procesos	Materias Primas
Nuclear	Electrólisis	Agua
	Termólisis	Agua
Renovables	Electrólisis	Agua
	Gasificación	Biomasa
	Fotólisis	Agua
Fósil	Reformado con vapor	Gas natural
	Oxidación parcial	HC's pesados-ligeros
	Gasificación	Coque, carbón

### 2.4.1. Materias primas

#### Combustibles fósiles

Los combustibles fósiles se utilizan directamente, quemándose para producir calor y movimiento, en hornos, estufas, calderas y motores. También se usan para obtener electricidad en las centrales térmicas. El mayor problema que plantea la combustión de estos hidrocarburos es el incremento de la emisión de dióxido de carbono en la atmósfera, gas que contribuye al aumento del efecto invernadero y al calentamiento global [8].

La mayor producción actualmente de hidrógeno es a partir de los combustibles fósiles mediante reformado en procesos catalíticos [9], [10], y va a seguir así hasta que la

producción por medio de energías renovables sea económicamente factible. Entre los combustibles fósiles que pueden ser reformados, tendremos el gas natural que es el más utilizado para la generación de hidrógeno en gran escala, mientras que el reformado de hidrocarburos líquidos (gasolina, diesel...) parece más adecuada para el transporte, o para los generadores de energía en pequeñas zonas aisladas [15].

### **Alcoholes**

Los alcoholes son buenos candidatos en los procesos de producción de hidrógeno, ya que se descomponen fácilmente en presencia de vapor de agua (reacción de reformado con vapor), generando una mezcla rica en  $H_2$  adecuada para alimentar pilas de combustible. Además, usando alcoholes como materias primas en reacciones de reformado se favorece la oxidación del CO a  $CO_2$ . Los principales alcoholes usados como materias primas para la obtención de hidrógeno son el metanol y el etanol.

El metanol se produce comercialmente en grandes cantidades mediante el reformado con vapor del gas natural. Además el metanol posee una relación H/C elevada y es fácilmente transportable y almacenable. Su principal desventaja reside en su elevada toxicidad y que su proceso de producción mediante el reformado de combustibles fósiles no renovables (principalmente gas natural) emite partículas de carbón a la atmósfera.

El etanol desde el punto de vista comercial, es un compuesto que posee versatilidad de transporte y se obtiene a través de la hidratación de etileno, el cual es producido mediante craqueo térmico de naftas. Ante la demanda de compuestos oxigenados en las gasolinas se busca la posibilidad de producirlo en elevadas cantidades a partir de la fermentación de biomasa (caña de azúcar), conocidos como bio-alcoholes. Este medio de obtención es interesante pues, tras la reacción para obtener hidrógeno todo el  $CO_2$  generado cierra el ciclo de carbono, pues es el mismo carbono que los microorganismos necesitaron para fermentar los azúcares a alcoholes, de forma que, con cada tonelada de etanol utilizada en sustitución de combustibles tradicionales, la emisión de  $CO_2$  disminuye 2,3 toneladas. No presenta toxicidad, es fácil de apagar en caso de incendio y tiene una baja emisión de CO,  $SO_x$  o materia particulada [19], [20].

## **Biomasa**

La biomasa es el conjunto de materia orgánica renovable de origen vegetal, animal o procedente de la transformación natural o artificial de la misma. La energía de la biomasa puede obtenerse, bien a través de su combustión directa o a partir de su procesamiento para conseguir otro tipo de combustible. Dentro de estas opciones, el aprovechamiento energético de la biomasa (materia prima de origen vegetal) constituye una alternativa particularmente atractiva, sobre todo si se trata de un residuo vegetal.

Otra alternativa de aprovechamiento energético de la biomasa es la gasificación, que permite obtener gas de síntesis ( $\text{CO} + \text{H}_2$ ) mediante calefacción controlada del residuo a temperaturas de 800 - 1000 °C en atmósfera de  $\text{O}_2$  o vapor de  $\text{H}_2\text{O}$ . El gas de síntesis obtenido puede utilizarse como combustible directo, como fuente de  $\text{H}_2$  o como materia prima química para preparar gasolinas o diesel mediante el proceso Fischer-Tropsch. El empleo de vapor de agua en la alimentación permite incrementar la producción de hidrógeno reduciendo la producción de alquitranes y  $\text{CO}$  [17].

## **Agua**

Mediante la electrólisis es posible la obtención de hidrógeno y oxígeno. La descomposición del agua en sus elementos constituyentes básicos demostrados aquí es la inversa de la reacción (espontánea) del hidrógeno y oxígeno para formar agua. Por otra parte, en la actualidad se están desarrollando procesos foto-catalíticos para la producción de  $\text{H}_2$  a partir de agua (de ellos se hablará más adelante). Estos estudios son muy ambiciosos pero aún están en periodo inicial.

### **2.4.2. Procesos de producción de hidrógeno**

Actualmente hay varios caminos para obtener el hidrógeno, algunos de ellos se encuentran en etapa de desarrollo y otros en etapa de experimentación:

- Reformado de hidrocarburos con vapor de agua.
- Oxidación parcial catalítica de hidrocarburos.
- Electrólisis del agua.
- Gasificación de los fondos de barril, choque, carbón y biomasa.
- Foto-producción de hidrógeno.



## Reformado de hidrocarburos con vapor de agua

El reformado con vapor de agua y metano se aplicó por primera vez en 1941. En 1953, la M. W. Kellogg diseñó el primer reformador a baja presión, 4,053 MPa. El reformado a vapor se realiza en equipos que están diseñados para hacer reaccionar el gas natural con vapor para producir un gas cuyos componentes son: hidrógeno (H<sub>2</sub>), monóxido de carbono (CO) [10], [11].

En el reformado a vapor la conversión de gas natural puede llevarse a cabo por diferentes procesos:

- a) *Reformado alotérmico*. También se le conoce como reformación primaria y consiste en la generación de hidrógeno por oxidación del gas natural conteniendo metano con vapor de agua, y donde el calentamiento se lleva a cabo en un reformador a fuego directo, debido a que la reacción es altamente endotérmica, es usada sola o en combinación con otros pasos de reformación tales como la prerreformación adiabática o la reformación secundaria.
- b) *Reformado oxidativo o autotérmico*. Es un proceso en el cual la conversión completa del hidrocarburo se lleva a cabo en un reactor por combustión interna mediante el uso de oxígeno.

## Oxidación parcial catalítica de hidrocarburos

La oxidación parcial es un proceso que consiste en oxidar parcialmente el metano, pudiéndose aplicar a otros hidrocarburos fósiles. Los catalizadores utilizados están basados en metales de transición soportados sobre óxidos de elevada estabilidad térmica, tales como óxidos comerciales La<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, MgO, ZrO<sub>2</sub>, en donde el agente oxidante puede ser el aire, aire enriquecido con oxígeno u oxígeno puro. El problema que presenta este proceso es la deposición de carbón en el catalizador ocasionando la desactivación térmica del catalizador.



La reacción está favorecida a altas temperaturas (T > 930 °C) en exceso de metano. La relación molar O<sub>2</sub>/CH<sub>4</sub> de la alimentación suele estar comprendida entre 0,5 y 1 [15].

## **Electrólisis del agua**

Ésta es una de las técnicas más prometedoras usadas actualmente. Aunque el elevado consumo eléctrico hace que esta alternativa no sea muy atractiva para la mayoría de los usuarios industriales, algunas ventajas específicas de este proceso lo convierten en un buen candidato para su utilización en regiones aisladas donde el suministro eléctrico se encuentre disponible a bajos precios, con posibilidad de utilizar fuentes de energía primaria renovables para producir electricidad.

## **Gasificación de carbón y biomasa**

Uno de los procesos que ha cobrado importancia en los últimos años, ha sido la gasificación, tanto del carbón como de la biomasa. Consiste en generar un gas de síntesis que podría no sólo usarse como combustible para la cogeneración de vapor y de energía eléctrica, y también para la producción de hidrógeno [21].

Se conocen diversas tecnologías, la denominada de primera generación a partir de la gasificación de carbón que incluye el lecho móvil que es el proceso de gasificación presurizado de Lurgi (1930); el lecho de flujo de arrastre para los procesos Texaco (1940) y Koper Totzek (1950), y el lecho fluidizado del proceso Winkler (1920).

En los procesos de gasificación de lecho de flujo de arrastre se pueden tener dos variantes, unos pueden procesar combustibles sólidos y otros líquidos. Si se trata de un combustible sólido éste tiene que ser pulverizado finamente antes de entrar al gasificador. Si el combustible es líquido tiene que ser atomizado, en ambos casos se alimentan junto a él los agentes gasificantes.

Los procesos de lecho fluidizado y lecho móvil únicamente pueden procesar combustibles sólidos, incluyendo la biomasa.

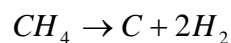
Entre las ventajas que la gasificación tiene se destacan las siguientes: el gas producido es versátil, puede quemarse para producir calor y vapor, y puede alimentar motores de combustión interna y turbinas de gas para generar electricidad; produce un combustible relativamente libre de impurezas y causa menores problemas de contaminación al quemarse [21].

## Fotoproducción de hidrógeno

En la foto-producción del hidrógeno se utiliza como fuente energética la luz solar. El proceso puede ser llevado a cabo por medio de diferentes tecnologías: foto-electroquímico, fotoquímico y fotobiológico. Los procesos de foto-electroquímica se iniciaron en el año de 1972 cuando se pudo obtener hidrógeno en pequeñas cantidades iluminando celdas de dióxido de titanio ( $\text{TiO}_2$ ) a partir de la luz solar.

### *2.5. Descomposición térmica catalítica de metano*

La descomposición térmica catalítica de metano es otro de los procesos de producción de hidrógeno, se explica fuera del apartado anterior, debido a que es la reacción estudiada en el presente proyecto de investigación. En este proceso el metano se descompone en una molécula de carbono y en dos de hidrógeno, según la siguiente reacción:



La descomposición catalítica de metano, es una alternativa prometedora a los métodos tradicionales de producción de hidrógeno, tales como la reforma con vapor y la oxidación parcial de metano. Debido a la falta de oxígeno, la formación de óxidos de carbono está completamente impedida en este proceso, y no se requieren reacciones adicionales para la purificación del hidrógeno. Por otra parte la mezcla de hidrógeno y metano obtenido a partir de este proceso, podría ser utilizado directamente para alimentar los motores de combustión interna o turbinas de gas en plantas de energía, con la consiguiente reducción de los costes de producción de hidrógeno [18].

El principal problema es la elevada temperatura necesaria para llevar a cabo el proceso. Por esta razón se hace necesario el uso de concentradores solares que aseguren la sostenibilidad del proceso. Por otra parte, también se está desarrollando estudios en el uso de catalizadores que posibilitan la disminución de la temperatura de reacción y den viabilidad al proceso.

### *2.6. Sistemas metálicos soportados en materiales porosos*

El desarrollo de nuevos sistemas catalíticos aplicados al campo de la energía y más concretamente a la producción de  $\text{H}_2$  es uno de los más importantes focos de investigación que se están desarrollando actualmente. Dentro de este campo, el desarrollo de nuevos materiales porosos de gran superficie, ha supuesto un gran avance en el uso de estos

materiales como soportes en distintas aplicaciones como adsorbentes o catalizadores gracias a su elevada área superficial. Estos materiales ya han sido estudiados y probados en diferentes reacciones, como por ejemplo en la reacción de reformado de etanol con catalizadores de diferentes metales soportados en SBA-15 [33], [34]. También han sido soportados metales en MCM-41, para la obtención de H<sub>2</sub> a partir del reformado de etanol [36].

Los materiales meso-porosos se sintetizaron mediante el método sol-gel que permitía obtener materiales con grandes áreas superficiales y tamaño de poro mesoporoso, pero con distribuciones de tamaño de poro muy amplias [23]. Fue en 1992, cuando se sintetizaron, por primera vez, materiales silíceos meso-porosos con tamaño de poro uniformes y con estructuras porosas ordenadas [24], [25]. Los materiales meso-estructurados son estructuras ordenadas de paredes amorfas con poros uniformes de tamaños comprendidos entre 20 y 300 Å, altas superficies específicas de hasta 1000 m<sup>2</sup>/g y elevados volúmenes de poro [26], [27], [36]. La preparación de un material meso-estructurado necesita un precursor de la estructura metálica, que suele ser un alcóxido, un surfactante que actúa como agente director de la estructura, y un disolvente en las proporciones adecuadas. En ocasiones es recomendable emplear otros reactivos y co-reativos. Dependiendo de la síntesis varían los pH, temperaturas, las concentraciones y los tiempos de reacción [27]. En cualquier caso, la pieza clave en la síntesis es el surfactante, ya que la formación de dichos materiales está gobernada por las interacciones que se establecen entre éste y las especies inorgánicas, precursoras de la estructura. Los surfactantes son moléculas orgánicas anfifílicas, es decir, tienen un extremo con grupos polares situados en cabeza y otro extremo con grupos apolares situados en cola.

En la *Figura 2.3* se muestra una representación esquemática de las etapas de síntesis de un material meso-estructurado. El mecanismo de formación de los sólidos mesoporosos ordenados se basa en la interacción en fase acuosa entre el surfactante y la fase inorgánica, que esencialmente es sílice. Las moléculas de surfactante se organizan en forma de micelas en las que los grupos hidrofílicos se orientan hacia el exterior. A continuación se produce la agrupación de las micelas formando estructuras de simetría definida. Simultáneamente tiene lugar la hidrólisis y condensación del alcoxisilano dando lugar a la polimerización de la sílice. La geometría adoptada por los poros del material es la que posee el surfactante una vez que éste es eliminado por calcinación o extracción con un disolvente.

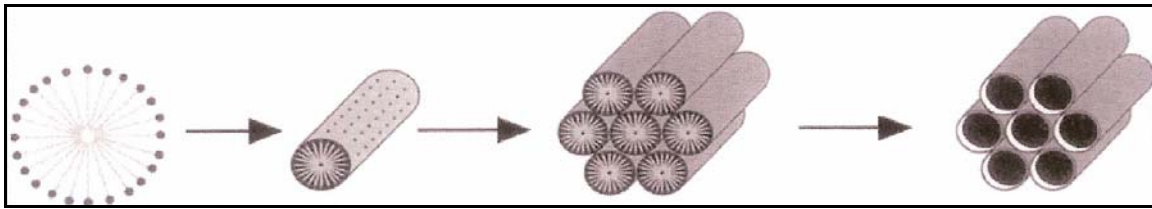


Figura 2.3. Esquema de las etapas de síntesis de un material mesoporoso.

Entre todos los materiales meso-porosos, los denominados como MCM-41 y SBA-15 son los de mayor utilización importancia y actualidad por sus características estructurales y texturales. Las estructuras meso-porosas de sílice fueron un desarrollo de la nanotecnología [28]. Estos materiales se sintetizaron por primera vez en 1990 por investigadores en Japón, posteriormente fueron producidos en los laboratorios de Mobil Corporation y se denominaron con el nombre de materiales Mobil cristalina o MCM-41. Seis años más tarde, los investigadores de la Universidad de California en Santa Barbara descubrieron que habían producido nano-partículas de sílice con poros más grandes desde 4,6 hasta 30 nm. El material se llamaba "material amorfo Santa Barbara", o SBA-15. Estas partículas tienen también una disposición hexagonal de los poros.

### 2.6.1. SBA-15

El material SBA-15, es un material poroso de sílice con estructura hexagonal. Su principal interés deriva de algunas de sus características como su alto ordenamiento estructural, la facilidad de síntesis, paredes de los poros más gruesas (que el MCM-41) y una mayor estabilidad térmica. Estos materiales presentan una estabilidad térmica, que hace que no pierda su estructura mesoscópica hasta los 1300 °C aproximadamente [32].

El copolímero tribloque que se utiliza para su síntesis es el *Pluronic 123* constituido por unidades de óxidos de etileno y propileno ( $\text{EO}_{20}\text{PO}_{70}\text{EO}_{20}$ ). Su disponibilidad comercial y su biodegradabilidad le hacen adecuado como surfactante [37]. Con el empleo de este surfactante se obtiene una estructura porosa de simetría hexagonal plana ( $P6_{mm}$ ), como se muestra en la *Figura 2. 4* con diámetro de poro de hasta 30 nm y volúmenes de poro de hasta  $2,5 \text{ cm}^3 \text{ g}^{-1}$ . Además, debido a las interacciones entre el surfactante y las especies silíceas se obtiene un material con elevados espesores de pared, que le confieren una importante estabilidad térmica e hidrotérmica posibilitando la eliminación del surfactante mediante extracción con etanol [18].

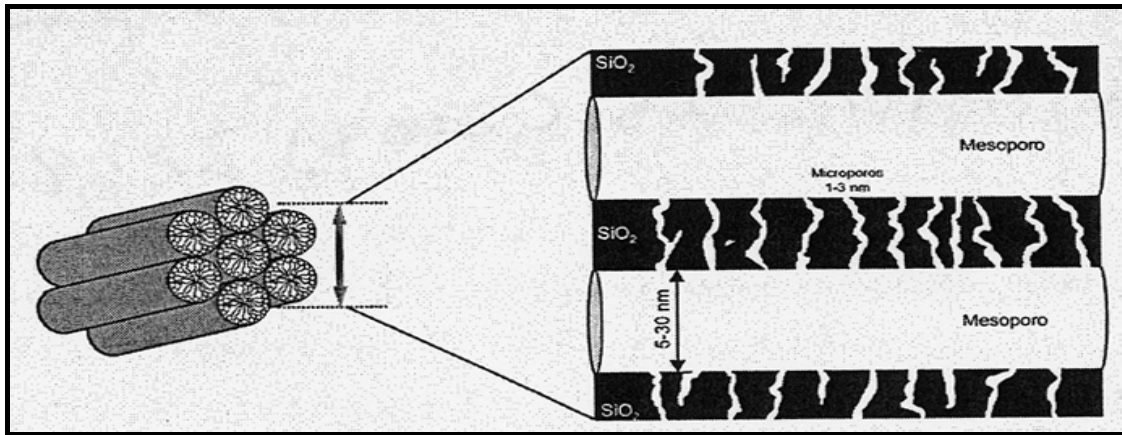


Figura 2. 4. Esquema de canales meso y microporos que conforman el material SBA-15.

La fuente de sílice que se emplea habitualmente en la preparación del material SBA-15 son tetraetilortosilicato (TEOS). Se trabaja a temperaturas comprendidas entre 35 y 80 °C. Los canales mesoporosos hexagonales se forman en medio ácido ( $\text{pH} < 1$ ) utilizando diferentes ácidos inorgánicos (HCl, HBr, HI,  $\text{HNO}_3$ ,  $\text{H}_2\text{SO}_4$ ) [18].

