

Universidad Rey Juan Carlos

Escuela Superior de Ciencias Experimentales y Tecnología



INGENIERO QUÍMICO

Curso académico 2009/10

Trabajo de Fin de Carrera

**PRODUCCIÓN DE HIDRÓGENO A PARTIR DE ETANOL MEDIANTE EL
EMPLEO DE CATALIZADORES DE NÍQUEL SOPORTADOS SOBRE
MATERIALES SILÍCEOS DOPADOS CON CERIO Y ZIRCONIO**

Autora: Saray González Castro

Directoras: Alicia Carrero Fernández

Montaña Lindo Marcos

Agradecimientos

A toda mi familia, en especial a mis padres, Felipe y Sagrario, y a mis hermanos, Laura y Alberto, no tengo palabras para expresarles mi gratitud por todo cuanto hacen por mí.

A Alicia Carrero y muy especialmente a Montaña Lindo, por tanta dedicación y por que sin su ayuda no podría haber llevado a cabo este proyecto.

A todos mis amigos, y en especial a los de la universidad, por todos los buenos momentos que hemos pasado durante estos años.

A Virginia y Alberto, por estar siempre ahí cuando los necesito.

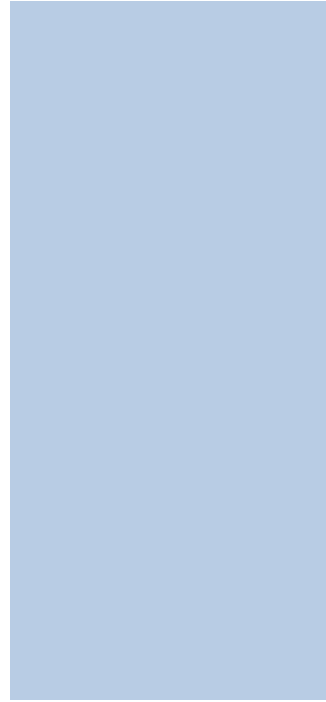
Y a Rubén, por estar ayudándome y animándome día a día.

Muchas gracias.

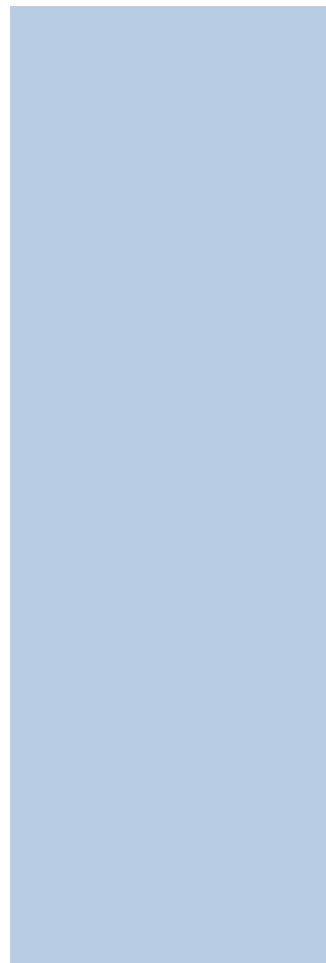
ÍNDICE

ÍNDICE

1.	RESUMEN.....	6
2.	INTRODUCCIÓN	9
2.1.	El hidrógeno	9
2.2.	Aplicaciones industriales del hidrógeno.....	11
2.3.	Producción de hidrógeno	14
2.3.1.	Materias primas.....	15
2.3.2.	Procesos de producción de hidrógeno.....	17
2.3.3.	Comparación de los distintos procesos de producción de hidrógeno	21
2.4.	Reformado con vapor de etanol.....	22
2.4.1.	La reacción.....	22
2.4.2.	El proceso industrial	24
2.4.3.	Condiciones de reacción.....	25
2.4.4.	Catalizadores	26
2.4.4.1.	Fase activa	26
2.4.4.2.	Soporte.....	27
3.	OBJETIVOS	30
4.	METODOLOGÍA.....	32
4.1.	Reactivos	32
4.2.	Preparación de catalizadores	32
4.3.	Caracterización	35
4.4.	Ensayos catalíticos.....	38
4.4.1.	Instalación Experimental	39
4.4.2.	Procedimiento experimental.....	42
4.4.3.	Parámetros de reacción.....	43
5.	RESULTADOS Y DISCUSIÓN	46
5.1.	Caracterización de materiales.....	46
5.2.	Resultados catalíticos.....	53
6.	CONCLUSIONES.....	60
7.	BIBLIOGRAFÍA	62



1. RESUMEN



1. RESUMEN

El incremento del consumo energético, la disminución progresiva de las reservas de combustibles fósiles y los problemas de contaminación ambiental asociados a su combustión, han propiciado la búsqueda de nuevos vectores energéticos. El hidrógeno se presenta pues como uno de los candidatos ideales, ya que es un combustible limpio, siempre que se produzca a partir de energías renovables como puede ser el bio-etanol.