Además, el SBA-15 presenta microporos que conectan los canales meso-porosos entre sí de forma aleatoria. La presencia de dichos microporos es debida a la hidrofilia de las cadenas de los óxidos de etileno que quedan atrapadas en las paredes síliceas durante el proceso de condensación de las especies de silicio, y que tras su eliminación generan una microporosidad adicional [33]. Como resultado de esta doble porosidad, los canales no presentan una superficie uniforme, si no más bien una superficie de textura irregular como la que se muestra en la *Figura 2. 4*.

### 2.6.2. MCM-41

El material MCM-41 es un aluminosilicato cristalino formado por una estructura uniforme de canales hexagonales, cuyo diámetro puede variar en el intervalo 1,5 - 10 nm mediante una adecuada selección de las condiciones de síntesis, es decir, longitud de cadena del agente director de estructura, adición de reactivos orgánicos (mesitileno) y regulación de las variables de operación (temperatura y composiciones). Presenta una estructura porosa unidimensional, sin interconexión entre los poros. También presenta elevada estabilidad térmica aunque inferior al SBA-15, perdiendo la estructura mesoscópica por encima de los 1000°C [30].

La falta de cristalinidad en las paredes de sílice que separan los canales o poros, es la principal característica que diferencia a estos materiales de las zeolitas. Estas paredes se encuentran repletas de defectos estructurales procedentes de la hidrólisis de la sílice en

medio básico y su posterior condensación, lo que provoca la presencia de átomos de Si unidos a grupos OH (Si-OH) en las paredes. Por esta razón, al calcinar los materiales y eliminar las moléculas de surfactante del interior de los poros se produce, de forma habitual, una ligera contracción en el tamaño de la celda unidad ocasionada por la condensación de estos grupos silanol. El agente director de la estructura es una sal de trimetilalquilamonio (cloruro o bromuro) en la que la longitud de cadena del sustituyente alquílico estaba comprendida en el intervalo de 8 a 16 carbonos. Esta molécula, dada su condición de surfactante, forma micelas en disolución acuosa, las cuales a su vez se organizan para originar cristales líquidos a partir de un cierto umbral de temperaturas y concentraciones [36].

# Objetivos

---

---



### 3. Objetivos

El principal objetivo del proyecto es la preparación de sistemas metálicos basados en cobalto y hierro soportados en materiales porosos de gran superficie, para la obtención de H<sub>2</sub> mediante la descomposición catalítica de metano. Con el fin de alcanzar este objetivo principal se abordarán los siguientes objetivos secundarios:

- Diseño y optimización de un método para sintetizar catalizadores monometálicos de cobalto o hierro soportados sobre SBA-15 y MCM-41, con el fin de obtener una gran dispersión de la fase activa dentro de los canales de los mencionados soportes meso-porosos.
- Con el fin de comprender cómo afecta el método de síntesis a las propiedades, texturales, estructurales y morfológicas, se llevará a cabo un estudio de caracterización en profundidad de todos los sistemas preparados.
- Durante el desarrollo de este proyecto se evaluará el comportamiento catalítico de los catalizadores sintetizados en la reacción de descomposición catalítica de metano. Siendo el objetivo, determinar cuál/les presentan un mayor rendimiento en la producción de H<sub>2</sub>, y qué sistemas trabajan en condiciones de operación más suaves.
- Con el objetivo de optimizar y diseñar futuros sistemas catalíticos se llevará a cabo un estudio de la relación estructura-actividad de los sistemas más prometedores. Este estudio se realizará teniendo en cuenta los resultados obtenidos en las etapas de caracterización y de evaluación catalítica.

# **Metodología**

## 4. Metodología

### 4.1. Reactivos

Los reactivos que se han empleado en la síntesis de los adsorbentes y en los ensayos de adsorción se enumeran a continuación:

- Ácido clorhídrico, HCl, (35%); Scharlau.
- Pluronic P123 (Poli(óxido de etileno)-poli(óxido de propileno)-poli(óxido de etileno)), (EO<sub>20</sub>-PO<sub>70</sub>-EO<sub>20</sub>); Aldrich.
- Ortosilicato de tetraetilo (TEOS), C<sub>8</sub>H<sub>20</sub>O<sub>4</sub>Si, (98%); Aldrich.
- Etanol, C<sub>2</sub>H<sub>6</sub>O, (35%); Scharlau.
- Bromuro de hexadecil trimetil amonio (CTAB); Aldrich.
- Solución de Dimetil amina 40% peso (DMA); Aldrich.
- Nitrato de cobalto (II) hexahidratado 98% Co(NO<sub>3</sub>)<sub>2</sub>·6H<sub>2</sub>O; Sigma - Aldrich.
- Nitrato de hierro (III) nonahidratado extra puro Fe(NO<sub>3</sub>)<sub>3</sub>·9H<sub>2</sub>O; Scharlau.

### 4.2. Síntesis de los soportes

#### 4.2.1. Material mesoestructurado tipo SBA-15

El soporte silíceo tipo SBA-15 se sintetizó por el método hidrotermal, preparando para ello una disolución de HCl 1,9M a partir de HCl comercial mencionado anteriormente en apartado de los reactivos. Para la preparación del HCl se toman 49,5 g de HCl comercial, en un matraz de 250 ml y se enrasa con agua destilada. Se pesan 4 g de Pluronic 123, surfactante aniónico, agente director de la estructura, y se diluyen en la disolución de HCl, manteniéndose en agitación lenta durante 4 h a temperatura ambiente hasta la completa disolución del surfactante, evitando la formación de espumas. A continuación se coloca en un baño de agua a 40°C. Una vez alcanzada esta temperatura se añaden 8,6 g de TEOS, fuente de sílice, y se mantiene en agitación vigorosa durante 20 h, tapándolo con para film para evitar pérdidas de volumen por evaporación. Tras la realización de estos pasos se produce la polimerización de la sílice en torno a las micelas del surfactante. En la *Figura 4.1* se presenta en forma esquemática el mecanismo de síntesis del soporte SBA-15.

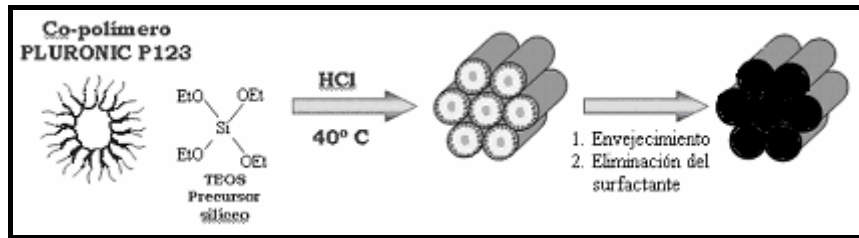


Figura 4.1. Esquema del mecanismo de síntesis para obtener el material SBA-15 silíceo.

La disolución preparada se lleva a envejecimiento hidrotérmico, para favorecer la consolidación de la estructura silícea, durante 24 h a  $110^\circ\text{C}$ . Para terminar se filtra a vacío sin lavar. Se deja secar correctamente durante una noche.

Una vez que se ha secado, se procede a la eliminación del surfactante mediante calcinación, consiste en colocar el material SBA-15 seco y pulverizado en un crisol, y someter la muestra a un calentamiento en una mufla con una rampa de temperatura de  $1,8^\circ\text{C min}^{-1}$ , manteniendo la temperatura a  $550^\circ\text{C}$  durante 5 h en corriente de aire para asegurar la descomposición y desorción de la materia orgánica. De este modo conseguimos eliminar el surfactante del interior de los poros.

#### 4.2.2. Material mesoestructurado tipo MCM-41

Para la preparación de este soporte silíceo también se utilizó un método hidrotérmico. Para ello en un vaso de 250 ml, se disolvió 2,1 g de CTAB, agente director de la estructura, en 75 ml de  $\text{H}_2\text{O}$  destilada, posteriormente se adicionó 7,3 g de DMA, agente mineralizante que proporciona el medio básico. La disolución se mantiene en agitación durante 4 h a temperatura ambiente para conseguir la disolución del surfactante. Una vez disuelto el surfactante se adicionan 8 g de TEOS gota a gota, fuente de sílice, y se deja en agitación durante 4 h a temperatura ambiente para conseguir la hidrólisis total. En la *Figura 4.2* se esquematiza el mecanismo de síntesis del soporte MCM-41.

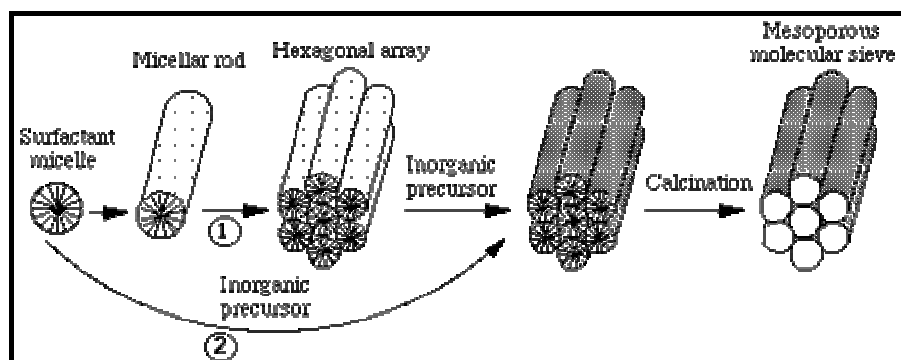


Figura 4.2. Esquema del mecanismo de síntesis para obtener el material SBA-15 silíceo.

La disolución preparada se somete a envejecimiento térmico a 110 °C y presión autógena durante 48 h. El producto final se recupera filtrando a vacío. Después de dejarlo secar durante una noche, se lleva a calcinar a 550°C con una rampa de temperatura de 1,8 °C/min durante 5 h, para eliminar el surfactante.

### 4.3. Preparación de los catalizadores

En el presente proyecto se emplearon distintos tipos de catalizadores metálicos de hierro y cobalto con una carga metálica de los 7%, soportados sobre diferentes sistemas meso-porosos como SBA-15 y MCM-41. Con el fin de optimizar la introducción de la fase activa se llevó a cabo una optimización del método de síntesis. Con este fin se llevaron a cabo dos aproximaciones para la introducción del metal: Impregnación húmeda e Impregnación seca. En ambos casos se utilizaron diferentes solventes (agua ó etanol) para llevar a cabo el proceso de síntesis. A continuación se presentan los diferentes métodos de preparación utilizados durante el desarrollo de este estudio.

#### 4.3.1. Impregnación húmeda

Para llevar a cabo la impregnación húmeda se emplearon las proporciones adecuadas del precursores metálicos de cobalto ( $\text{Co}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ ) y hierro ( $\text{Fe}(\text{NO}_3)_3 \cdot 9\text{H}_2\text{O}$ ) para preparar un catalizador con 7% en peso de fase metálica, todo ello teniendo en cuenta que una relación estequiométrica metal/soporte 1:1. La eliminación del exceso de solvente se lleva a cabo por rota-evaporación a vacío. Este proceso se realizó hasta la evaporación completa del solvente. El sólido resultante se lavó con varias proporciones de agua y se seco en estufa a 110 °C durante toda la noche. Posteriormente, los materiales se calcinaron al aire a una temperatura de 550 °C durante 4 horas con una rampa de calentamiento de 1 °C/min.

### 4.3.2. Impregnación seca

Con el fin de estudiar el efecto de la cantidad de material impregnado, los catalizadores sintetizados por el método de impregnación seca fueron preparados usando dos cantidades distintas de soporte (0,25 y 0,5 gramos) en cada proceso. Las cantidades adecuadas de soporte, fueron desgasificadas a vacío en un schlenk, a una temperatura de 80 °C, durante 30 minutos. Al cabo de este tiempo, los óxidos meso-porosos fueron impregnados con las proporciones necesarias de precursor metálico. Una vez realizado este proceso se procedió al secado de los materiales en vacío a 80 °C durante 15 minutos. A continuación, los sólidos obtenidos se lavaron con agua y se dejaron secar en la estufa a 110 °C durante toda la noche. Por último, los materiales se calcinaron al aire a una temperatura de 550 °C durante 4 horas con una rampa de calentamiento de 1° C/min.

## 4.4. Caracterización de los catalizadores

La caracterización de los materiales catalíticos sintetizados es imprescindible para poder averiguar las propiedades responsables de su comportamiento catalítico. Las técnicas de caracterización nos van a permitir averiguar información relacionada con sus propiedades texturales (distribución de tamaños de poro, volumen de poros y superficie específica), estructurales, así como la concentración nominal de los metales, para ello se han empleado las siguientes técnicas de caracterización.

### 4.4.1. Análisis termogravimétrico (TG)

El análisis térmico engloba un grupo de métodos basados en la determinación de cambios en las características químicas o físicas del material en función de la temperatura en una atmósfera controlada, aportando información acerca de la estabilidad térmica de la muestra y permitiendo además determinar el peso de muestra asociado a moléculas fisisorbidas o quimisorbidas. Dentro de dichos métodos los que se han empleado en este proyecto han sido la termogravimetría (TG-DTG). En este trabajo el equipo que se ha empleado es el *Thermal análisis TGA/DSC 1* de la casa comercial *Mettler Toledo*.

**TG-DTG:** La determinación consiste en evaluar la pérdida de peso que experimenta el material sin calcinar en función de la temperatura que varía de forma constante, de esta forma se calcula la temperatura a la cual se van a calcinar los sistemas. A efectos prácticos, se suele obtener la derivada de la pérdida de peso respecto a la temperatura (DTG) para observar mejor las diferentes temperaturas de desorción y descomposición. El programa empleado para esta técnica ha consistido en un calentamiento desde 40°C hasta

1000°C con una rampa de temperatura de 10°C/min, todo ello con un caudal de 100 ml de aire.

#### **4.4.2. Espectroscopía de emisión atómica con fuentes de plasma de acoplamiento inductivo (ICP-AES)**

Esta técnica se basa en la excitación de los átomos mediante un plasma de argón, al excitarse el átomo, éste emite una radiación característica a distintas longitudes de onda, produciendo un espectro de longitudes de onda. La intensidad de la emisión de radiación es proporcional a la concentración de analito que hay presente en el catalizador. Con un espectrómetro se detectan las emisiones que, por comparación con las rectas de calibrado, determinan la composición de la muestra.

El análisis se realizó en un equipo *Varian VISTA-PRO AX CCD-Simultaneous ICP-AES* y se utilizó para cuantificar el contenido de hierro y cobalto de los catalizadores sintetizados.

#### **4.4.3. Isotherma de adsorción/desorción con N<sub>2</sub> a 77 K.**

Mediante las isotermas de adsorción y desorción de un gas inerte en la superficie de un material se determinan las propiedades texturales de todos los soportes y catalizadores sintetizados, como pueden ser la superficie específica, el volumen de poro y la distribución de tamaño de poro.

El método consiste en realizar la fisisorción del N<sub>2</sub> gaseoso sobre el soporte, haciendo pasar cantidades variables de gas sobre el soporte, cambiando la presión parcial y midiendo la cantidad de gas adsorbido por el sólido poroso por equilibrio entre las moléculas del gas (adsorbato) y las de la superficie del sólido (adsorbente). Manteniendo constante la temperatura obtenemos la isoterma de adsorción. Para obtener la isoterma de desorción se va disminuyendo la presión parcial, para de este modo favorecer la desorción del gas.

De acuerdo con la definición de la IUPAC, los materiales meso-porosos presentan una isoterma tipo IV. Un ejemplo típico de la isoterma de adsorción para el SBA-15 puramente silíceo se muestra en la *Figura 4. 3*.

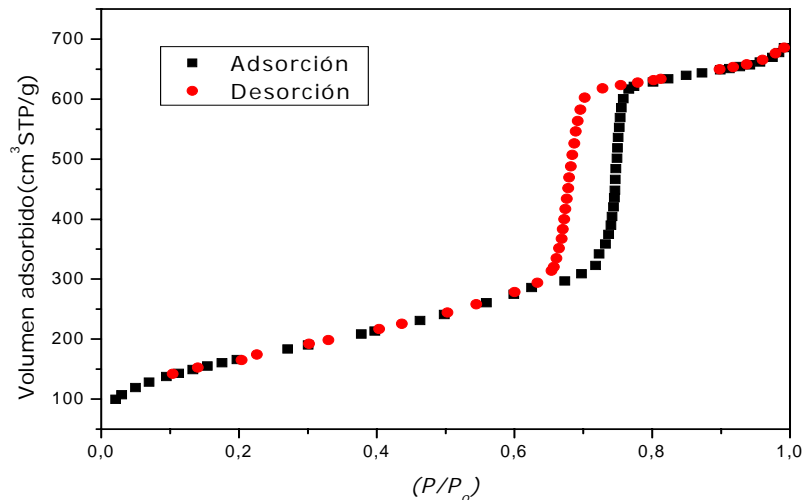


Figura 4. 3. Isotherma de adsorción/desorción de  $N_2$  a 77 K del material SBA-15 silíceo.

A partir de esto se estima la superficie específica ( $m^2/g$ ) utilizando el modelo Brunauer, Emmett y Teller, es decir, el modelo BET. La distribución del tamaño de poro ( $\text{\AA}$ ) y el volumen de poro ( $cm^3/g$ ) mediante el modelo Barret, Joyner y Halenda (BJH).

Los análisis se llevaron a cabo en el equipo de adsorción volumétrico *Micromeritics Tristar 3000* a la temperatura del nitrógeno líquido (77 K).

#### 4.4.4. Difracción de Rayos X (DRX)

Esta técnica proporciona información sobre el ordenamiento cristalino en la estructura porosa de los adsorbentes sintetizados. Se fundamenta en la ley de Bragg que relaciona las distancias interatómicas con la longitud de onda de la radiación incidente y con el ángulo de incidencia. Esta técnica proporciona un espectro de difracción que indica las características estructurales en función de la intensidad, forma y anchura de las señales. En principio, la definición de esta técnica excluiría su aplicación en materiales mesoporosos dada la naturaleza amorfa a escala atómica que estos presentan, ahora bien, la regularidad a mayor escala que reproducen los poros hace posible la obtención de difractogramas característicos. Estos son fruto de la periodicidad de los canales porosos y por tanto permiten identificar simetrías, e incluso asignar índices de Miller, llegando a ser posible dilucidar estructuras formadas por canales o sistemas de canales o cavidades de tamaño considerable, a escala de mesoporo.