Por su elevada eficiencia y bajo coste, en el presente proyecto de investigación se estudiará la producción de hidrógeno mediante reformado con vapor de etanol. Para ello, se prepararán diferentes catalizadores de níquel soportados sobre sílice (SiO_2) y dopados con distintas proporciones de cerio y/o zirconio; con el fin de conferir mayor estabilidad a los catalizadores y reducir la producción de coque, el cual es el principal problema de los catalizadores de níquel soportados sobre sílice en la reacción de reformado con vapor, hecho que se ha podido comprobar en estudios previos realizados en la Universidad Rey Juan Carlos.

Todos los catalizadores preparados en el presente proyecto se prepararán mediante la técnica de impregnación a humedad incipiente. Así, se prepararán: un catalizador de níquel-sílice (Ni/S) de referencia, uno de níquel-cerio-sílice (Ni/Ce₁₀S) y otro de níquel-zirconio-sílice (Ni/Zr₁₀S) con los que se estudiará el efecto por separado de los agentes dopantes cerio y zirconio, y varios catalizadores de níquel soportados sobre sílice y dopados con distintas proporciones de cerio y zirconio (Ni/Ce₅Zr₅S, Ni/Ce_{7,5}Zr_{2,5}S y Ni/Ce_{2,5}Zr_{7,5}S) con los que se estudiará el efecto conjunto de ambos dopantes. Con esto, se intentara llegar a la configuración más adecuada, que nos permita obtener un catalizador con buenas propiedades estructurales y fisicoquímicas, que maximice la producción de hidrógeno en la reacción de reformado con vapor de etanol y que minimice la formación de monóxido de carbono y coque.

Mediante la caracterización de materiales se estudiarán las propiedades estructurales y físico-químicas tanto de los soportes como de los catalizadores calcinados, reducidos y usados; con el objetivo de estudiar los cambios producidos en los materiales durante las diferentes etapas de la preparación y vida del catalizador. Para ello se utilizaron las siguientes técnicas: análisis textural BET mediante adsorción/desorción con N_2 a 77 K, difracción de rayos X (DRX), espectroscopia de emisión atómica con fuente de plasma de acoplamiento inductivo (ICP-AES), reducción térmica programada (TPR), desorción térmica programada de amoníaco (TPD), termogravimetría (TG) y microscopía electrónica de transmisión (TEM).

Por último, se someterá a cada uno de los catalizadores preparados a la reacción de reformado con vapor de etanol, en un reactor de lecho fijo, a 600 °C de temperatura, durante 8 horas y se tomarán muestras de los productos de reacción cada hora. Con esto se estudiará el progreso de la reacción en los distintos casos y se intentará llegar a un resultado que indique la configuración más adecuada del catalizador que conduzca a la mayor selectividad hacia el hidrógeno y la mejor distribución de productos, minimizando la presencia de CO y la producción de coque.

Respecto a los resultados obtenidos, todos los catalizadores, a excepción del Ni/S, presentan conversión completa de etanol, y la selectividad hacia el hidrógeno aumenta al aumentar la relación Zr/Ce. El zirconio favorece la dispersión de la fase activa en el catalizador y los tamaños de cristal de níquel disminuyen según aumenta la relación Zr/Ce. El cerio favorece la movilidad del oxígeno, disminuyendo la formación de coque y aumenta la reducibilidad de los catalizadores. La formación de coque es relativamente alta para todos los catalizadores, siendo esta función de la acidez de los catalizadores y del tamaño de cristal del níquel.

Considerando los resultados obtenidos para todos los catalizadores preparados y teniendo en cuenta su conversión completa de etanol, su alta selectividad hacia los productos de reacción y su menor producción de coque, se puede concluir que los mejores resultados para la reacción de reformado con vapor de etanol se obtuvieron con el catalizador $\text{Ni/Ce}_{2,5}\text{Zr}_{7,5}\text{S}$.



2. INTRODUCCIÓN



2. INTRODUCCIÓN

2.1. El hidrógeno

En los últimos años se está experimentando un elevado crecimiento demográfico, económico y tecnológico, lo que ha provocado un aumento considerable de la demanda de energía primaria. La Agencia Internacional de la Energía (AIE) pronostica que, durante el período 2002-2030, la demanda global de energía primaria se incrementará en un 60%. [1]

El 87% de la energía primaria que se consume actualmente en el mundo, sin contabilizar la biomasa tradicional, proviene de los combustibles fósiles y dos terceras partes del incremento de la demanda mundial de petróleo provendrán del sector del transporte. Los recursos y reservas de petróleo son suficientes para cubrir la demanda prevista hasta el 2030. Sin embargo, estos no se encuentran uniformemente distribuidos, de forma que una sola región, Oriente Próximo, posee más del 60% de las reservas probadas de crudo que quedan en el planeta y cerca del 40% de los recursos que aún quedan por descubrir. Además, a pesar de que los recursos y reservas de petróleo son amplios, estos tienen un límite y teniendo en cuenta diferentes tasas de extracción según la progresión del consumo, se llega a la conclusión de que la extracción de petróleo iniciará un lento pero inexorable declive entre el 2020 y el 2050. [1]

El incremento del consumo de energético, la disminución progresiva de las reservas de combustibles fósiles y los problemas de contaminación ambiental asociados a su combustión han propiciado la búsqueda de vectores energéticos alternativos. El hidrógeno es uno de estos vectores que tiene grandes ventajas ambientales. Es un combustible limpio cuando se quema con aire y produce emisiones no contaminantes.