Mediante la ley de Bragg es posible hallar la distancia entre los distintos planos de ordenamiento de un material mesoestructurado mediante la siguiente ecuación:

$$2 \cdot d_{hkl} \cdot \text{sen} \theta = n \cdot \lambda \quad \text{Ecuación 1}$$

- $n$  = orden de la refracción = 1
- $\lambda$  = Longitud de onda de la radiación empleada
- $d$  = Espaciado de los planos
- $hkl$  = Índices de Miller
- $\theta$  = Ángulo al que se produce difracción debida al ordenamiento mesoscópico

Las medidas se llevaron a cabo mediante un difractómetro de polvo Phillips modelo X'PERT PRO, utilizando la radiación  $K\alpha$  del Cu ( $\lambda=1,542 \text{ \AA}$ ).

Las señales de difracción  $d_{100}$ ,  $d_{110}$  y  $d_{200}$  se encuentran presentes en el material ya que tiene mesoporos distribuidos en la geometría hexagonal. Una vez que se obtienen los valores de las distancias entre planos, utilizando  $d_{100}$  en la ley de Bragg, para el plano (100) se puede obtener el valor del espaciado entre poros de la celdilla unidad:

$$a_0 = 2 \cdot d_{100} / \sqrt{3} \quad \text{Ecuación 2}$$

Con este valor se puede calcular el espesor de pared ya que  $e = a_0 - D_p$ , siendo:

- $e$  = espesor de pared
- $a_0$  = espaciado entre poros
- $D_p$  = diámetro de poro

En la *Figura 4. 4* se muestra la estructura hexagonal del SBA-15 y se señalan los parámetros característicos.

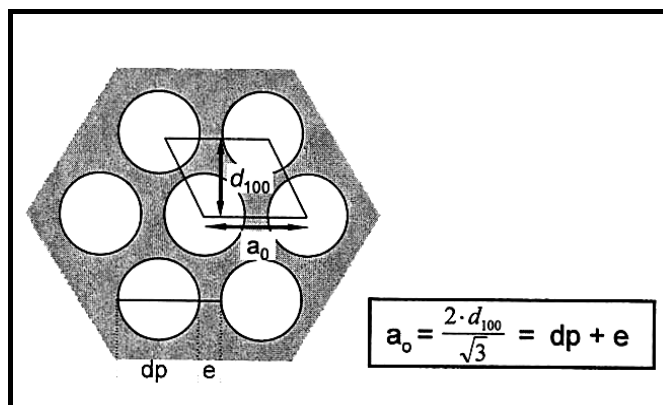


Figura 4. 4. Estructura hexagonal del material SBA-15 en la orientación (100).

#### 4.4.5. Reducción a temperatura programada (RTP)

Mediante esta técnica de análisis se observará el cambio químico que experimenta un sistema redox cuando se expone a un ambiente reductor. También esta técnica da una idea de la interacción soporte-fase activa, cantidad de centros activos y nivel de agregación y dispersión de la fase activa. Para el desarrollo de la técnica se pondrá la muestra en una atmósfera reductora mientras se aumenta la temperatura del tratamiento. Se obtiene una curva característica de consumo de  $H_2$  en función del tiempo, donde se observa que el número de especies reducibles disminuye con el tiempo, todo ello bajo la siguiente reacción:



Para la reducción a la temperatura programada de los catalizadores sintetizados se empleó como gas reductor  $H_2$  con un caudal de 100ml y las muestras se calentaron desde 40°C hasta 1000°C con una rampa de temperatura programada de 10 °C/min. El equipo empleado para el desarrollo del análisis es un Micrometrics modelo *AUTOCHEM 2910*.

#### 4.5. Actividad catalítica

Para llevar a cabo la reacción de descomposición catalítica de metano, se utilizó la termobalanza, mediante la cual se evaluó la ganancia en peso que experimenta el material en función de la temperatura y del flujo de metano que se haga pasar durante un tiempo determinado.

En la *Figura 2.1* se pueden observar las diferentes etapas que se han llevado a cabo para la realización de la reacción, observando los cambios de peso experimentados por los sistemas sintetizados, en función del tiempo y de la temperatura de trabajo.

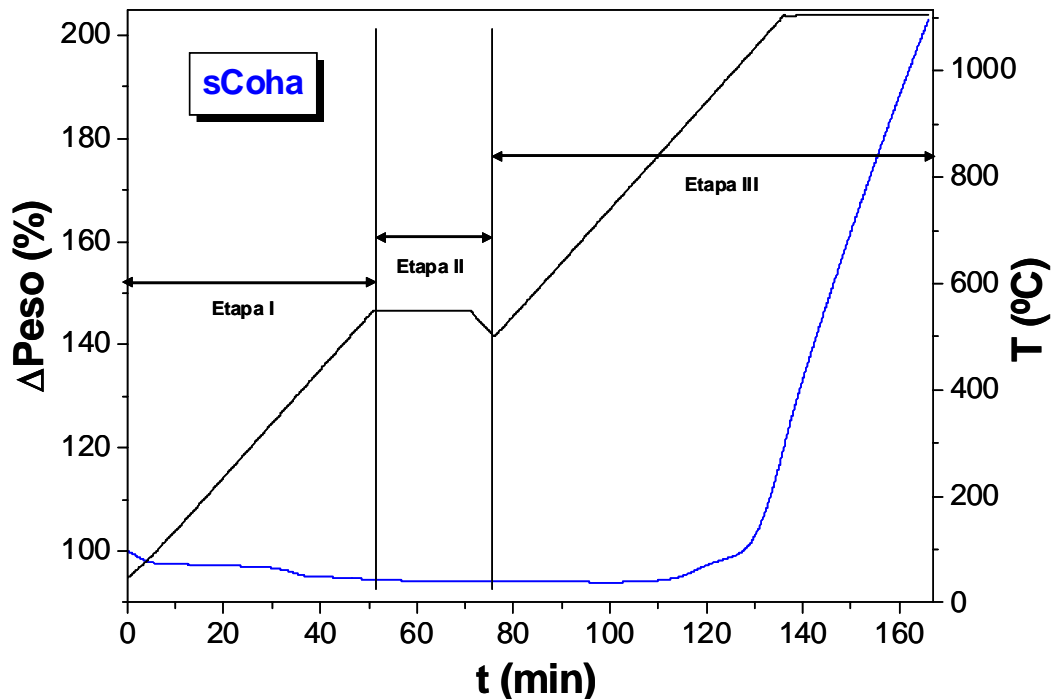


Figura 2.5. Esquema de las etapas de la reacción de descomposición de metano con el sistema sCoha.

En primer lugar se han reducido los materiales, previamente con la técnica de RTP hemos podido observar a que temperatura se ha producido la reducción, por tanto, en primer lugar hemos aumentado la temperatura desde 40 °C hasta 550 °C (temperatura a la que se ha reducido completamente el óxido correspondiente) empleando una rampa de temperatura de 10 °C/min con un caudal de 100 ml de H<sub>2</sub>, *etapa I*. Para asegurar la completa reducción se ha mantenido esta temperatura durante 20 minutos haciéndole pasar el mismo caudal de H<sub>2</sub>, *etapa II*. A continuación se ha comenzado la reacción, aumentando la temperatura desde 550 °C hasta 1000 °C, con una rampa de 10 °C/min, empleando un caudal de 200 ml de metano, *etapa III*. Una vez alcanzado los 1000 °C, se ha vuelto a dejar de forma isoterma en esta temperatura haciendo pasar el mismo caudal de metano durante un tiempo de 30 minutos.

Por tanto para evaluar la actividad catalítica de los sistemas sintetizados se estudió la producción de hidrógeno, para ello se calcularon los moles de hidrógeno formados respecto a los moles de metal (en el sistema catalítico), esto se llevo a cabo a partir de los gramos de carbón que se depositaron en los catalizadores.

# Resultados y discusión

## 5. Resultados y discusión

Como se ha comentado previamente el objetivo principal de este proyecto es la obtención de nuevos sistemas catalíticos activos en la reacción de producción de H<sub>2</sub> a partir de la descomposición catalítica de metano. Con este fin se han caracterizado y estudiado en reacción una serie de catalizadores basados en Co y Fe soportados sobre SBA-15 y MCM-41. En la *Tabla 5.1* se recogen, de forma sintetizada, las condiciones de preparación, así como la nomenclatura de todos los catalizadores presentados en esta memoria.

Tabla 5.1. Abreviaturas empleadas en este apartado.

Muestra	Preparación	Muestra	Preparación
sCoha	Co/SBA-15/agua húmeda	sFeha	Fe/SBA-15/agua húmeda
sCosa0,5	Co/SBA-15/agua seca 0,5 g	sFesa0,5	Fe/SBA-15/agua seca 0,5 g
sCosa0,25	Co/SBA-15/agua seca 0,25 g	sFesa0,25	Fe/SBA-15/agua seca 0,25 g
sCohet	Co/SBA-15/etanol húmeda	sFehet	Fe/SBA-15/etanol húmeda
sCoset0,5	Co/SBA-15/etanol seca 0,5 g	sFeset0,5	C/SBA-15/etanol seca 0,5 g
sCoset0,25	Co/SBA-15/etanol seca 0,25 g	sFeset0,25	Fe/SBA-15/etanol seca 0,25 g
mCoha	Co/MCM-41/agua húmeda	mFeha	Fe/MCM-41/agua húmeda
mCosa0,5	Co/MCM-41/agua seca 0,5 g	mFesa0,5	Fe/MCM-41/agua seca 0,5 g
mCosa0,25	Co/MCM-41/agua seca 0,25 g	mFesa0,25	Fe/MCM-41/agua seca 0,25 g
mCohet	Co/MCM-41/etanol húmeda	mFehet	Fe/MCM-41/etanol húmeda
mCoset0,5	Co/MCM-41/etanol seca 0,5 g	mFeset0,5	Fe/MCM-41/etanol seca 0,5 g
mCoset0,25	Co/MCM-41/etanol seca 0,25 g	mFeset0,25	Fe/MCM-41/etanol seca 0,25 g

En primer lugar se muestran un estudio térmico de los sistemas preparados sin calcinar mediante la técnica TG, el resto de técnicas se aplican a los sistemas calcinados. A continuación se muestran los datos recogidos mediante la técnica de ICP. Se estudiarán las propiedades texturales de los sistemas preparados por medio de adsorción y desorción de N<sub>2</sub>. Más adelante, se presenta una caracterización estructural de los sistemas preparados, que se llevó a cabo por medio de difracción de rayos X de bajo y alto ángulo. Finalmente, se realizó la caracterización térmica mediante RTP de nuestros sistemas. Por último para concluir con la parte de resultados y discusión se mostrará el funcionamiento de nuestros sistemas preparados en reacción.

## 5.1. Caracterización de los catalizadores

### 5.1.1. Estudio de las pérdidas de peso de los sistemas (TG)

Mediante el análisis termogravimétrico de los catalizadores se determina tanto el grado de oxidación generado en las muestras, así como la estabilidad térmica de las mismas. Los cambios termogravimétricos producidos bajo una atmósfera oxidante son habitualmente empleados para estudiar la homogeneidad y pureza de las fases del óxido formado. Así mediante este análisis se pudo determinar la temperatura a la cual se van a calcinar posteriormente los sistemas preparados.

En la *Figura 5.1* y *Figura 5.2* se muestran a modo de ejemplo el perfil termogravimétrico correspondiente a uno de los sistemas de Co soportado en SBA-15 y otro con el soporte MCM-41:

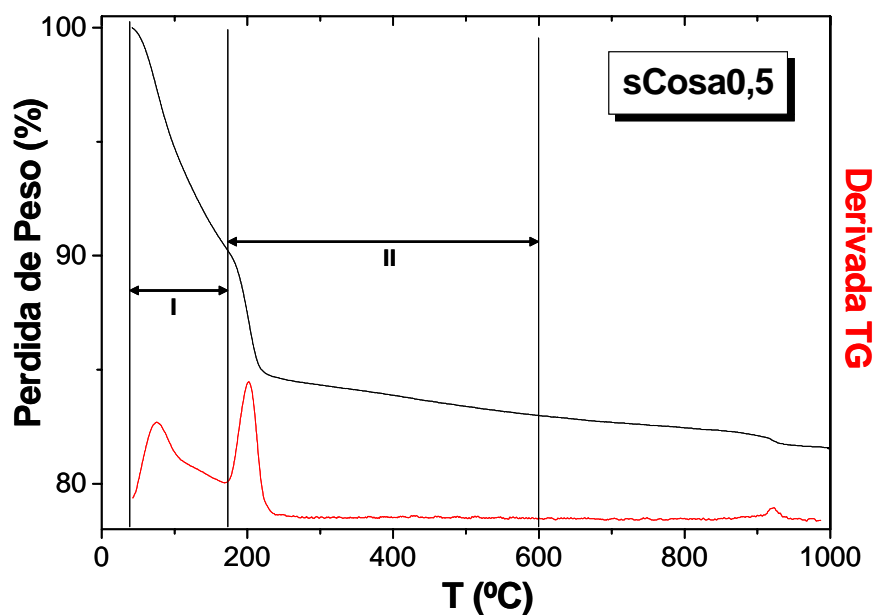


Figura 5.1. Termograma correspondiente al sistema sCosa0,5.

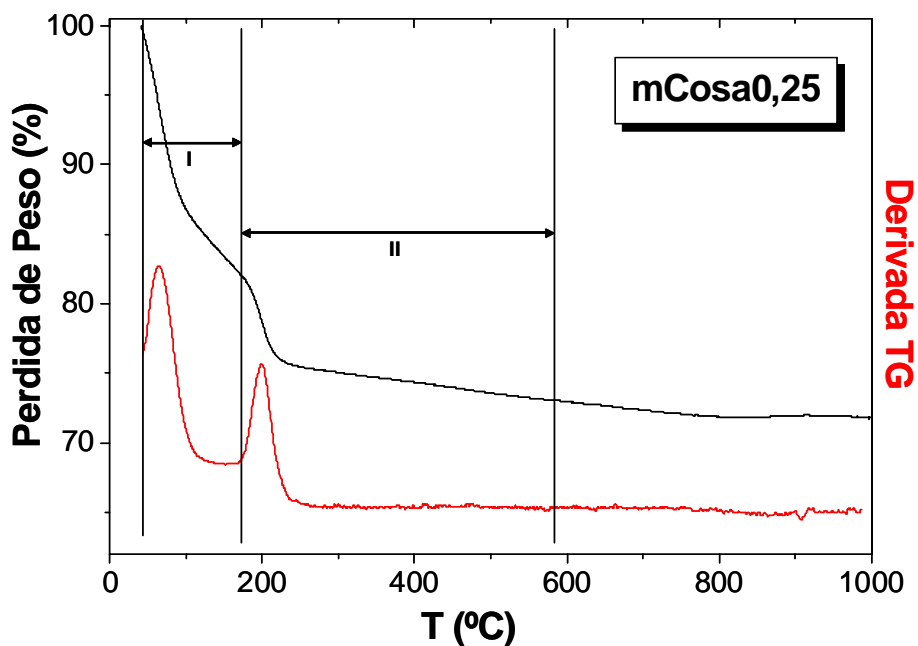


Figura 5.2. Termograma correspondiente al sistema mCosa0,25.

La descomposición del precursor de Co,  $\text{Co}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ , se produce en dos etapas claramente diferenciadas. En la *etapa I* se produce una pérdida de masa que corresponde a la eliminación del agua adsorbida y de parte de las moléculas de agua de hidratación junto a parte de los nitratos procedentes del precursor. La siguiente pérdida de masa que tiene lugar (*etapa II*) se debe a la eliminación de las moléculas de agua de hidratación restantes acompañada de la descomposición de los nitratos, finalmente originando la espinela de cobalto ( $\text{Co}_3\text{O}_4$ ). Por último, a partir de 600 °C se produce una pérdida constante correspondiente a la eliminación de agua por parte del soporte, debido a que se produce la sinterización del mismo dando lugar a óxido de silicio [40], [43].

Del mismo modo en la *Figura 5.3* se muestra a modo de ejemplo el perfil termogravimétrico de una de las muestras de Fe soportada en SBA-15:

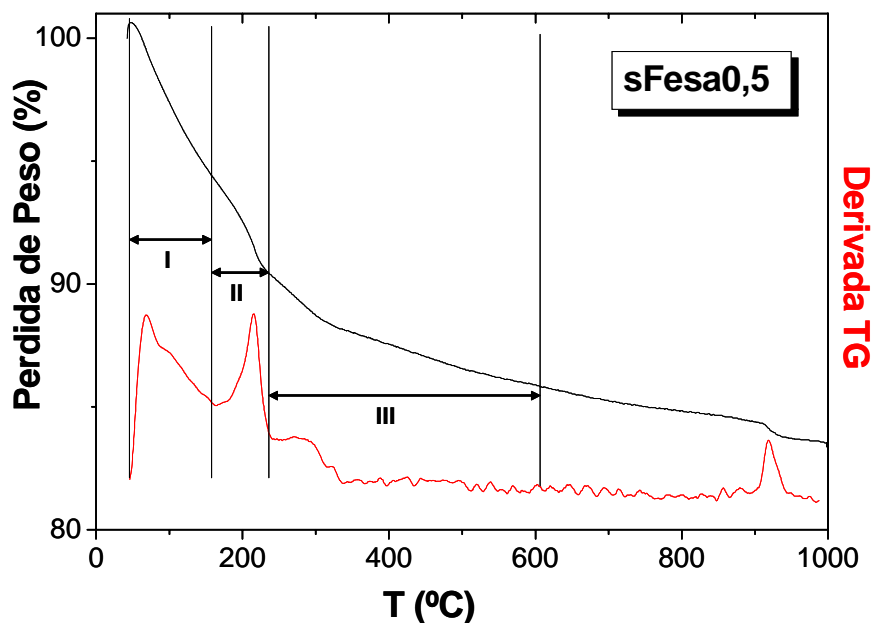


Figura 5.3. Termograma correspondiente al sistema sFesa0,5.

En este caso se observan tres etapas bien diferenciadas. La *etapa I* corresponde a la eliminación de las moléculas de agua adsorbidas y parte de las de hidratación de la sal, y también a la descomposición parcial de los nitratos. El cambio de masa se corresponde con la formación de la especie hidroxonitrato  $\text{Fe}(\text{OH})_2\text{NO}_3$ . La *etapa II* corresponde a la transformación del hidroxonitrato (eliminación de  $\text{HNO}_3$ ) a oxohidróxido de hierro ( $\text{FeOOH}$ ) y, finalmente, (*etapa III*) por la pérdida de  $\text{H}_2\text{O}$  (deshidroxilación) al óxido de hierro ( $\text{Fe}_2\text{O}_3$ ), esta pérdida se produce hasta aproximadamente  $600\text{ }^\circ\text{C}$ . A partir de esta temperatura se observa una pérdida constante correspondiente a la eliminación de agua del soporte lo que indica que se produce la sinterización del mismo dando lugar a óxido de silicio [36], [39].

Como conclusión se puede decir que a partir del estudio de los termogramas, se conocerá la temperatura de calcinación para estos sistemas, esta debe ser de  $600\text{ }^\circ\text{C}$  aproximadamente, momento en el cual se habrá formado el óxido correspondiente.



### 5.1.2. Contenido metálico de los sistemas (ICP-AES)

Mediante esta técnica se ha determinado la composición química de nuestros sistemas, en nuestro caso la proporción en peso de metal que se ha impregnado en los diferentes soportes. En la *Tabla 5.2* se muestran los porcentajes de metal obtenidos para cada uno de los catalizadores preparados.

Tabla 5.2. Porcentajes del contenido metálico de los sistemas, obtenidos mediante ICP.

Muestra	% Co	Muestra	% Fe
sCoha	5,1	sFeha	6,1
sCosa0,5	6,3	sFesa0,5	6,2
sCosa0,25	5,9	sFesa0,25	6,2
sCohet	6,5	sFehe	6,0
sCoset0,5	6,9	sFeset0,5	6,3
sCoset0,25	6,7	sFeset0,25	6,2
mCoha	5,0	mFeha	6,2
mCosa0,5	5,6	mFesa0,5	6,3
mCosa0,25	5,7	mFesa0,25	6,2
mCohet	4,8	mFehet	6,0
mCoset0,5	5,9	mFeset0,5	5,9
mCoset0,25	6,3	mFeset0,25	6,2

Se propuso una concentración nominal de los metales soportados correspondiente al 7%. Como se observa en la tabla anterior no se alcanzó en ningún caso dicha cantidad, posiblemente debido a la pérdida de metal durante los procesos de lavado.

### 5.1.3. Estudio de las propiedades texturales

Las propiedades texturales de los sistemas preparados fueron evaluados por medio de adsorción/desorción de N<sub>2</sub> a 77 K. Todas las isotermas muestran un mismo comportamiento, que se corresponde con el catalogado por la I.U.P.A.C. como de tipo IV [36]. En la *Figura 5.4* se representan las isotermas de adsorción/ desorción de N<sub>2</sub> para los sistemas de Co soportados sobre SBA-15.

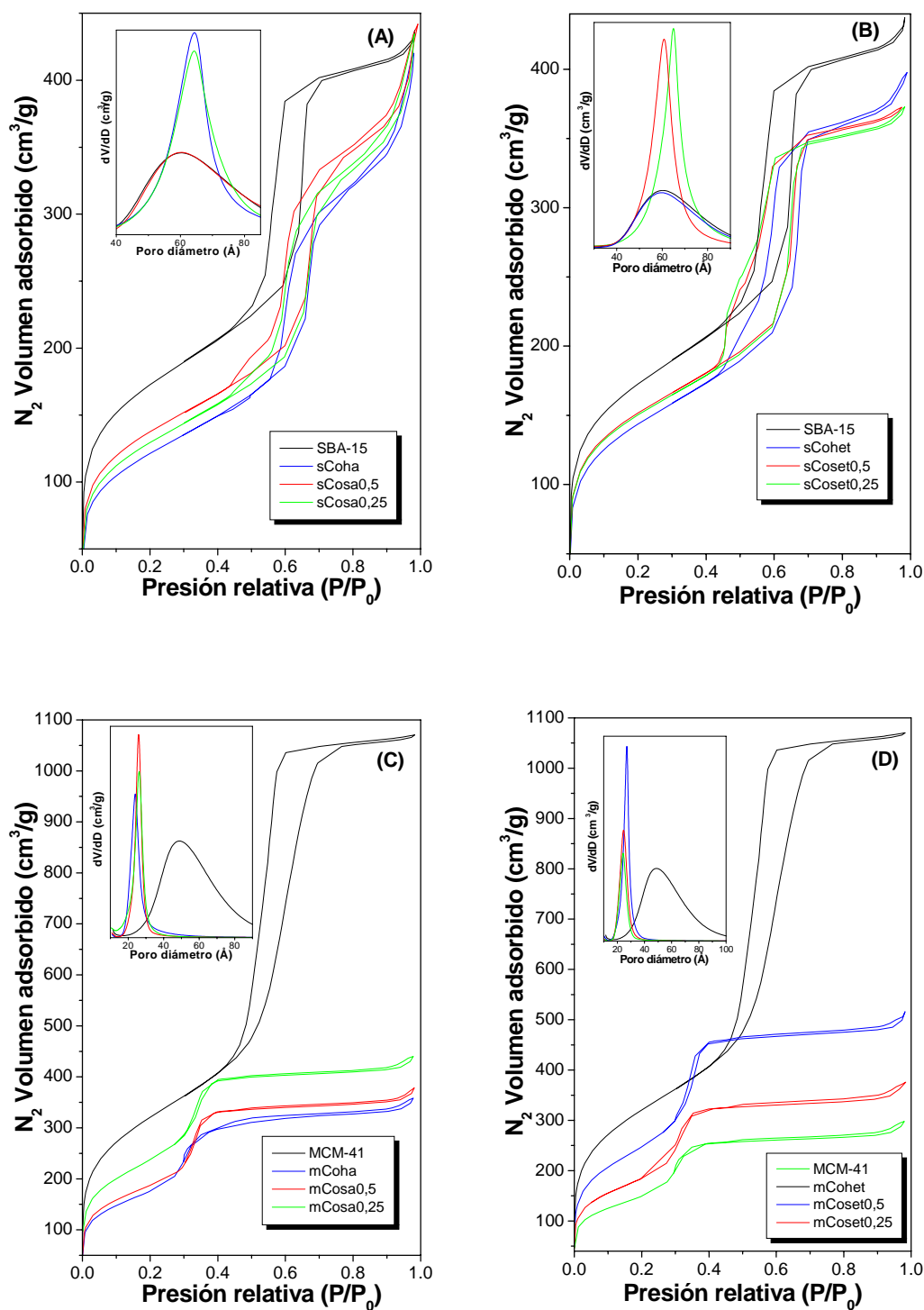


Figura 5.4. Isothermas adsorción/desorción; (A) Co/SBA-15/agua; (B) Co/SBA-15/etanol; (C) Co/MCM-41/agua; (D) Co/MCM-41/etanol. Distribución del tamaño de poro (interior de la figura).

En la *Figura 5.4, A*, se muestran los sistemas de Co soportados en SBA-15 usando agua y en la *Figura 5.4, B*, usando etanol durante la síntesis. La introducción de la fase metálica da lugar a una disminución en el volumen de N<sub>2</sub> adsorbido que se traduce en una disminución en el área superficial (*Tabla 5.3*). Por otra parte el salto correspondiente a la condensación en mesoporos está desplazado a valores de presión relativa mayores que los del SBA-15, lo que indica que los materiales sintetizados tendrían un tamaño de poro mayor, lo que está ocurriendo es que tenemos más cantidad de poros y que éstos adsorben menos. La distribución de tamaño de poro (interior *Figura 5.4, A* y *Figura 5.4, B*) muestra una distribución de tamaño de poro más ancha que para el soporte, pero una menor adsorción. Este comportamiento no se observa en los sistemas sCosa0.25 y sCose0.25 donde la distribución del tamaño de poro es muy similar a la del soporte. En todos los casos se observa disminución del volumen de poro (*Tabla 5.3*).

En la *Figura 5.4 (C y D)* se muestran las isotermas de adsorción/ desorción de N<sub>2</sub> de las muestras preparadas sobre MCM-41. En todos los casos se observa una importante disminución en la adsorción de N<sub>2</sub> en los sistemas metálicos disminuyendo la superficie específica con respecto al valor del soporte (*Tabla 5.3*) [38]. La distribución del tamaño de poro muestra un incremento en el tamaño de los poros (interior *Figura 5.4, C* y *Figura 5.4, D*) y una disminución en el volumen de poro lo que significa que el metal se está introduciendo en el interior de los canales del soporte o que se obstruya parcialmente una parte del soporte (especialmente microporos y mesoporos) después de la incorporación de cobalto [42].

Tabla 5.3. Datos BET para los catalizadores preparados con Co.

Muestra	$S_g$ (m <sup>2</sup> /g) <sup>a</sup>	$V_g$ (cc/g) <sup>b</sup>	$D_{\text{poro}}$ (Å) <sup>c</sup>	$a_0$ (Å) <sup>d</sup>	$e$ (Å) <sup>e</sup>
SBA-15	658	0,74	55	92,4	37,3
sCoha	480	0,70	67	116,7	49,7
sCosa0,5	543	0,73	63	104,6	41,4
sCosa0,25	512	0,72	65	107,9	42,4
sCohet	515	0,60	53	108,4	55,7
sCoset0,5	541	0,56	46	112,0	65,7
sCoset0,25	536	0,56	46	103,4	57,5
MCM-41	1166	1,73	42	47,1	5,1
mCoha	637	0,35	36	46,9	10,9
mCosa0,5	678	0,51	33	48,2	15,2
mCosa0,25	860	0,53	33	47,8	14,5
mCohet	898	0,72	33	47,7	14,4
mCoset0,5	666	0,41	35	47,6	12,8
mCoset0,25	538	0,27	33	47,5	14,5

<sup>a</sup> Área específica, <sup>b</sup> Volumen de poro, <sup>c</sup> Diámetro promedio de poro,  
<sup>d</sup> Parámetro de red, <sup>e</sup> Espesor de pared

Observando los valores del espesor de pared de los sistemas preparados, este valor aumenta respecto al valor del soporte, lo que indica que el Co se está introduciendo en el interior de los canales. En el caso de los sistemas de Co soportados en SBA-15 el espesor de pared es mayor para los catalizadores preparados usando etanol en la síntesis. Mientras que con el soporte MCM-41 pasa lo contrario.

En la *Figura 5.5* se presentan las isotermas de adsorción/ desorción de N<sub>2</sub> para los sistemas de Fe soportados en SBA-15 y en MCM-41.

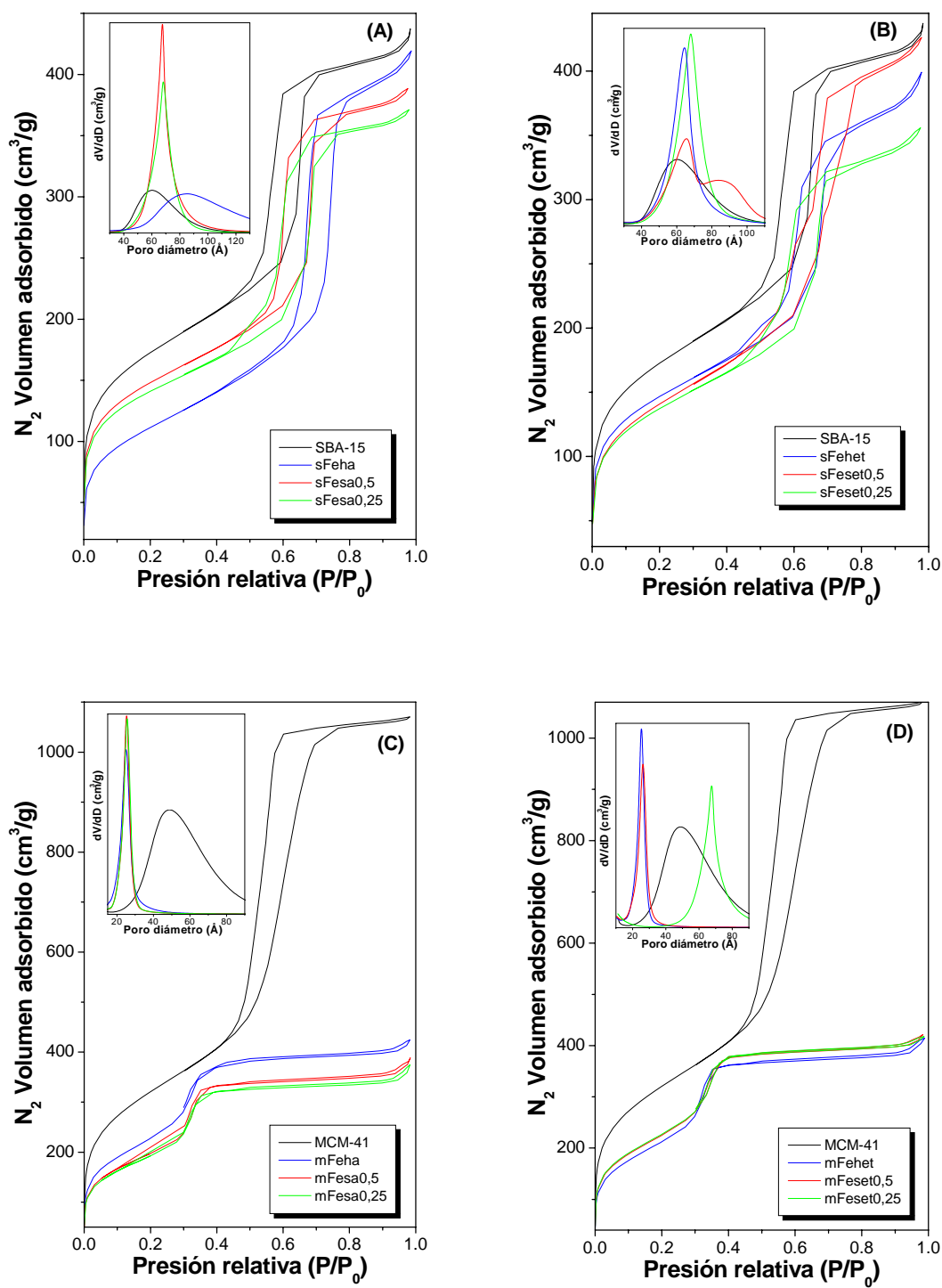


Figura 5.5. Isothermas adsorción/desorción; (A) Fe/SBA-15/agua; (B) Fe/SBA-15/etanol; (C) Fe/MCM-41/agua; (D) Fe/MCM-41/etanol. Distribución del tamaño de poro (interior de la figura).

En la *Figura 5.5, A*, se muestran los sistemas soportados en SBA-15 usando agua y en la *Figura 5.5, B*, empleando etanol. Al introducir la fase activa se produce una disminución de la cantidad de N<sub>2</sub> adsorbido que se traduce en una disminución en el área superficial (*Tabla 5.4*). Por otra parte se observa que el salto correspondiente a la condensación en los mesoporos está desplazado a valores mayores de P relativa respecto al SBA-15, lo que se traduce en que los catalizadores preparados tendrán un tamaño de poro mayor. La distribución del tamaño de poro (interior de la *Figura 5.5, A y B*) muestra una distribución de tamaños de poro más ancha que en el caso del soporte y con una menor adsorción.

La *Figura 5.5 (C y D)* muestran las isotermas de adsorción/desorción de N<sub>2</sub> de las muestras, soportadas sobre MCM-41 usando agua y etanol. En ambos casos se observa una gran disminución de la adsorción de N<sub>2</sub> por parte de los sistemas metálicos respecto al soporte, se puede corroborar en la *Tabla 5.4*. En esta tabla se puede observar como la superficie específica disminuye con respecto al valor del soporte sin impregnar. En el interior de la *Figura 5.5* se observa la distribución del tamaño de poro, ésta muestra un incremento en el tamaño de los poros y una disminución en el volumen de poro lo que indica que el metal se introduce en el interior del soporte y que se obstruye parcialmente una parte del poro después de la incorporación de Fe [39].

Tabla 5.4. Datos BET para los catalizadores preparados con Fe.

Muestra	S <sub>g</sub> (m <sup>2</sup> /g) <sup>a</sup>	V <sub>g</sub> (cc/g) <sup>b</sup>	D <sub>poro</sub> (Å) <sup>c</sup>	a <sub>0</sub> (Å) <sup>d</sup>	e (Å) <sup>e</sup>
SBA-15	658	0,74	55	92,3	37,3
sFe <sub>ha</sub>	584	0,98	65	105,9	41,2
sFe <sub>sa</sub> 0,5	527	0,56	54	107,0	53,3
sFe <sub>sa</sub> 0,25	501	0,55	52	101,0	49,2
sFe <sub>he</sub>	523	0,57	56	101,1	44,6
sFe <sub>set</sub> 0,5	532	0,68	58	104,1	46,2
sFe <sub>set</sub> 0,25	492	0,51	52	97,3	45,5
MCM-41	1166	1,73	42	46,3	4,3
mFe <sub>ha</sub>	825	0,46	34	46,8	13,1
mFe <sub>sa</sub> 0,5	714	0,44	34	47,2	13,2
mFe <sub>sa</sub> 0,25	696	0,44	34	47,2	12,8
mFe <sub>het</sub>	776	0,48	34	47,9	13,9
mFe <sub>set</sub> 0,5	817	0,50	33	48,0	14,7
mFe <sub>set</sub> 0,25	823	0,50	32	47,5	15,5

<sup>a</sup> Área específica, <sup>b</sup> Volumen de poro, <sup>c</sup> Diámetro promedio de poro,  
<sup>d</sup> Parámetro de red, <sup>e</sup> Espesor de pared

Observando los valores del espesor de pared de los sistemas preparados, este valor aumenta respecto al valor del soporte, lo que indica que el Fe se está introduciendo en el interior de los canales. En el caso de los sistemas de Fe soportados en SBA-15 el espesor de pared es mayor para los catalizadores preparados usando agua en la síntesis. Mientras que con el soporte MCM-41 pasa lo contrario.

En la bibliografía se encuentran estudios que también describen la disminución de los valores, tanto de la superficie específica como del volumen de poro, debido a la incorporación del metal [38].

Se puede concluir que en los sistemas catalíticos soportados en SBA-15 al introducir la fase metálica se produce una disminución en el volumen adsorbido de  $N_2$ , pero ésta es menor que la que se puede observar en los sistemas de MCM-41. En el caso de los catalizadores soportados en MCM-41 la superficie específica disminuye considerablemente en comparación con el valor del soporte.

#### **5.1.4. Estudio de las propiedades estructurales (DRX)**

Se realizó un estudio por difracción de rayos X de las propiedades estructurales de los catalizadores preparados, con el fin de determinar el efecto del método de preparación y del soporte utilizado.