El hidrógeno se presenta pues como uno de los candidatos ideales con múltiples aplicaciones: empleo en equipos de combustión para generación combinada de calor y electricidad, utilización en pilas de combustible para propulsión eléctrica en el transporte, generación de electricidad, etc. Además, constituye una esperanza hacia la consecución de una economía energética sostenida, siempre y cuando se produzca a partir de energías renovables.

Es necesario indicar que el hidrógeno, a diferencia del carbón o el petróleo, no es un recurso natural, no se puede obtener de la naturaleza por tareas de minería o extracción, como es el caso de los recursos fósiles en general. El hidrógeno es un portador de energía (como la electricidad), es necesario producirlo a partir de otras materias primas (agua, biomasa, recursos fósiles), y para

convertir estas materias en hidrógeno hay que seguir unas transformaciones en las que se consume alguna fuente de energía primaria (nuclear, renovable o fósil). [2]

Todas estas ideas encaminadas al uso del hidrógeno como combustible limpio, sustituyendo a los combustibles fósiles, conforman la base de la economía del hidrógeno [3]. Presenta numerosas ventajas frente a otros vectores energéticos, sus características principales son [4]:

- El hidrógeno es el elemento más abundante del universo.
- Es un gas incoloro, inodoro, sin sabor y no tóxico.
- Es el elemento más ligero ($\rho = 0,0899 \text{ Kg/Nm}^3$), 14 veces más ligero que el aire.
- Se difunde rápidamente en aire, coeficiente de difusión en aire $0,61 \text{ cm}^2/\text{s}$.
- Almacena la mayor cantidad de energía por unidad de peso $140,4 \text{ MJ/kg}$. En la **Figura 2.1** se muestra el contenido energético por unidad de peso y volumen de diferentes fuentes de energía en comparación con el hidrógeno.
- El límite de inflamabilidad en aire en condiciones ambientales es de 4-75%.
- En su rango de inflamabilidad, requiere una baja energía de ignición $0,02 \text{ MJ}$.
- Alta temperatura de autoinflamación $585 \text{ }^\circ\text{C}$.
- Posee una elevada temperatura de llama, $2207 \text{ }^\circ\text{C}$; pero una rápida velocidad de combustión de la misma, $1,85 \text{ m/s}$.
- No es inherentemente explosivo.

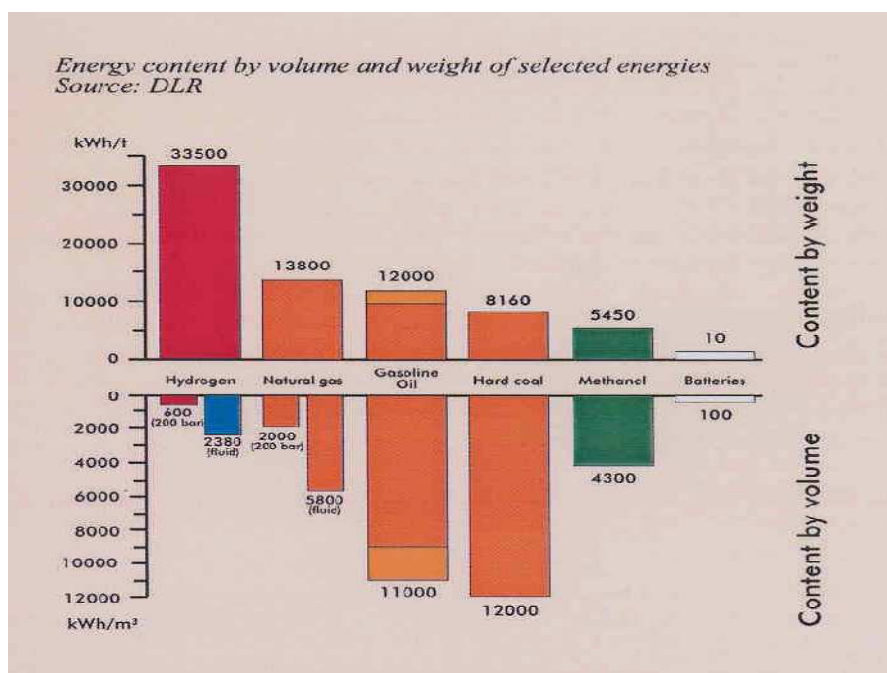


Figura 2.1: Contenido energético por unidad de peso y volumen de diferentes fuentes de energía. [5]

Pero todavía hay que superar algunas barreras para que la implantación del hidrógeno sea viable [6]:

- Los métodos actuales de producción de hidrógeno son costosos y se basan principalmente en la gasificación de combustibles fósiles a altas presiones y temperaturas. Los procesos basados en energías renovables o energía nuclear no se encuentran suficientemente desarrollados, y a nivel industrial su coste es aún mayor.
- Una de las principales aplicaciones del hidrógeno son la producción de electricidad mediante pilas de combustible, no obstante su precio y fiabilidad son otra barrera a superar. Usan electrodos con catalizadores de metales nobles como el paladio y el platino, los cuales tienen un elevado precio de mercado y problemas de envenenamiento, sobre todo en procesos que utilizan hidrógeno de menor pureza.
- Se necesita desarrollar un sistema de distribución de hidrógeno, que resulta costoso en comparación con la red eléctrica ya existente.

2.2. Aplicaciones industriales del hidrógeno

El hidrógeno presenta numerosas aplicaciones en diversos campos. Vamos a distinguir entre las aplicaciones que tienen como fin la obtención de energía y las que no.

➤ Aplicaciones no energéticas de hidrógeno:

Hasta ahora, el mayor consumo de hidrógeno se debe a la industria del petróleo, para el refinado y mejora del crudo de petróleo; a la industria de fabricación de amoníaco, metanol y una variedad de productos químicos orgánicos. Otros usos importantes del hidrógeno son la industria alimentaria, para la hidrogenación de grasas de aceites vegetales comestibles (margarina), y la industria de los plásticos, para la fabricación de varios polímeros. Otras aplicaciones de menor envergadura se producen en la industria metalúrgica, electrónica, del vidrio, de energía eléctrica y la espacial. En la **Tabla 2.1** se muestran las principales aplicaciones no energéticas del hidrógeno en distintos campos de la industria. [7]

Tabla 2.1: Aplicaciones no energéticas del hidrógeno en distintos campos industriales. [7]

Industria	Aplicaciones
Petróleo	<ul style="list-style-type: none"> - Eliminación de azufre y otras impurezas (hidrodesulfuración). - Conversión de largas cadenas de petróleo en destilados medios (hidrocracking).
Química	<ul style="list-style-type: none"> - Producción de amoniaco (fertilizantes), metanol, peróxido de hidrógeno, ácido acético, ácido clorhídrico, colorantes.
Alimentaria	<ul style="list-style-type: none"> - Conversión de azúcares en polioles. - Conversión de grasas de aceites comestibles (de coco, semillas de algodón, pescado, cacahuetes, soya, etc.) en margarina.
Plásticos	<ul style="list-style-type: none"> - Producción de nylon, poliuretano, poliéster, poliolefinas. - Craqueo de plásticos usados para producir moléculas más ligeras que puedan ser recicladas para producir nuevos polímeros.
Metalúrgica	<ul style="list-style-type: none"> - Atmosferas reductoras para la producción de hierro, magnesio, molibdeno, níquel, tungsteno. - Para tratamiento térmico de metales ferrosos: mejorar su ductilidad y propiedades mecánicas, para aliviar el estrés, para endurecer, para aumentar la resistencia a la tracción y cambiar las características magnéticas o eléctricas. - Eliminación de oxígeno en metalurgia. - Sopletes de soldadura.
Electrónica	<ul style="list-style-type: none"> - Crecimiento epitaxial de polisilicio. - Fabricación a vacío de tuberías, bombillas. - Soldaduras.
Vidrio	<ul style="list-style-type: none"> - Sopletes de alta temperatura. - Atmosferas reductoras para el proceso de fabricación de vidrio flotado. - Pulido del vidrio. - Tratamiento térmico de fibra óptica.

➤ Aplicaciones energéticas del hidrógeno:

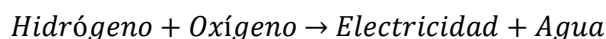
MOTORES DE COMBUSTIÓN

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

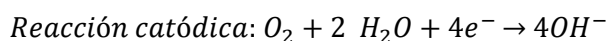
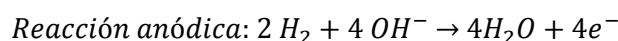
PILAS DE COMBUSTIBLE

Las pilas de combustible son sistemas electroquímicos en los que la energía de una reacción química se convierte directamente en electricidad. A diferencia de una pila eléctrica o batería, una pila de combustible no se acaba ni necesita ser recargada, funciona mientras el combustible y el oxidante le sean suministrados desde fuera de la pila.

Una pila de combustible consiste en un ánodo en el que se inyecta el combustible (hidrógeno) y un cátodo en el que se introduce un oxidante (aire u oxígeno). Los dos electrodos de una pila de combustible están separados por un electrolito iónico conductor. Su principio de funcionamiento es inverso al de una electrolisis. En la electrolisis del agua, se separa este compuesto en sus dos componentes, hidrógeno y oxígeno, mientras que en una pila de combustible se obtendría una corriente eléctrica por medio de la reacción entre estos dos gases.



El sistema opera con dos tipos de gases, combustible y oxidante, que pasan a través de las superficies del ánodo y cátodo opuestas al electrolito, respectivamente, y generan energía eléctrica por oxidación electroquímica del combustible, generalmente hidrógeno, y la reducción electroquímica del oxidante, normalmente oxígeno. Se transforma entonces la energía química, almacenada en el enlace H-H de la molécula H_2 , en energía eléctrica y vapor de agua. En la **Figura 2.2** se muestra el esquema de funcionamiento de una pila de combustible. [3]