En primer lugar se presentan en la *Figura 5.6* los datos obtenidos en la difracción de rayos X a bajo ángulo del Co con el fin de facilitar su comprensión. Los resultados se han dividido en función de la carga metálica, el tipo de soporte y el solvente utilizado en la síntesis. Tanto para los catalizadores soportados en SBA-15 como en MCM-41, se observan picos en los difractogramas debidos a la red de mesofases hexagonales planas altamente ordenadas en sus estructuras. Los perfiles de difracción a bajo ángulo presentan los picos característicos debidos a la estructura mesoscópica de estos sistemas formados por una red de mesofases hexagonales planas altamente ordenadas. En el caso del soporte SBA-15, esta estructura mesoscópica da lugar a tres picos de difracción entre  $0,7$  y  $1,8^\circ$ , correspondientes a las reflexiones (100), (110) y (200). En el caso del MCM-41 se observa un pico intenso en  $2\theta$  entre  $1$  y  $3^\circ$ , el cual es asignado a la reflexión del plano (100), y dos picos de menor intensidad observados en  $2\theta$  entre  $3,5$  y  $4,8^\circ$ , los cuales corresponden a las reflexiones de los planos (110) y (200) [36].

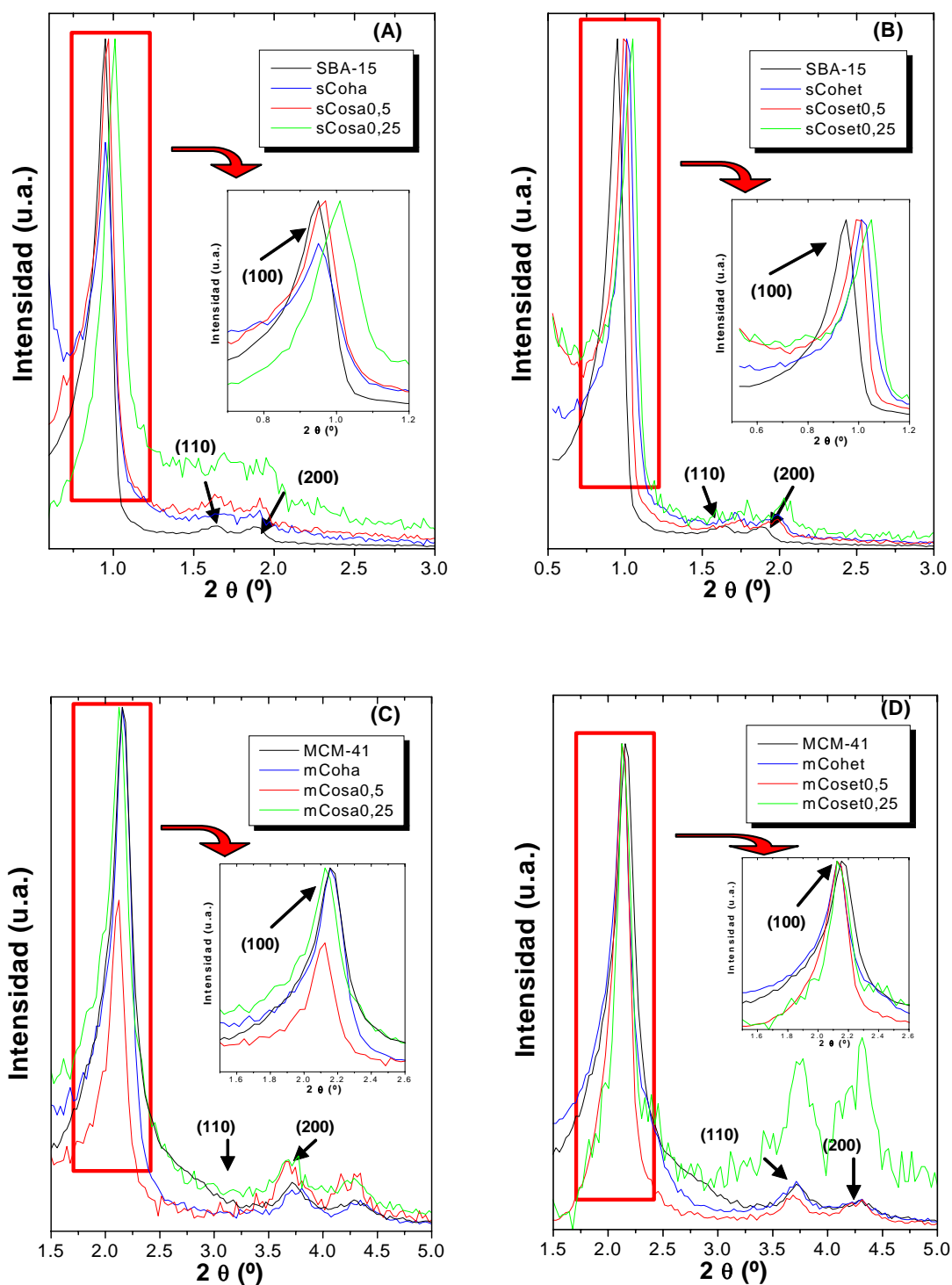


Figura 5.6. Perfiles de difracción a bajo ángulo: (A) Co/SBA-15/agua (B) Co/SBA-15/etanol (C) Co/MCM-41/agua (D) Co/MCM-41/etanol. Magnificación del pico (100) (interior de la figura)



En la *Figura 5.6* se presentan los perfiles de difracción de Co/SBA-15 (A, B) y Co/MCM-41 (C, D). En todos los casos se observa la aparición de los picos característicos debidos a la estructura mesoporosa hexagonal, lo que indica que la introducción del metal no produce variación o pérdida de dicha estructura. Un estudio en profundidad de cada uno de los sistemas pone de manifiesto que aunque dicha estructura se mantiene, sí se observan variaciones, tanto en la cristalinidad como en el espesor de la pared de los canales, diferentes para cada catalizador [40], [41].

En el caso de los sistemas de Co soportados en SBA-15 y preparados con agua (*Figura 5.6, A*), en algunos de ellos se observan variaciones apreciables en la intensidad del pico (100) entre el soporte y los catalizadores, lo que indica variaciones en la estructura mesoscópica. Mientras que el sistema preparado por vía húmeda sí muestra una disminución en la intensidad. Por otra parte la muestra sCosa0,25 muestra un desplazamiento del pico a valores de  $2\theta$  superiores que indica una disminución de la distancia entre planos. En sistemas de Co soportados en SBA y preparados con etanol (*Figura 5.6, B*), se producen variaciones en la posición del pico (100), lo que indica variaciones estructurales en función del método de síntesis. En la *Tabla 5.3* se recogen los valores obtenidos para el espaciado en cada uno de los sistemas [40].

En los sistemas de Co soportados en MCM-41 y preparados con agua (*Figura 5.6, C*), se puede observar como en los materiales obtenidos por impregnación húmeda y seca (de 0,25 gramos) no se observan variaciones apreciables en la intensidad del pico (100), sin embargo en la impregnación seca de 0,5 gramos, disminuye la intensidad lo que indica una ocupación parcial de los canales mesoporosos por parte del metal o una pérdida de la mesoporosidad. Por último los sistemas de Co soportados en MCM-41 y preparados con etanol (*Figura 5.6, D*), no se observan variaciones significativas en el pico (100), lo que indica pocas variaciones en la estructura mesoscópica. Tampoco se observa desplazamiento de la posición del resto de los picos [53].

En la *Figura 5.7* se presentan los perfiles de Fe/SBA-15 (A, B) y Fe/MCM-41 (C, D). En todos los sistemas se puede observar la aparición de los picos característicos debido a la estructura mesoporosa hexagonal, lo que indica que no se produce variación o pérdida de dicha estructura al introducir el metal. A pesar de que se mantenga la estructura se realizó un estudio de cada uno de los sistemas, donde se observó que aunque se mantenga la estructura sí presentan variaciones tanto en la cristalinidad como en el espesor de la capa. En la *Tabla 5.4* se recogen los valores obtenidos para el espaciado en cada uno de los sistemas [53].

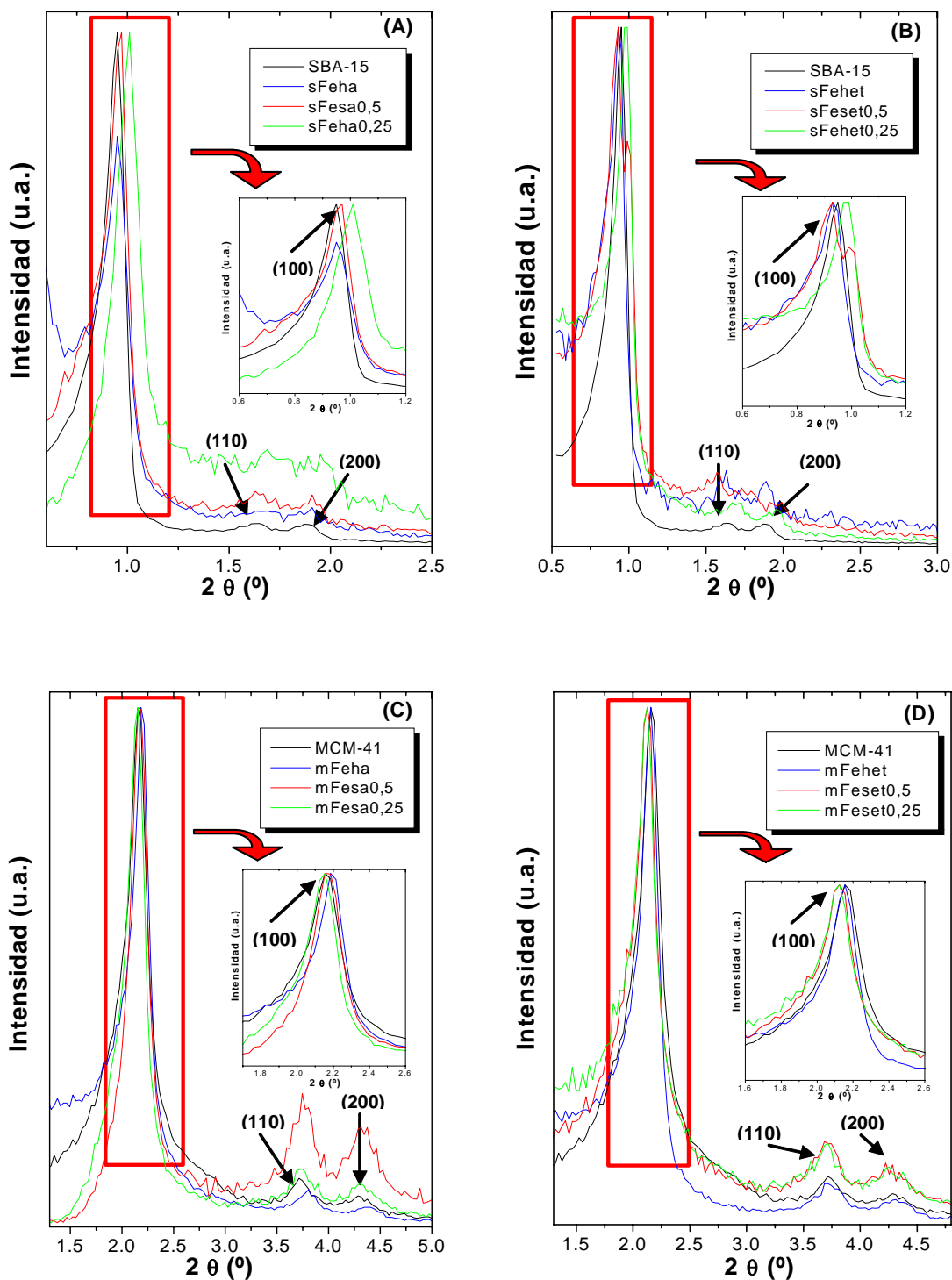


Figura 5.7. Perfiles de difracción a bajo ángulo: (A) Fe/SBA-15/agua (B) Fe/SBA-15/etanol (C) Fe/MCM-41/agua (D) Fe/MCM-41/etanol. Magnificación del pico (100) (interior de la figura)

En el caso de los sistemas de Fe soportados sobre SBA-15 y preparados con agua (*Figura 5.7, A*), se observan variaciones en la posición o intensidad del pico (100), excepto en la muestra sFesa0.5 que es la que menos varía respecto del soporte. En el caso de la impregnación húmeda (sFe<sub>h</sub>a) se observa una disminución de la intensidad, lo que se debe a una ocupación o destrucción de los canales meso-porosos [41], y en el caso de sFesa0.25 el pico característico (100) aparece desplazado a valores de  $2\theta$  mayores lo que indica una disminución de la distancia entre planos. En el caso de sistemas de Fe preparados con etanol (*Figura 5.7, B*), también se producen variaciones en la posición del pico (100) lo que indica variaciones estructurales en función del método de síntesis.

En el caso de sistemas de Fe soportados sobre MCM-41 y preparados con agua (*Figura 5.7, C*) y con etanol (*Figura 5.7, D*), en ambos casos no se observan variaciones en la posición o intensidad del pico característico (100), lo que indica que mantienen la estructura una vez que se ha incorporado la fase metálica [39], [53].

Como conclusión se puede decir que la introducción de la fase metálica en el SBA-15 da lugar a variaciones estructurales que dependen del método de síntesis, estando este efecto acentuado en el caso de los sistemas de Co. Por el contrario en los materiales soportados sobre MCM-41 no se observan cambios significativos.

Con el fin de realizar un estudio de las propiedades estructurales de las fases metálicas se realizó una caracterización por difracción de rayos X a alto ángulo.

En la *Figura 5.8* se presentan los difractogramas de rayos X de los sistemas de Co preparados con diferentes métodos, distintos soportes y solventes, junto con el patrón de la espinela de Co  $\text{Co}_3\text{O}_4$  JCPDS-043-1003, para facilitar la asignación de los picos.

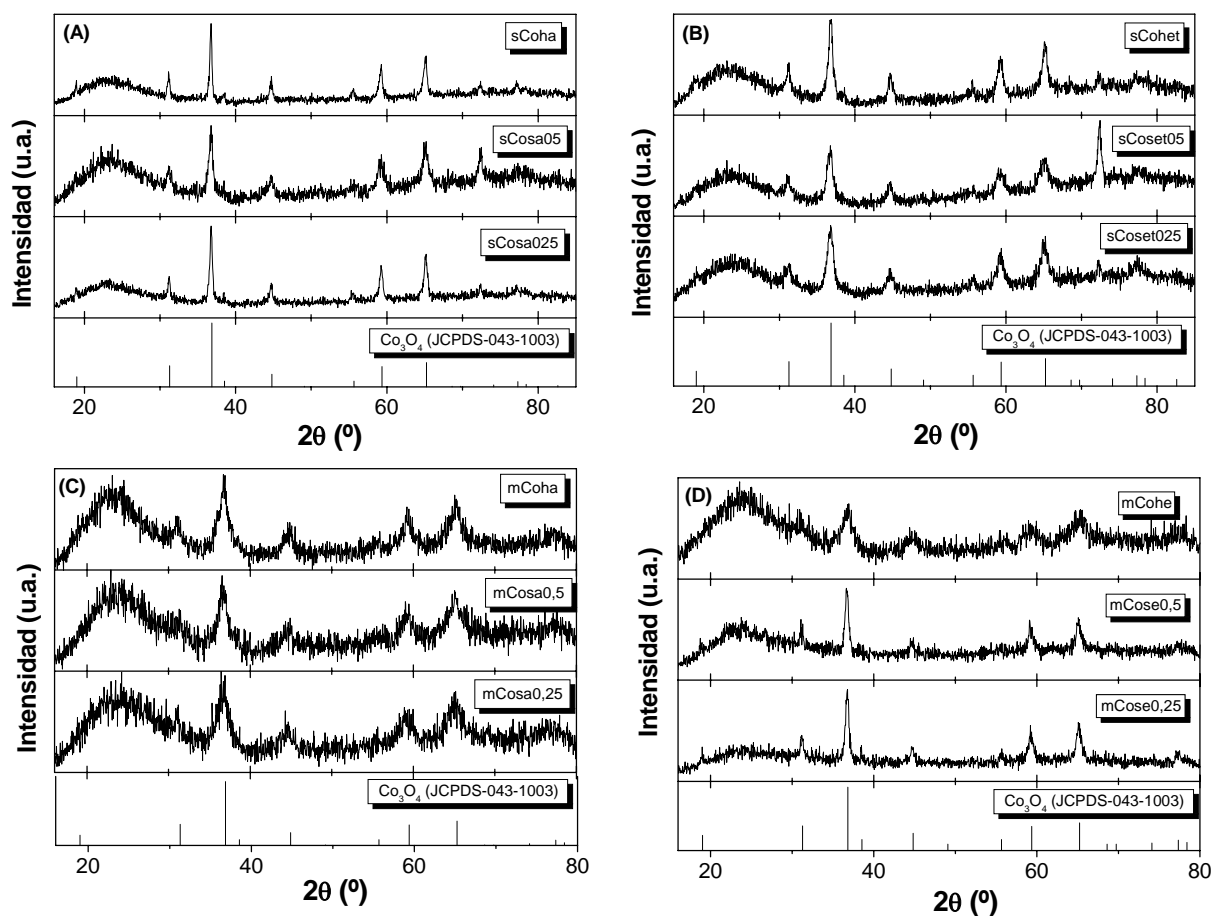


Figura 5.8. Perfiles de difracción a alto ángulo; (A) Co/SBA-15/agua; (B) Co/SBA-15/etanol; (C) Co/MCM-41/agua; (D) Co/MCM-41/etanol.

A partir de los patrones de DRX de alto ángulo, se observan los siguientes picos de difracción a  $37^\circ$ ,  $59,5^\circ$  y  $65,5^\circ$ ,  $2\theta$ , que se corresponden con los planos (311), (511) y (440), característicos de las reflexiones de la espinela de  $\text{Co}_3\text{O}_4$ . Se observan picos estrechos y agudos correspondientes a las difracciones del óxido de cobalto y también un hombro próximo a  $2\theta \approx 25^\circ$  que corresponde a la estructura amorfa de la sílice. Además del ya mencionado  $\text{Co}_3\text{O}_4$ , se observa otra fase de cobalto el  $\text{CoSiO}_4$  a  $75^\circ$ .

En la *Figura 5.8*, gráfica A y B, se muestran los perfiles de difracción para los sistemas de Co soportados en SBA-15 usando agua o etanol respectivamente. En el caso de las muestras preparadas con agua los picos son más intensos y estrechos lo que indica tamaños medios de cristal mayores que para las muestras preparadas con etanol, lo que implica un menor grado de dispersión.

En los sistemas de Co soportados en MCM-41 usando agua en la síntesis, (Figura 5.8, C), se observan picos más anchos lo que indica que tendremos cristales más pequeños. En los sistemas preparados con etanol (Figura 5.8, D), la muestra mCohet presenta picos más anchos indicando tamaños de cristal más pequeños, mientras que las impregnaciones secas presentan picos más estrechos y por tanto partículas más grandes.

En la Figura 5.9 se presenta el difractograma de rayos X de los sistemas de Fe preparados con diferentes métodos, distintos soportes y solventes, junto con el patrón de  $\text{Fe}_2\text{O}_3$  JCPDS-01-086-1339, para facilitar la asignación de los picos.

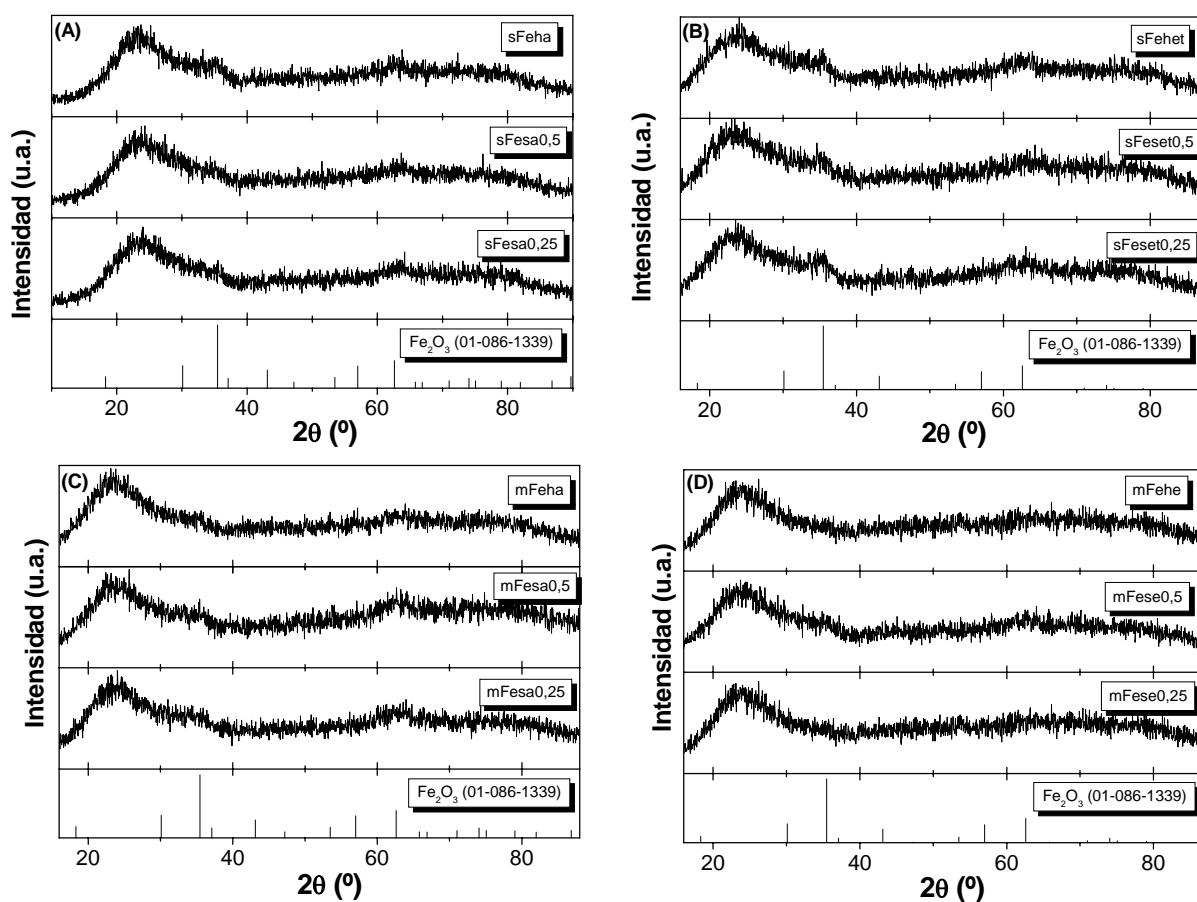


Figura 5.9. Perfiles de difracción a alto ángulo; (A) Fe/SBA-15/agua; (B) Fe/SBA-15/etanol; (C) Fe/MCM-41/agua; (D) Fe/MCM-41/etanol.

En los sistemas de Fe, no se observa ordenamiento cristalino debido probablemente a que se tratan de partículas con tamaño de cristalino no detectables por difracción de rayos X.

Como conclusión se puede decir que los sistemas de Co soportados en SBA-15 y MCM-41 presentan los picos característicos correspondientes a la espinela de cobalto  $\text{Co}_3\text{O}_4$ , mientras que en el caso de los catalizadores de Fe no se observa ordenamiento cristalino en la fase metálica depositada.

#### **5.1.5. Estudio de la reducibilidad de las especies (RTP)**

Teniendo en cuenta que los centros activos en la reacción de descomposición de metano se corresponden con fases metálicas, antes de llevar a cabo dicha reacción hay que someter a los catalizadores a un tratamiento de activación que consiste en la reducción de los óxidos de partida a sus estados metálicos. Con el fin de determinar las condiciones a las que se llevará a cabo dicho tratamiento, se lleva a cabo un estudio de reducción a temperatura programada (RTP). Por otra parte estos experimentos han ayudado a entender las interacciones metal soporte en cada uno de los sistemas estudiados [43]. En la *Figura 5.10* se muestran los perfiles de reducción para el cobalto:

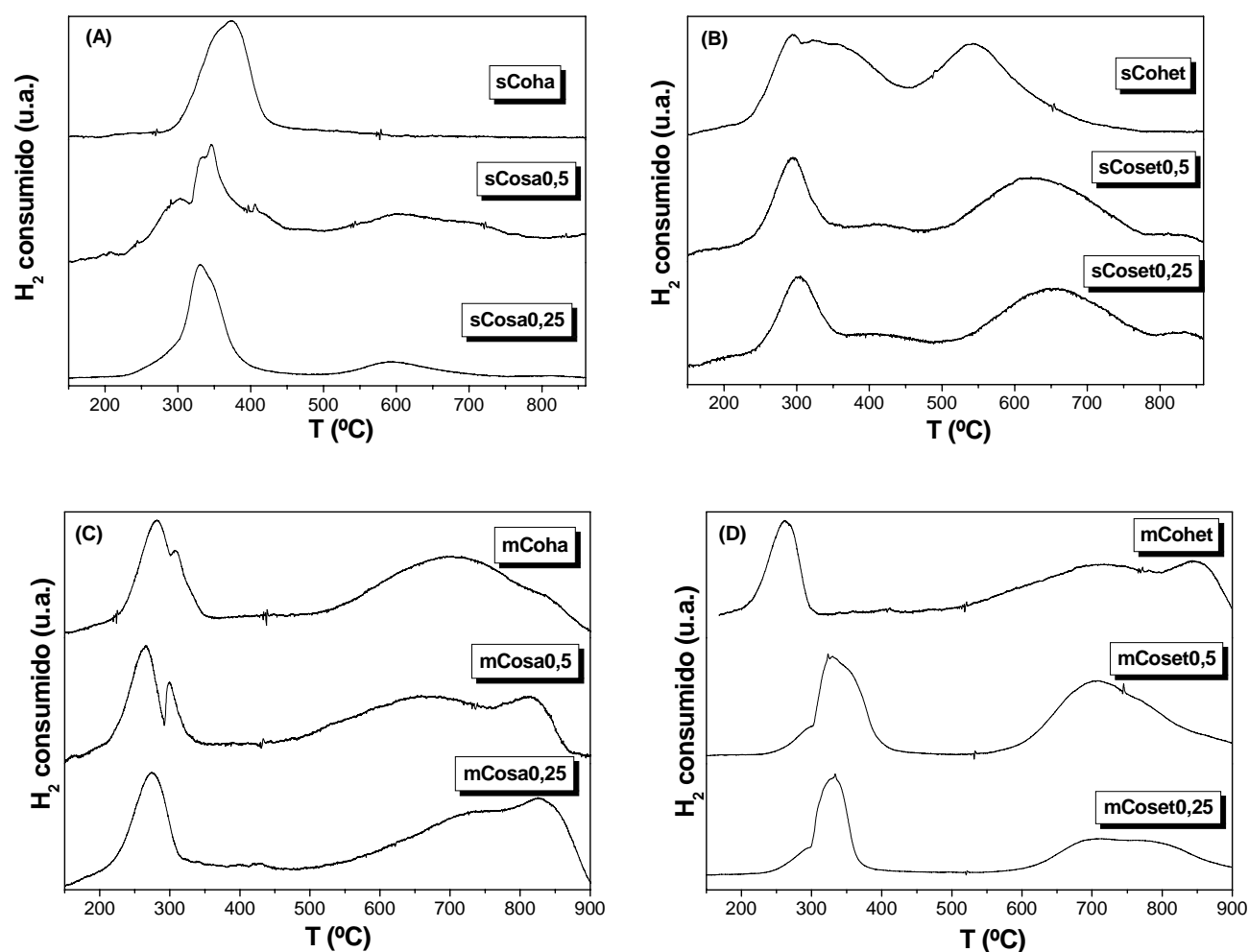
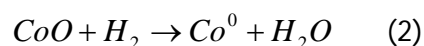
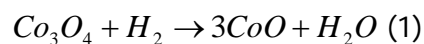


Figura 5.10. TPR perfiles de reducción; (A) Co/SBA-15/agua; (B) Co/SBA-15/etanol; (C) Co/MCM-41/agua; (D) Co/MCM-41/etanol.

Los catalizadores basados en Co (*Figura 5.10*) muestran comportamientos muy variados en función del método de preparación. Según estudios previos, los sistemas basados en  $\text{Co}_3\text{O}_4$  tienen dos etapas de reducción bien definidos [41].



La consecución de estas dos etapas, en nuestro caso, depende tanto del soporte como del método utilizado para la impregnación. Por otra parte se observa una tercera etapa de consumo de  $\text{H}_2$  que puede estar asociada con la reducción de partículas de cobalto con una fuerte interacción con el soporte. Estudios previos han demostrado que en

función del método de síntesis el cobalto puede formar cierto tipo de compuestos tipo silicatos que dificultan su reducción a  $\text{Co}^0$ , necesitándose temperaturas más elevadas [49].

En la *Figura 5.10, A*, se muestran los perfiles de reducción de las muestras de Co soportados sobre SBA-15 usando agua en la síntesis. En el caso de la muestra preparada por impregnación húmeda solo se observa un pico centrado a 375 °C. Este consumo de  $\text{H}_2$  corresponderá a las dos etapas de reducción anteriormente descritas. Las muestras preparadas con impregnación seca muestran además de esta primera contribución, desplazada ligeramente a menores temperaturas 350 °C (mejor definido en el caso de sCosa0,25) y un pico a mayor temperatura (600 °C) que es debido a la reducción de Co que interacciona fuertemente con el soporte.

Las muestras de Co soportadas sobre SBA-15 y preparadas con etanol (*Figura 5.10. B*) muestran diferencias en comparación con las que se prepararon con agua. Se observa un primer pico de consumo de  $\text{H}_2$  que puede estar asociado a la primera etapa de reducción y un segundo pico a mayor temperatura que se deberá a la reducción del Co que interacciona fuertemente con el soporte. Este segundo pico aparece en todos los casos a temperaturas mayores que en el caso de las muestras preparadas con agua y la cantidad de  $\text{H}_2$  consumido en este caso también es sustancialmente mayor. Esto hecho indica que el número de centros de cobalto que interaccionan con el soporte es mayor en el caso de las muestras preparadas con etanol y se incrementa aún más en las preparadas por impregnación seca. Estos resultados pueden estar relacionados con la formación de partículas de cobalto más pequeñas que tienen una mayor interacción con el soporte.

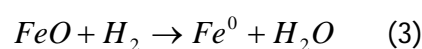
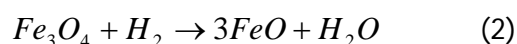
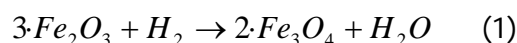
En la *Figura 5.10, C* se muestran los perfiles de reducción para los sistemas soportados en MCM-41 usando agua en la síntesis. Según la bibliografía, se deben observar dos picos, el primera es la suma de dos contribuciones en la región de 300 °C y el segundo a unos 500 °C [41]. En el caso de la muestra preparada por impregnación húmeda (mCoha) y la muestra mCosa0,5 se observan los dos picos consecutivos a una temperatura de aproximadamente 300 °C, este consumo de  $\text{H}_2$  corresponderá a las dos etapas de reducción de las partículas de  $\text{Co}_3\text{O}_4$  en un proceso de reducción de dos pasos. En ambos perfiles también se observa además un tercer pico alrededor de 700 °C que será debido a la reducción del Co que interacciona fuertemente con el soporte, formando silicatos de cobalto. Para la muestra mCosa0,25 se observa además del pico (suma de las dos contribuciones) correspondiente a las etapas anteriores, también un segundo pico (800°C) debido a la reducción de las partículas de metal que interaccionan fuertemente con el soporte. En el caso de los sistemas de Co soportados en MCM-41 usando etanol en la



síntesis (*Figura 5.10, D*), no muestran gran diferencia con los preparados con agua. Los perfiles de reducción para las muestras preparadas por impregnación seca, son similares a los descritos anteriormente [53].

En general podemos decir que los perfiles presentan un pico suma de dos contribuciones, correspondiente a la reducción del  $\text{Co}_3\text{O}_4$  a  $\text{Co}^0$ , y un segundo pico a altas temperaturas debido a la reducción de las partículas de metal que interaccionan fuertemente con el soporte.

Según la bibliografía, en el caso de  $\text{Fe}_2\text{O}_3$  másico, la reducción se dará a temperaturas de 700 °C, es decir, el Fe (III) es totalmente reducido a hierro metálico. Estudios previos han mostrado que la reducción con  $\text{H}_2$  del  $\text{Fe}_2\text{O}_3$  másico tiene lugar en tres etapas.



En el caso de los materiales meso-estructurados modificados, los procesos de reducción son más complejos ya que estos sistemas suelen llevar asociados interacciones entre el metal y el soporte reducibles a altas temperaturas. Normalmente son observados dos pasos para la reducción, uno a baja temperatura (330 °C), que corresponde con la reducción del óxido de hierro ( $\text{Fe}_2\text{O}_3$ ) a magnetita ( $\text{Fe}_3\text{O}_4$ ), y otro a alta temperatura (550 °C), correspondiente a la reducción de la magnetita a Fe metálico, este consumo de hidrógeno engloba la reacción 2 y 3, ya que la especie FeO es muy inestable y directamente se reduce a  $\text{Fe}^0$  [45].

En los perfiles de reducción de los catalizadores sintetizados se observan dos tipos de comportamiento. En algunos de ellos aparecen dos picos y en otros un único pico. En todas aparece un pico claramente definido a bajas temperaturas que puede ser asignado a la presencia de una fracción de partículas de óxido de hierro fácilmente reducibles. Según la bibliografía este comportamiento se espera en el caso de partículas de mayor tamaño [45]. En algunos de los casos se observa una segunda etapa de consumo de  $\text{H}_2$  que puede estar asociado a la reducción de las partículas de Fe con una fuerte interacción con el soporte.

En la *Figura 5.11* se presentan los resultados obtenidos en los estudios de reducción térmica programada de los catalizadores de hierro:

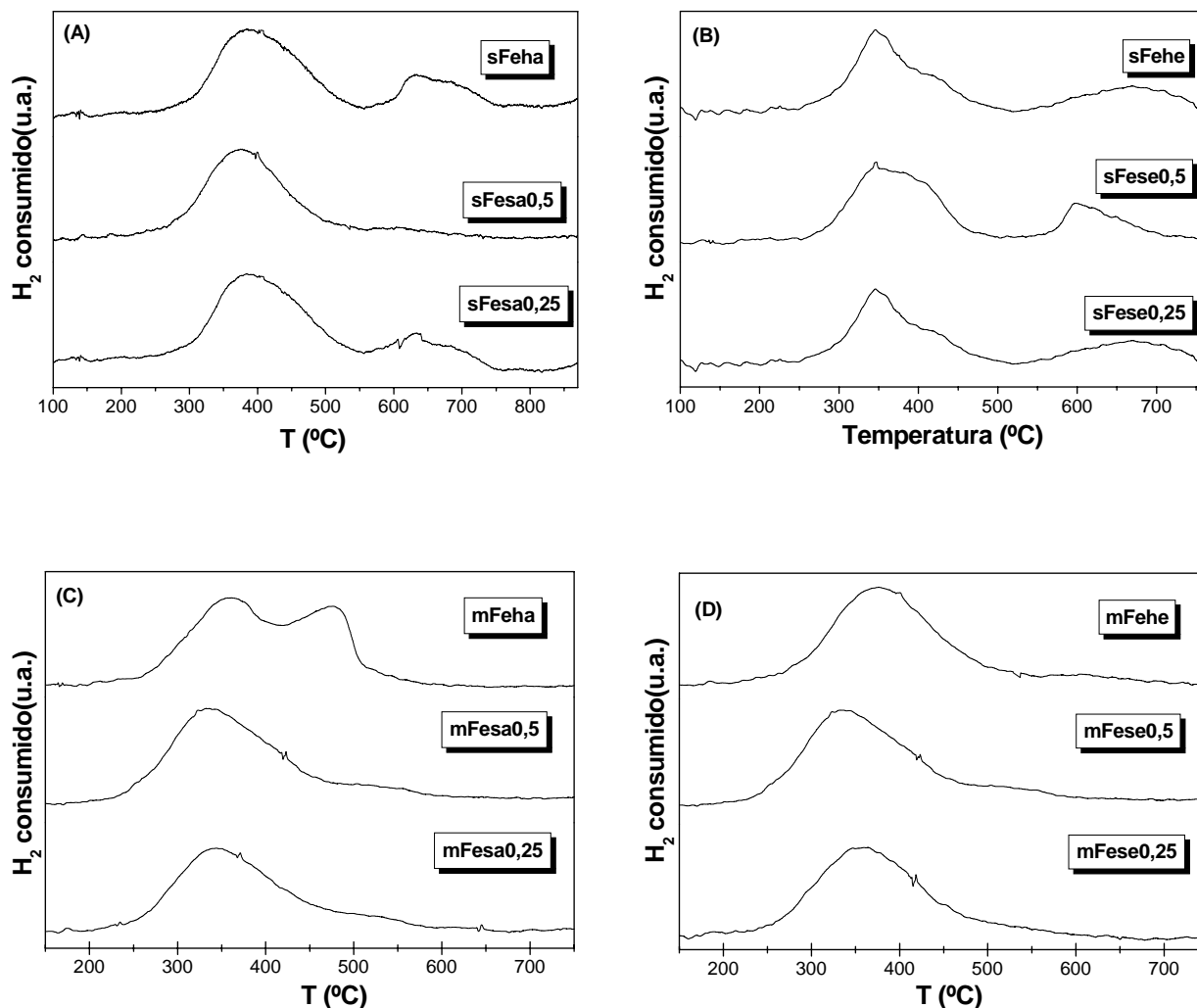


Figura 5.11. TPR perfiles de reducción; (A) Fe/SBA-15/agua; (B) Fe/SBA-15/etanol; (C) Fe/MCM-41/agua; (D) Fe/MCM-41/etanol.