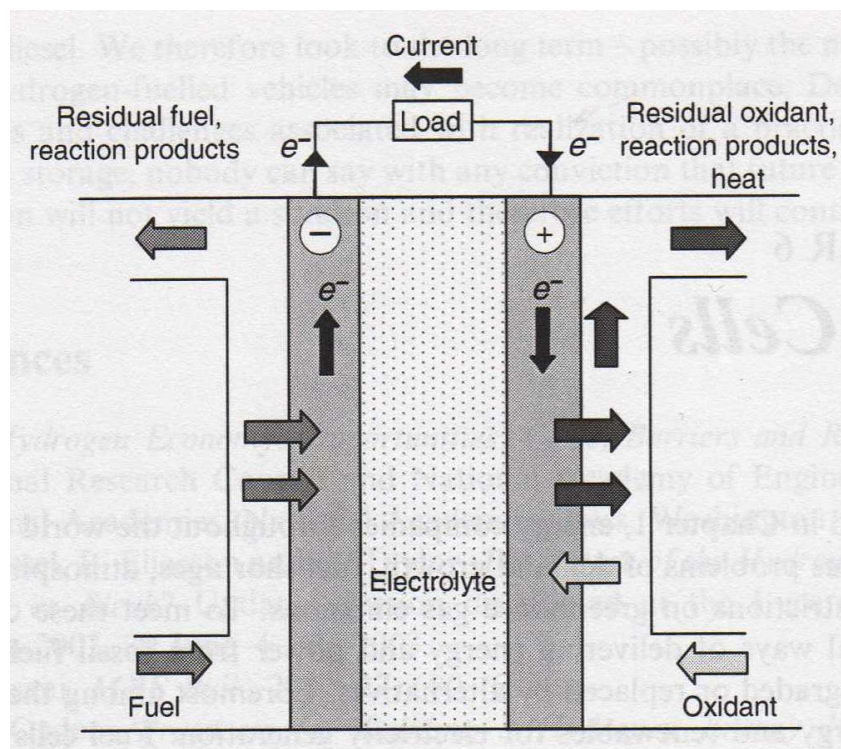


Figura 2.2: Esquema de funcionamiento de una pila de combustible. [7]

Este proceso ofrece ventajas sustanciales sobre la tecnología clásica de combustión, no solamente por el aumento de la eficiencia hasta niveles de 30-40% sino también porque la única emisión producida es vapor de agua. De forma global, los automóviles que utilizan H_2 como combustible son 22% más eficientes que los movidos por gasolina.

Dependiendo del tipo de pilas de combustibles, se obtienen eficacias entre un 35% hasta un 60%. El problema actual reside en la duración de las pilas y en los costes. La eficacia de estos dispositivos no depende del tamaño, como sucede en otros sistemas energéticos. Este hecho permite su aplicación en sistemas de energía miniaturizados y portátiles. Su eficiencia es potencialmente superior a cualquier otro sistema, haciéndolas particularmente atractivas para aplicaciones estáticas de alta o baja energía. [3]

2.3. Producción de hidrógeno

La producción mundial de hidrógeno es alrededor de 45-50 Tn/año, de las cuales alrededor del 20% son producidas en Estados Unidos. La mayor parte del hidrógeno se obtiene del gas natural mediante el proceso de reformado con vapor. El resto es obtenido a partir del petróleo y el carbón mediante el proceso de oxidación parcial. Solo el 4% de la producción mundial de hidrógeno se genera por electrolisis. [7]

2.3.1. Materias primas

➤ Combustibles fósiles:

Son sustancias naturales muy ricas en carbono libre, o en compuestos orgánicos, que puede ser empleada como combustible, bien en su estado natural o tras ser sometida a determinadas transformaciones. Los combustibles fósiles se extraen del subsuelo en estado sólido (carbón), líquido (petróleo) o gaseoso (gas natural). [9]

Los combustibles fósiles son recursos no renovables, ya que tardan millones de años en formarse, y las reservas se agotan mucho más rápido, liberando a la atmósfera grandes cantidades de CO₂ tras su combustión. El dióxido de carbono es uno de los gases de efecto invernadero, que contribuye al calentamiento global.

➤ Agua

El agua es una sustancia imprescindible para la vida y de extraordinaria importancia en la industria. Tres cuartas partes de la superficie del planeta Tierra están cubiertas por agua. Puede considerarse que el agua es la única sustancia que se halla en la naturaleza en los tres estados físicos.

El agua es un líquido de baja viscosidad, inodoro, insípido e incoloro. Está formado por dos átomos de hidrógeno unidos a un átomo de carbono mediante enlaces covalentes que forman un ángulo de 105°. Presenta diversas anomalías en sus propiedades físicas y químicas. [9]

Haciendo pasar a través del agua una corriente eléctrica, podemos descomponerla en sus dos elementos: oxígeno e hidrógeno.

➤ Biomasa

Se entiende por biomasa el conjunto de materia orgánica renovable ya sea de origen animal o vegetal o procedente de su transformación y no utilizable con finalidad alimentaria o industrial. La biomasa es una reserva de energía enorme y puede obtenerse bien a través de su combustión directa o a partir de su procesamiento para conseguir otro tipo de combustible.

Su combustión no produce aumento en gases de efecto invernadero ya que el CO₂ que devuelve a la atmósfera lo retiró de ella casi al mismo tiempo, lo que no ocurre con los combustibles fósiles, cuya combustión emite un dióxido de carbono retirado hace milenios.