En la *Figura 5.11*, A se muestran los perfiles de reducción de las muestras de Fe soportadas en SBA-15 usando agua en la síntesis. Todas las muestras presentan un pico centrado alrededor de 400 °C que se corresponde con la reducción del óxido de hierro  $\text{Fe}_2\text{O}_3$  a  $\text{Fe}^0$  según las ecuaciones descritas anteriormente. Además en todos los casos se observa un pico a mayor temperatura, alrededor de 600°C que se corresponde con pequeñas partículas de Fe que tienen una mayor interacción con el soporte [46]. En el caso del sistema sFesa0,5 este pico de alta temperatura tiene una menor intensidad debido a una menor fracción de estas nanopartículas. El sistema sFesa0,25 sigue el mismo

comportamiento que sFeha, un primer pico a temperaturas de 400 °C, y otro pico a altas temperaturas (600 °C) correspondiente a la reducción de parte del Fe que interacciona fuertemente con el soporte.

En el caso de las muestras de Fe soportadas en SBA-15 usando etanol (*Figura 5.11, B*), los tres sistemas presentan un comportamiento similar al de los sistemas sintetizados con agua, se observa un pico a bajas temperaturas alrededor de 380 °C, donde este consumo de H<sub>2</sub> será el correspondiente a la reducción de una parte del óxido de Fe, y otro pico a elevadas temperaturas, que corresponde a la reducción de partículas que interaccionan fuertemente con el soporte.

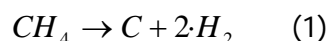
En la *Figura 5.11, C* se muestran los perfiles de reducción para los sistemas de Fe soportados en MCM-41 usando agua en la síntesis. En la muestra mFeha (preparada por impregnación húmeda) se observan dos picos consecutivos en un rango de 300 a 550 °C, correspondiente a la reducción del óxido de Fe a Fe metálico, no se observa ningún pico a alta temperatura, lo que indica que se reduce completamente. Mientras que en los sistemas preparados por impregnación seca, mFesa0,25 y mFesa0,5, se observa un único pico a temperatura de 350 °C y donde el consumo de H<sub>2</sub> se observa hasta 550 °C correspondiente a la reducción del óxido de hierro a Fe metálico.

En el caso D (*Figura 5.11*), se presentan los perfiles de Fe soportados en MCM-41, usando etanol en la síntesis. Los tres sistemas presentan un único centrado en un rango de 350-450 °C, que se corresponderá con la reducción del óxido a Fe metálico. No se observa ningún pico a temperaturas superiores, lo que indica que se ha reducido completamente.

Como conclusión de los estudios de reducción a temperatura programada. Se ha observado que en el caso de los sistemas de Co, en todos los catalizadores excepto la muestra sCoha presentan perfiles de reducción donde se pone de manifiesto una fuerte interacción de las partículas metálicas con el soporte. En el caso de los sistemas soportados sobre MCM-41 los consumos de H<sub>2</sub> se desplazan a mayores temperaturas indicando una mayor interacción metal-soporte. En el caso de los catalizadores de hierro, se observa un comportamiento muy distinto en función del soporte utilizado. Los sistemas preparados sobre SBA-15 muestran dos picos de reducción bien diferenciados, observando un pico a altas temperaturas correspondiente a la reducción de partículas que interaccionan fuertemente con el soporte. Mientras que en el caso de los catalizadores soportados en MCM-41 no se observa esta contribución a alta temperatura.

## 5. 2. Reacción de descomposición catalítica de metano

Con el fin de estudiar el comportamiento de los sistemas preparados en la producción de H<sub>2</sub>, los catalizadores se evaluaron en la reacción de descomposición catalítica de metano.



Se probaron los soportes sin impregnar y no se observó actividad catalítica. La actividad catalítica de los sistemas utilizados se mostrará representando la concentración de H<sub>2</sub> en moles por moles de metal presentes en cada uno de los catalizadores tanto en función del tiempo como de la temperatura.

Como se ha comentado anteriormente, a todos los sistemas se les ha sometido a una etapa previa de activación que consiste en una reducción en atmósfera de H<sub>2</sub> a 600 °C durante 60 minutos. Posteriormente se baja la temperatura a 500 °C y comienza la reacción tomando este tiempo como cero.

En primer lugar, en la *Figura 5.12* se muestran las reacciones para los sistemas de cobalto soportados en SBA-15:

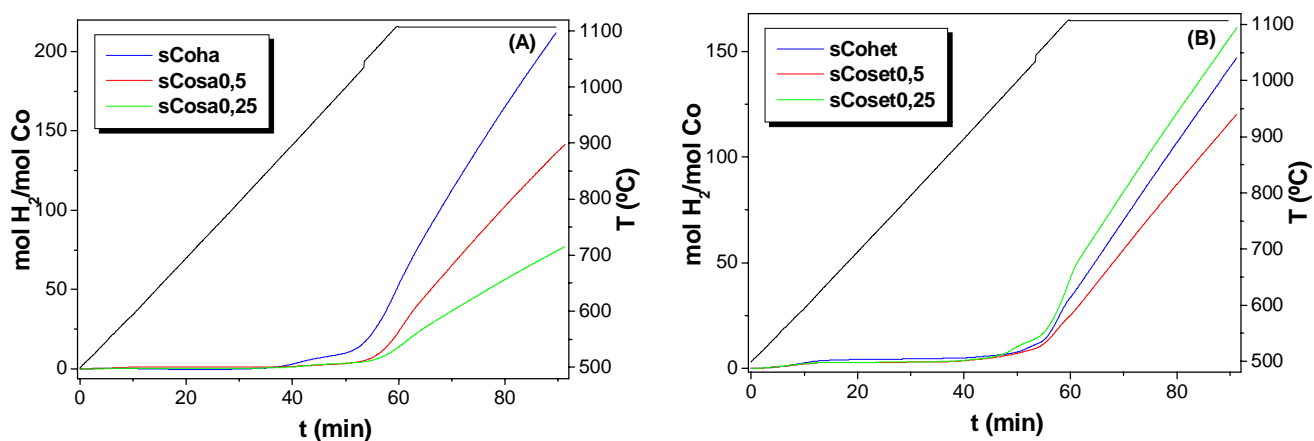


Figura 5.12. Reacción de descomposición de metano; (A) Co/SBA-15/agua; (B) Co/SBA-15/etanol.

En el caso de sistemas de Co soportados en SBA-15 y usando agua en la síntesis (*Figura 5.12, A*), podemos observar que a temperaturas por debajo de 850 °C no se observa producción de hidrógeno, sin embargo a aproximadamente 900 °C de reacción, la producción se incrementa. Se observa que el sistema sCoha es el que mayor producción de H<sub>2</sub> presenta (~200 mol H<sub>2</sub>/mol Co) a la temperatura máxima, con los sistemas preparados por impregnación seca se obtuvieron peores resultados (*Tabla 5.5*). Era de esperar que la muestra sCoha se comportase de esta manera en reacción, ya que como se pudo observar en los perfiles de temperatura programada (RTP) las temperaturas de reducción son menores y no presentó interacción metal-soporte, lo que indicó su completa reducción a Co metálico.

Si en la síntesis se emplea etanol, se puede observar en la *Figura 5.12, B*, que el comportamiento en reacción de estos sistemas es similar aunque en este caso se alcanzan producciones de H<sub>2</sub> mayores a menores temperaturas de trabajo en comparación con los mostrados en la gráfica A. En estos sistemas la producción de hidrógeno comienza por debajo de los 600 °C, pero en cantidades muy bajas. Con el sistema sCoset0,25 se alcanza mayor producción de H<sub>2</sub>, y le sigue el preparado por impregnación húmeda sCohet. La diferencia entre estos dos catalizadores son mínimas, aunque el mejor sería el sCoset0,25, ya que la producción de hidrógeno es mayor a temperaturas máximas. En general el comportamiento de estos tres sistemas es muy parecido, la diferencia se puede observar a altas temperaturas, donde alguno de ellos alcanza una mayor producción de H<sub>2</sub>.

Se observa que los catalizadores presentan actividad catalítica, ya que la reacción comienza a menores temperaturas, esta misma reacción sin catalizador empieza a producir hidrógeno por encima de los 1100 °C [8].

En la *Figura 5.13* se presentan las reacciones para los sistemas de Co soportados en MCM-41:

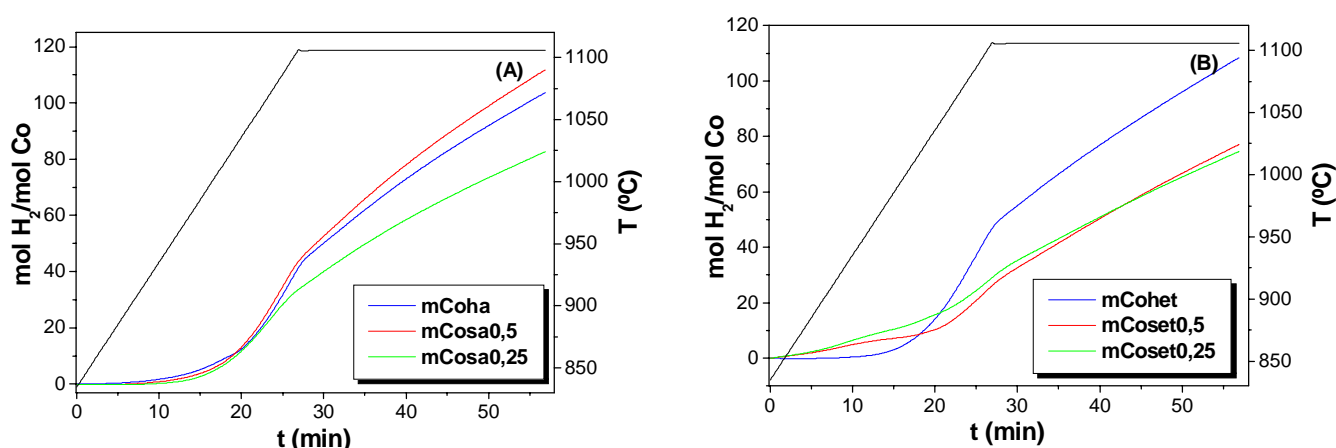


Figura 5.13. Reacción de descomposición de metano; (A) Co/MCM-41/agua; (B) Co/MCM-41/etanol.

En el caso de los sistemas de Co soportados en MCM-41 (*Figura 5.13, A y B*), en general vemos que la producción comienza a altas temperaturas, el rendimiento a H<sub>2</sub> es menor que en los sistemas preparados con SBA-15, por lo tanto son menos activos en la producción de H<sub>2</sub>. En la *Figura 5.13, A* se presentan los sistemas preparados en agua, se observa una mayor producción de H<sub>2</sub> a temperatura máxima en el sistema mCosa0,5 (~110 mol H<sub>2</sub>/mol Co), comenzando la producción de H<sub>2</sub> a temperaturas de 900 °C. Seguido del sistema preparado por impregnación húmeda mCoha.

En la *Figura 5.13, B* se presentan los sistemas preparados con etanol, al igual que en los anteriores, la producción comienza a menores temperaturas aproximadamente 850 °C. El sistema que mejor se comporta en reacción es el mCohet, donde se alcanza a temperatura máxima de reacción 100 moles H<sub>2</sub>/mol Co, pero la producción en este caso comienza a temperaturas más elevadas (950 °C). Con los sistemas preparados por impregnación seca se alcanza una menor producción final, pero la temperatura a la que comienza a producirse H<sub>2</sub> es inferior alrededor de 850 °C.

En la *Tabla 5.5* se muestran la temperatura umbral, que será la temperatura a la que se encuentre el sistema una vez que se ha formado un 1% de producto, y la concentración de H<sub>2</sub> en moles por moles de Co al final de la reacción.

Tabla 5.5. Valores de T<sup>a</sup> umbral y actividad de H<sub>2</sub> para los sistemas de Co.

Muestra	T <sup>a</sup> <sub>umbral</sub> (°C) <sup>a</sup>	(mol H <sub>2</sub> /mol Co) <sub>final</sub>
sCoha	881	212
sCosa0,5	889	141
sCosa0,25	869	77
sCohet	564	147
sCoset0,5	566	120
sCoset0,25	564	161
mCoha	934	104
mCosa0,5	950	112
mCosa0,25	959	83
mCohet	962	108
mCoset0,5	872	77
mCoset0,25	867	75

<sup>a</sup> temperatura del sistema tras la producción de un 1% de H<sub>2</sub>

Como ya se había comentado en el caso de los sistemas soportados en SBA-15, se observa que los preparados en etanol presentan una temperatura umbral menor, lo que indica que la producción empieza a menores temperaturas, pero el sistemas más activo a elevadas temperaturas es el sCoha, posiblemente debido a que es él más fácilmente reducible. Los valores obtenidos para los sistemas soportados en MCM-41, muestran temperaturas umbrales más elevadas y concentraciones de H<sub>2</sub> menores, mostrando la gran influencia del soporte en este tipo de reacción.

En la *Figura 5.14* se presentan los sistemas basados en hierro, se observa que los sistemas son activos a muy altas temperaturas, mayores que en el caso del Co. Y su rendimiento n producción de hidrógeno es en muchos casos dos órdenes de magnitud más bajos. En esta figura se presentan los sistemas catalíticos basados en Fe que han presentado un mejor comportamiento en la producción de H<sub>2</sub>.

Las reacciones para algunos de los sistemas de Fe se muestran en las siguientes gráficas:

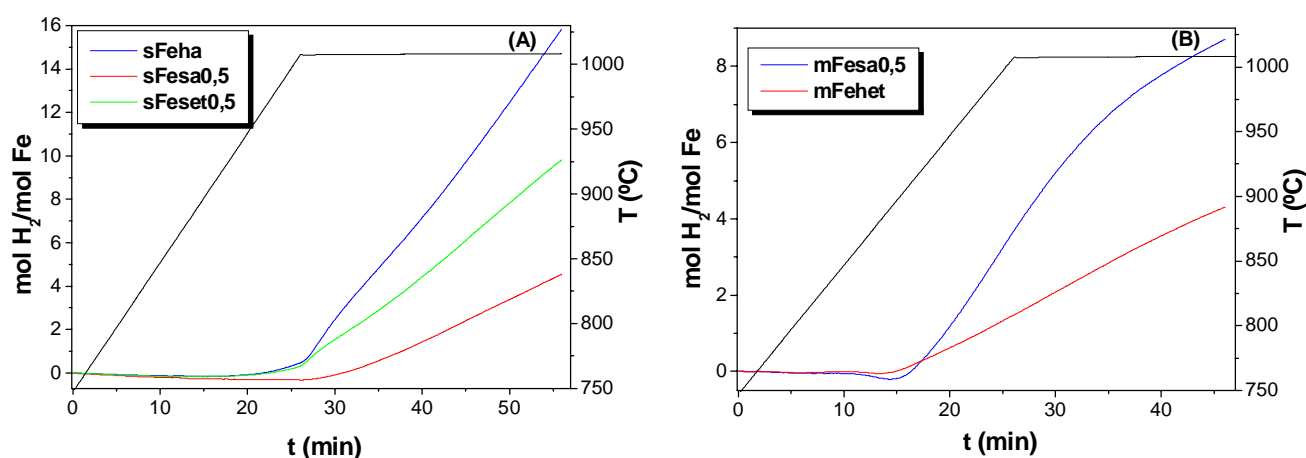


Figura 5.14. Reacción de descomposición de metano; (A) Fe/SBA-15/agua y etanol; (B) Fe/MCM-41/agua y etanol.

En la *Figura 5.14, A*, se muestran sistemas de Fe soportados en SBA-15, dos de ellos (sFeha y sFesa0,5) preparados con agua, y otro con etanol (sFeset0,5). En general podemos observar que la producción comienza a aumentar alrededor de 930 °C, además los moles de H<sub>2</sub> respecto a los moles de Fe obtenidos en cada uno de los sistemas son inferiores a los que se obtienen con Co. Con el sistema sFeha se obtiene una mayor producción (~16 mol H<sub>2</sub>/mol Fe), seguido por el sistema sFeset0,5, estos valores se podrán corroborar con los datos de la *Tabla 5.6*.

En la *Figura 5.14, B*, se muestran las reacciones para dos sistemas de Fe soportados en MCM-41, uno de ellos empleando agua (mFesa0,5) y el otro con etanol (mFehet). En ambos sistemas la producción de H<sub>2</sub> comienza aproximadamente a 925 °C, obteniendo al emplear este soporte una menor producción de H<sub>2</sub> en comparación con el soporte SBA-15. Con el sistema mFesa0,5 se obtiene un mayor número de moles de H<sub>2</sub> respecto a los moles de Fe, que con el sistema mFehet.

En la *Tabla 5.6* se muestran la temperatura umbral, que será la temperatura a la que se encuentre el sistema una vez que se ha formado un 1% de producto, y la concentración de H<sub>2</sub> en moles por moles de Fe al final de la reacción.



Tabla 5.6. Valores de  $T^a$  umbral y actividad de  $H_2$  para los sistemas de Fe.