Atendiendo a su origen la biomasa puede ser restos de actividades agrícolas, ganaderas o forestales, lo que incluye ramas, matorros, restos varios y los purines (que son los restos de explotaciones agropecuarias), residuos de consumo humano y cultivos ex profeso de vegetales energéticos, es decir vegetales que se destinan a la producción energética, ya sea en forma sólida, fundamentalmente lignocelulosa, o líquida como cultivos de oleaginosas o cereales para producir etanol. [10]

➤ Alcoholes

Los alcoholes poseen buenas cualidades como generadores de hidrógeno, ya que se descomponen fácilmente en presencia 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 monóxido de carbono a dióxido de carbono. Los principales alcoholes usados como materias primas para la obtención de hidrógeno son el metanol y el etanol [11]:

- **Metanol (CH_3OH):** se produce comercialmente en grandes cantidades mediante reformado con vapor del gas natural. Posee una relación H/C elevada y es fácilmente transportable y almacenable. Su principal desventaja es su elevada toxicidad y que en su proceso de producción mediante reformado de combustibles fósiles, son emitidas partículas de carbón a la atmósfera. [11]
- **Etanol (C_2H_5OH):** El etanol presenta una serie de ventajas, ya que es fácil de almacenar, manipular y transportar de una manera segura debido a su baja toxicidad y volatilidad. Además, este alcohol puede ser distribuido mediante una red logística similar a las estaciones de gas convencionales. Se puede obtener mediante la fermentación de biomasa (caña de azúcar), y el etanol obtenido de esta forma se llama bio-etanol. Las plantas consumen el dióxido de carbono producido por el uso de etanol como combustible, por lo que el ciclo del carbono se cierra y estas emisiones no se consideran que contribuyan al calentamiento global. [12]

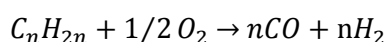
2.3.2. Procesos de producción de hidrógeno

➤ Oxidación Parcial

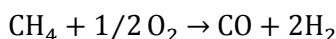
El proceso de oxidación parcial de un combustible primario consiste en hacer reaccionar a este con una cantidad insuficiente de oxígeno como para que se produzca la combustión completa. La oxidación parcial es exotérmica, por lo que no necesita suministro de energía. Sin embargo, hay que controlar la temperatura para que esta no se dispare. La oxidación parcial no se suele utilizar normalmente para satisfacer necesidades comerciales por sí misma, sino que se emplea el reformado autotérmico. Este proceso consiste en añadir vapor de agua a la alimentación para que reaccione con el combustible de forma endotérmica, combinando así el reformado con vapor con la oxidación parcial. [8]

Las distintas materias primas que se pueden usar en el reformado con vapor son:

- **Gasolina, diesel y keroseno:** La fórmula molecular general de estos hidrocarburos es $C_{2n}H_{2n}$. El proceso se lleva a cabo a 226,85 °C. [8]

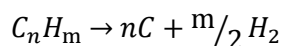


- **Metano:** La oxidación parcial de metano es una reacción no catalítica, y exotérmica. La temperatura operación se encuentra entre 1100-1500 °C. [8]



➤ Descomposición térmica de hidrocarburos

La descomposición térmica es un proceso ligeramente endotérmico con el que se produce hidrógeno y carbón elemental a partir de hidrocarburos mediante la siguiente reacción:



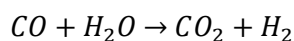
La energía requerida por mol de hidrógeno producido es menor que en el caso de reformado con vapor. Este proceso en principio sería más simple, ya que no incluiría la unidad de “Shift conversion”. Además, como subproducto se obtendría carbón en forma de polvo, el cual puede ser aprovechado en el mercado o almacenado como residuo inerte. [8]

➤ Gasificación

Consiste en una combustión incompleta a partir de combustibles sólidos, líquidos o gaseosos para obtener gas de síntesis. Éste contiene principalmente monóxido de carbono (entre 40-65 %) e hidrógeno (entre 25-37 %). Es un proceso con un elevado consumo energético y produce grandes cantidades de dióxido de carbono que, en el caso del uso de carbón genera problemas ambientales, aunque si se parte de biomasa, esto no es inconveniente. El problema es que los rendimientos obtenidos con este procedimiento son relativamente bajos. [19]

➤ Reacción del gas de agua

El hidrógeno del gas de síntesis contiene altos porcentajes de monóxido de carbono, el cual puede ser usado para reaccionar con el agua produciendo hidrógeno y dióxido de carbono. Esta reacción se designa comúnmente con la denominación inglesa “water-gas shift reaction” o “shift conversion”.