Muestra	$T^a_{\text{umbral}} (^\circ\text{C})^a$	$(\text{mol } H_2/\text{mol Fe})_{\text{final}}$
sFeha	1000	16
sFesa0,5	1002	5
sFeset0,5	993	15
mFesa0,5	1010	9
mFehet	1009	4

<sup>a</sup>temperatura del sistema tras la producción de un 1% de  $H_2$

Si se observan los datos de la tabla, en el caso de los sistemas de SBA-15 la menor temperatura umbral se observa en sFeset0,5. Este es el sistema más interesante de los basados en Fe, ya que la temperatura umbral es la menor de todas y la producción de  $H_2$  es elevada ( $\sim 15 \text{ mol } H_2/\text{mol Fe}$ ). El resto de sistemas no tienen gran actividad, la producción de un 1% de  $H_2$  supone alcanzar generalmente temperaturas por encima de los  $1000^\circ\text{C}$ .

Los sistemas más prometedores para la producción de  $H_2$  por descomposición catalítica de metano son los basados en Co. Dentro de éstos los mejores resultados se obtuvieron usando SBA-15 como soporte. Si bien el sistema sCoha es el que mejor rendimiento de  $H_2$  tiene, los sistemas preparados con etanol presentan, también elevada producción de  $H_2$  pero a menores temperaturas de operación, pudiendo ser más interesantes en la reacción.

En el caso de los sistemas basados en Fe, las temperaturas de operación son más elevadas y los rendimientos bajos, lo que indica que el método para preparar estos sistemas no es efectivo en este caso.

# **Conclusiones**

## 6. Conclusiones

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

- La incorporación de fases metálicas en soportes porosos, permite utilizar estos materiales como catalizadores en la reacción de descomposición de metano.
- Mediante el análisis gravimétrico se observó que la temperatura óptima para la calcinación de los precursores metálicos es de 450 °C.
- En ninguno de los métodos de impregnación empleados en este proyecto se logra introducir la concentración nominal predeterminada debido a la hidratación de metal en el proceso de lavado.
- Los estudios texturales de los sistemas preparados muestran variaciones en la formación de las partículas metálicas en función del método. Así en los estudios de adsorción-desorción de N<sub>2</sub> se observan variaciones significativas en el área superficial específica de los soportes cuando se introduce el metal y en el volumen de poro, siendo más acusados en los catalizadores soportados en MCM-41 donde se observa una gran reducción de los valores. Además los cálculos de espesor de pared conducen a pensar que parte de las partículas metálicas se encuentran en el interior de los poros.
- El estudio de las propiedades estructurales mediante difracción de rayos X a bajo ángulo, la introducción de la fase metálica en el soporte SBA-15 da lugar a variaciones en la estructura mesoscópica que dependen del método de síntesis. Este efecto está más acentuado en los sistemas de Co. En cambio en los sistemas soportados sobre MCM-41 no se observaron cambios estructurales significativos. Los estudios de difracción de rayos X a alto ángulo, mostraron que los sistemas de Co soportados sobre SBA-15 y MCM-41 presentan los picos característicos correspondientes a la espinela de Co, Co<sub>3</sub>O<sub>4</sub>, mientras que en los sistemas de Fe no se observó ordenamiento cristalino.
- En los estudios de reducción a temperatura programada, la mayoría de los sistemas de Co soportados en SBA-15 y MCM-41 presentan perfiles donde se observa fuerte interacción de las partículas de metal con el soporte, obteniéndose elevadas temperaturas para la reducción de las partículas. Este efecto se ve incrementado

en el uso de MCM-41 como soporte. Cabe destacar que el sistema sCoha no presenta fuerte interacción con el soporte y se reduce a baja temperatura.

- La evaluación de los diferentes catalizadores en la descomposición de metano muestra que los sistemas basados en cobalto son los que presentan un mayor rendimiento en la producción de  $H_2$ , siendo el sistema sCoha el que presenta una mayor actividad. Cabe destacar que los sistemas de Co preparados con etanol muestran elevadas conversiones y además presentan menores temperaturas de reacción. En lo que se refiere a los catalizadores basados en hierro los resultados obtenidos son sensiblemente peores que para los catalizadores de Co.
- La conclusión global del presente proyecto de investigación sobre catalizadores metálicos soportados en materiales meso-estructurados, y la utilización de estos en la descomposición catalítica de metano para la producción de  $H_2$ , es que el método de preparación tiene una gran influencia en las propiedades catalíticas de los mismos.

De cara a futuras investigaciones sobre la producción de hidrógeno por descomposición catalítica de metano se recomienda hacer un estudio más exhaustivo de los catalizadores basados en cobalto. En primer lugar, se podría aumentar la concentración nominal de cobalto en el catalizador. Con el fin de estudiar la disposición de las partículas metálicas en la estructura de los soporte mesoporosos, en función del método de síntesis, se podría llevar a cabo un estudio en profundidad por medio de Microscopía electrónica de transmisión. Por otra parte, sería muy interesante realizar un estudio complementario, con los sistemas más prometedores, de las propiedades catalíticas en condiciones de reacción isoterma. Gracias a este estudio sería posible discriminar cuales son, no solo los sistemas más activos si no las condiciones de operación en cada caso. Por último, y con el fin de estudiar la viabilidad industrial de estos sistemas se deberían realizar estudios de estabilidad catalítica.

# **Bibliografía**

---

---

## 7. Bibliografía

- [1] T.N. Veziroǵlu, S. Sahin; *“21st Century’s energy: Hydrogen energy system”*. Energy Conversion and Management 49 (2008) 1820-1831
- [2] M.Ritzkowski, R. Stegmann; *“Controlling greenhouse gas emissions through landfill in situ aeration”*. International journal of greenhouse gas control 1 (2007) 281 - 288
- [3] U.S. DOE, *“Energy Information Administration”*. Annual energy review (2003).
- [4] A.Vegas, *“El hidrógeno”*. Junio 2003. <http://www.ariema.com>.
- [5] W.E. Triaca, *“Hidrógeno: Almacenador y transportador de energía”*. Marzo 2004. <http://www.inifta.com>.
- [6] J.O’ M. Bockris, *“The origin of ideas on a hydrogen economy and its solution to the decay of the environment”*. International Journal of Hydrogen Energy 27 (2002) 731-740.
- [7] A.González García-Conde, *“El hidrógeno, un nuevo vector energético”*, Cátedra BP de Medio Ambiente, enero 2005. [http://www.upm.es/laupm/centros/epes/ciencias\\_ambientales/curso2004-5/docs/Conferencia01.pdf](http://www.upm.es/laupm/centros/epes/ciencias_ambientales/curso2004-5/docs/Conferencia01.pdf).
- [8] N.Z. Muradov, T. Nejat Veziroǵlu; *“‘Green’ path from fossil-based to hydrogen economy: Anoverview of carbon-neutral technologies”*. International journal of hydrogen energy 33 ( 2008 ) 6804 - 6839
- [9] L.F. Brown; *“A survey of processes for producing hydrogen fuel from different sources for automotive-propulsion fuel cells”*. Report from Los Alamos National Laboratory (1996).
- [10] C.Pereira, J. M. Bae, S. Ahmed, M. Krumpelt; *“Liquid fuel reformer development: autothermal reforming of diesel fuel”*. Hydrogen Program Technical Review. California (2000).
- [11] D.Sopeña, A. Melgar, Y. Briceño, R. M. Navarro, M. C. Álvarez-Galván, F. Rosa; *“Diesel fuel processor for hydrogen production for 5 kW fuel cell application”*. International Journal of Hydrogen Energy 32 (2007) 1429 - 1436

- [12] G. Sierra Gallego, C. Batiot-Dupeyrat, J. Barrault, F. Mondragón; *“Hydrogen and carbon nanotubes production by methane decomposition over Ni°/La<sub>2</sub>O<sub>3</sub> obtained from LaNiO<sub>3-δ</sub> perovskite”*. Rev. Fac. Ing. Univ. Antioquia 44 (2008) 7-19.
- [13] C Freís; *“El Hidrógeno como Energía”*. Febrero 2006. <http://www.ecoportal.net>.
- [14] G.San Miguel, J. Dufour, J. A. Calles, J. A. Botas; *“La economía del hidrógeno-2 Aplicaciones convencionales del hidrógeno y pilas de combustible”*. Grupo de Ingeniería Química y Ambiental. Escuela Superior de Ciencias.
- [15] P. Chiesa, S. Consonni, T. Kreutz, R. Williams; *“Co-production of hydrogen, electricity and CO<sub>2</sub> from coal with commercially ready technology. Part A: Performance and emissions”*. International Journal of Hydrogen Energy 30 (2005) 747 - 767.
- [16] J. A. Botas, J. A. Calles, J. Dufour, G. San Miguel; *“La economía del hidrógeno. Una visión sobre la revolución energética del siglo XXI”*. 1. Producción y almacenamiento de hidrógeno 9 (2005) 33-36.
- [17] J. M. Escola; *“Obtención de hidrógeno a partir de residuos de biomasa”*. 20 de Octubre de 2006.  
<http://weblogs.madrimasd.org/energiasalternativas/archive/2006/10/20/47199.aspx>
- [18] M.E. Rivas a, C.E. Hori, J.L.G. Fierro, M. R. Goldwasser, A. Griboval-Constant; *“H<sub>2</sub> production from CH<sub>4</sub> decomposition: Regeneration capability and performance of nickel and rhodium oxide catalysts”*. Journal of Power Sources 184 (2008) 265-275
- [19] V. Klouz, V. Fierro, P. Denton, H. Katz, J.P. Lisse, S. Bouvot- Mauduit, C. Mirodatos, *“Ethanol reforming for hydrogen production in a hybrid electric vehicle: process optimisation”*, Journal of Power Sources 105 (2002) 26-34.
- [20] F. Mariño, M. Boveri, G. Baronetti, M. Laborde; *“Hydrogen production from steam reforming of bioethanol using Cu/Ni/K/γ-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> catalysts. Effect of Ni”*, International Journal of Hydrogen Energy 26 (2001) 665-668.
- [21] M.F. Fernández, A. M. Alcaraz, *“Gasificación integrada a ciclos integrados”*, Boletín IIE noviembre-diciembre 2001.

- [22] T. Yanagisawa, T. Shimizu, K. Kuroda, C. Kato; "*The preparation of alkyltrimethylammonium-kanemite complexes and their conversion to microporous materials*". *Bull. Chem. Soc. J.*, 63 (1990) 998-992.
- [23] C. T. Kresge, M. E. Leonowicz, W. J. Roth, J. C. Vartuli, J. S. Beck; "*Ordered mesoporous molecular sieves tailored using different synthesis conditions*". *Nature* 359 (1992) 710-724.
- [24] J. S. Beck, J. C. Vartuli, W. J. Roth, M. E. Leonowicz, C. T. Kresge, K. D. Schmitt, C. T. W. Chu, D. H. Olson, E. W. Sheppard, S. B. McCullen, J. B. Higgins, J. L. Schlenker; "*A new family of mesoporous molecular sieves prepared with liquid crystal templates*". *J. Am. Chem. Soc.* 114 (1992) 10834-43. 25
- [25] P. T. Tanev, T. J. Pinnavaia; "*A neutral templating of mesoporous molecular sieves*". *Science*. 267 (1995) 865.
- [26] A. Stein, B. J. Melde, R. C. Schrodner; "*Hybrid inorganic-organic mesoporous silicates-nanoscale reactors coming of age*". *Adv. Mater.* 12 (2000) 1403.
- [27] K. Ranganathan; "*Adsorption of Hg(II) ions from aqueous chloride solutions using powdered activated carbons*". *Carbon* 41 (2003) 1087
- [28] A. Katiyar, S. Yadav, N. Panagiotis, P. Smirniotis; "*Synthesis of ordered large pore SBA-15 spherical particles for adsorption of biomolecules*". *Journal of Chromatography* 1122 (2006) 13-20.
- [29] T. Yanagisawa; "*The Preparation of Alkyltriethylammonium-Kanemite Complexes and Their Conversion to Microporous Materials*". *Bulletin of the Chemical Society of Japan* 63 (1990) 988.
- [30] H. Chen, Y. Wang; "*Preparation of MCM-41 with high thermal stability and complementary textural porosity*". *Ceramics International* 28 (2002) 541-547
- [31] M. Kruk, M. Jaroniec, C. H. Ko, R. Ryoo; "*Characterization of the Porous Structure of SBA-15*". *Chem. Mater.* 12 (2000) 1961-1968.
- [32] S. Pallavi, R. Veda; "*Thermal stability of Mesoporous SBA-15 and Sn-SBA-15 Molecular Sieves: An in situ HTXRD study*". *Microporous and Mesoporous Materials* 114 (2008) 270-280.



- [33] A.J. Vizcaíno, A. Carrero, J. A. Calles; *“Ethanol steam reforming on Mg- and Ca-modified Cu-Ni/SBA-15 catalysts”*. Catalysis Today 146 (2009) 63-70.
- [34] J. A. Calles, A. Carrero, A. J. Vizcaíno; *“Ce and La modification of mesoporous Cu-Ni/SBA-15 catalysts for hydrogen production through ethanol steam reforming”*. Microporous and Mesoporous Materials 119 (2009) 200-207.
- [35] A.J. Vizcaíno, A. Carrero, J. A. Calles; *“Hydrogen production by ethanol steam reforming over Cu-Ni supported catalysts”*. International Journal of Hydrogen Energy 32 (2007) 1450 - 1461.
- [36] C. E. Salmas, V.N. Stathopoulos, P. J. Pomonis, H. Rahiala, J.B. Rosenholm, G. P. Androutsopoulos; *“An investigation of the physical structure of MCM-41 novel mesoporous materials using a corrugated pore structure model”*. Applied Catalysis A: General 216 (2001) 23-40.
- [37] D. Zhao, J. Feng, Q. Huo, N. Melosn G.H. Fredrickson, B.F. Chmelka, G.D. Stucky; *“Triblock copolymer syntheses of mesoporous silica with periodic 50 to 300 angstrom pores”*. Science 279 (1998) 548-552.
- [38] P. Concepcion, C. Lopez, A. Martinez; *“Characterixacion and catalytic properties of cobalto supported on delaminated ITQ-6 and ITQ-2 zeolites for the Fischer - Tropsch synthesis reaction”*. Journal of catalysys 228 (2004) 321-332.
- [39] J. F. Bengoa, M. V. Cagnoli, N. G. Gallegos, A. M. Alvarez, L. V. Mogni, M.S. Moreno 1,S.G. Marchetti; *“Iron oxide nanoparticles inside the MCM-41 channels: Study of the structural stability of the support”*. Microporous and Mesoporous Materials 84 (2005) 153-160
- [40] T. Tsoncheva, L. Ivanova, J. Rosenhold; *“Cobalt oxide species supported on SBA-15, KIT-5 and KIT-6 mesoporous silicas for ethyl acetate total oxidation”*. Applied Catalysis B: Environmental 89 (2009) 365-374.
- [41] A.Szegedi, M. Popova, V. Mavrodinova; *“Cobalt-containing mesoporous silicas - Preparation, characterization and catalytic activity in toluene hydrogenation”*. Applied Catalysis A: General 338 (2008) 44-51.

- [42] A.O. González, H. Pérez, P. Navarro; *“Use of different mesostructured materials based on silica as cobalt supports for the Fischer Tropsch synthesis”*. Catalysis Today 148 (2009) 140-147.
- [43] A.Martínez, C. López, F. Márquez, I. Díaz; *“Fischer-Tropsch synthesis of hydrocarbons over mesoporous Co/SBA-15 catalysts: the influence of metal loading, cobalt precursor, and promoters”*. Journal of Catalysis 220 (2003) 486-499.
- [44] T. Tsoncheva, J. Rosenholm, M. Linden, L. Ivanova, C. Minchev; *“Iron and copper oxide modified SBA-15 materials as catalysts in methanol decomposition: Effect of copolymer template removal”*. Applied Catalysis A: General 318 (2007) 234-243.
- [45] D. Paneva, M. Dimitrov, T. Tsoncheva, I. Mitov, C. Minchev, M. Froba e.; *“Studies on the state of iron oxide nanoparticles in MCM-41 and MCM-48 silica materials”*. Microporous and Mesoporous Materials 63 (2003) 125-137.
- [46] Q. Zhang, Y. Li, D. An, Y. Wang; *“Catalytic behavior and kinetic features of FeOx/SBA-15 catalyst for selective oxidation of methane by oxygen”*. Applied Catalysis A: General 356 (2009) 103-111.
- [47] B. Ernst, A. Bensaddik, L. Hilaire, P. Chaumette, A. Kiennemann; *“Study on a cobalt silica catalyst during reduction and Fischer Tropsch reaction: In situ EXAFS compared to XPS and XRD”*. Catalysis Today 39 (1998) 329-341.
- [48] B. Ernst, A. Bensaddik, L. Hilaire, P. Chaumette, A. Kiennemann; *“Effects of highly dispersed ceria addition on reducibility, activity and hydrocarbon chain growth of a Co/SiO<sub>2</sub> Fischer-Tropsch catalyst”*. Catalysis Today 50 (1999) 413-427.
- [49] B. Ernst, S. Libs, P. Chalmette, A. Kiennemann; *“Preparation and characterization of Fischer-Tropsch active Co/SiO<sub>2</sub> catalysts”*. Applied Catalysis A: General 186 (1999) 145-168.
- [50] G. Laugel, J. Arichi, M. Molie`re, A. Kiennemann, F. Garin, B. Louis; *“Metal oxides nanoparticles on SBA-15: Efficient catalyst for methane combustion”*. Catalysis Today 138 (2008) 38-42.

- [51] G. Laugel, J. Arichi, P. Bernhardt, M. Molie`re, A. Kiennemann, F. Garin, B. Louis; *“Preparation and characterisation of metal oxides supported on SBA-15 as methane combustion catalysts”*. *c. R. Chimie* 12 (2009) 731-739.
- [52] K. Bachari, A. Touileb; *“Iron-modified mesoporous SBA-15 silica: “Preparation and characterization studies”*. *Solid State Sciences* 11 (2009) 1549-1555.
- [53] M. Ziolk, I. Nowak, B. Kilos, I. Sobczak, P. Decyk, M. Trejda, J.C. Volta; *“Template synthesis and characterisation of MCM-41 mesoporous molecular sieves containing various transition metal elements–TME (Cu, Fe, Nb, V, Mo)”*. *Journal of Physics and Chemistry of Solids* 65 (2004) 571-581.
- [54] Z. Lei, S. Bai, L. Dang, H. Xia, Q. Xu, Y. Cao, L. An, M. Zhao, A. Lo, S. B. Liu; *“Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>/SBA-15 catalyst synthesized by chemical vapor infiltration for Friedel–Crafts alkylation reaction”*. *Microporous and Mesoporous Materials* 123 (2009) 306–313.