El carácter exotérmico de esta reacción tiene varias implicaciones. Desde el punto de vista termodinámico, una mayor temperatura provoca la disminución de la conversión. Por el contrario, si se considera el aspecto cinético, todo incremento de la temperatura conduce a un aumento de la velocidad de la reacción. Los procesos industriales que usan esta reacción o su inversa, normalmente la llevan a cabo en dos etapas. La primera de ellas a alta temperatura, sobre los 400 °C. La relación entre el equilibrio y la temperatura dicta que la segunda etapa debe realizarse a una temperatura menor para reducir el contenido de CO en los productos, en esta etapa se trabaja a unos 200 °C. En la primera etapa se suelen usar catalizadores de óxido de hierro promovidos con cromo y en la segunda óxidos mixtos de cobre y zinc. Es muy importante eliminar el azufre del alimento ya que éste es un veneno para ambos catalizadores. [8]

➤ Electrólisis del agua

Este proceso consiste en descomponer el agua en sus elementos constituyentes, el hidrógeno y el oxígeno. Se lleva a cabo en una cuba electrolítica que consta esencialmente de dos electrodos, ánodo y cátodo, y un electrolito para facilitar la migración de los iones. El ánodo es el electrodo negativo donde se lleva a cabo la reacción de oxidación (cesión de electrones) y el cátodo es el electrodo positivo en el que se lleva a cabo la reacción de reducción (absorción de electrones). En la **Figura 2.3** se puede ver el esquema de una cuba electrolítica. [2]

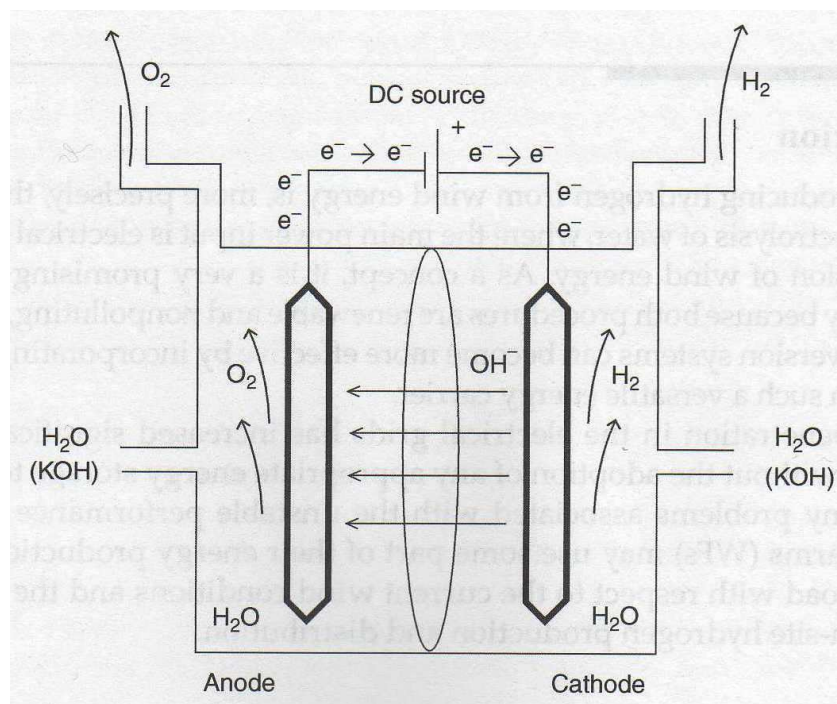
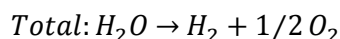
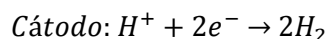
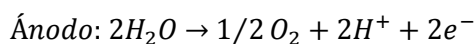


Figura 2.3: Esquema de una celda electrolítica. [4]

La reacción electroquímica con electrolito ácido es:



Para que se produzca la reacción anterior es necesaria una corriente eléctrica de más de 1,24 V. La descomposición del agua a 25 °C requiere una aportación de 285,83 MJ/kmol que es su entalpía de formación, sin embargo solo será necesario aportar 237,19 MJ/kmol en forma de trabajo eléctrico, la diferencia la recibe el sistema en forma de calor. Este proceso tiene una eficiencia energética de entre el 50-75%.

La electrolisis del agua es uno de los procedimientos más limpios para obtener hidrógeno, siempre y cuando la energía eléctrica necesaria en el proceso sea de origen renovable, ya que no se producen emisiones a la atmósfera. [2]

➤ Producción fotobiológica

Se basa en la utilización de microalgas (*Chlamydomonas reinhardtii*, *Spirulina*) o cianobacterias (*Anabaena cylindrica*), que en ciertas condiciones de cultivo pueden absorber energía solar y descomponer el agua en hidrógeno y oxígeno. Estos microorganismos en sus cloroplastos poseen unas estructuras llamadas tilacoides en cuya membrana está la maquinaria fotosintética, constituida por una serie de enzimas encargadas de transportar los electrones (la más importante es la hidrogenasa, encima productora de hidrógeno).

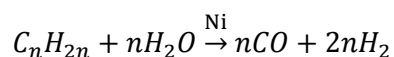
➤ Reformado con vapor de hidrocarburos o alcoholes

Se llama proceso de reformado con vapor a la reacción catalítica entre un hidrocarburo ligero o un alcohol y vapor de agua, a una temperatura más o menos alta para formar H_2 , CO y CO_2 . [2]

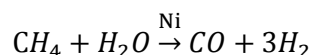
El equilibrio de reacción depende en gran medida de la temperatura y en menor medida de la presión. Cuanto mayor es la temperatura, mayor es la cantidad de CO en el producto. La reacción de reformado con vapor es siempre endotérmica, por lo que debe suministrarse energía para que se produzca. [8]

Las distintas materias primas que se pueden usar en el reformado con vapor son:

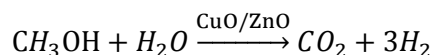
- **Gasolina, diesel y keroseno:** Estos compuestos vienen dados en general por la fórmula molecular $C_{2n}H_{2n}$. La reacción se produce a temperatura de $826,85\text{ }^\circ\text{C}$, presión de 3 atm, en exceso de vapor de agua (entre 3-5 veces más) y catalizada con níquel. Así se maximiza la producción de hidrógeno y se minimiza la formación de coque. [8]



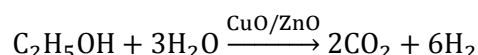
- **Metano:** Para la reacción de reformado con vapor de metano se usa un catalizador de níquel y se lleva a cabo a temperaturas entre $726,85 - 826,85\text{ }^\circ\text{C}$. La presión de operación es alta, entre 4 – 10 MPa, pues el aumento de esta incrementa significativamente la eficiencia de la reacción. Para evitar la formación de coque se alimenta vapor de agua en exceso (entre 3-5 veces más). [8]



- **Metanol:** Para la reacción de reformado con vapor de metanol se usa un catalizador de óxido de cobre y óxido de zinc, a temperaturas ente 226,85-326,85 °C y presiones entre 0,1-0,3 MPa. [8]



- **Etanol:** La reacción se produce a una temperatura de 1023 K, una presión de 3 KPa y requiere alimentación con una relación molar 4:1. [8]



2.3.3. Comparación de los distintos procesos de producción de hidrógeno

En la **Tabla 2.2** se puede ver una comparación entre los diferentes procesos de síntesis de hidrógeno respecto a su eficiencia, costes y emisiones de carbono.

Tabla 2.2: Comparativa entre diferentes procesos de producción de hidrógeno.

Método de producción	Eficiencia (%)	Coste de H ₂ (US \$/GJ)	Emisión de carbono	
Oxidación parcial	HC pesados	86	14	Elevada
	Carbón	50	17	Elevada
	Biomasa	65	-	Nula
Gasificación	-	11 – 16	Media	
Reformado de CH ₄ con vapor	90	9 - 11	Elevada	
Descomposición térmica	50	-	Nula	
Electrólisis	80	25	Nula	

Como podemos observar en la **Tabla 2.2**, la eficiencia de la oxidación parcial varía mucho dependiendo de la materia prima que se use. En el caso de los hidrocarburos pesados, la eficiencia es aceptable, mientras que con el carbón y la biomasa se obtienen peores resultados. La electrolisis del agua y la gasificación presentan un elevado consumo energético, que implican un alto coste, y además esta última produce grandes cantidades de monóxido de carbono. De la descomposición térmica cabe destacar que la eficiencia energética conseguida no es muy buena.

El reformado con vapor es el proceso que tiene la mayor eficiencia y menor coste. Presenta las siguientes ventajas:

- Posee una tecnología madura y desarrollada.
- Es el proceso que mayores conversiones alcanza químicamente.
- Los costes de inversión son menores que en el resto de los casos.
- Los costes energéticos son menores, ya que se trabaja a temperaturas menores que en los otros procesos de producción de hidrógeno.

El mayor inconveniente del reformado con vapor son las emisiones de carbono que se emiten a la atmósfera. Sin embargo, estas se pueden minimizar utilizando bio-alcoholes como alimentación. Estos bio-alcoholes se pueden obtener mediante fermentación de biomasa (caña de azúcar), reduciéndose así las emisiones de carbono a la atmósfera, ya que las plantas consumen el dióxido de carbono producido por el uso de los bio-alcoholes como combustible [12].

Los alcoholes poseen buenas cualidades como generadores de hidrógeno, ya que se descomponen fácilmente generando H_2 . Dentro de los alcoholes, el metanol presenta relaciones favorables de H/C, pero su alta toxicidad y su producción basada esencialmente en el reformado con vapor de combustibles fósiles no renovables, hacen que no sea una opción adecuada [11]. El etanol es una alternativa atractiva al metanol, ya que es fácil de almacenar, manipular y transportar, debido a su baja toxicidad y volatilidad.

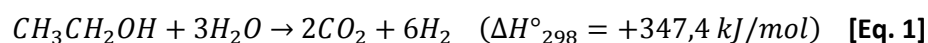
Por todo lo anteriormente expuesto se puede considerar que el reformado con vapor de etanol es una de las mejores alternativas como método de producción de hidrógeno.

2.4. Reformado con vapor de etanol

En este apartado hablaremos brevemente sobre la reacción de reformado de etanol con vapor, como sería el proceso industrial, las condiciones de reacción y los diferentes catalizadores que se están estudiando para usarse en dicha reacción.

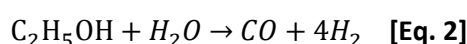
2.4.1. La reacción

En el proceso global de reformado con vapor de etanol reacciona una molécula de etanol con tres moléculas de agua para obtener dos moléculas de dióxido de carbono y seis de hidrógeno, según la reacción endotérmica [12]:

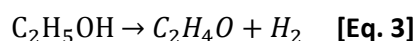


Este proceso puede darse a través de distintas vías de reacción en función de las condiciones de reacción y del catalizador utilizado, como se puede ver en la **Figura 2.4**. Las reacciones que pueden suceder son las siguientes [13]:

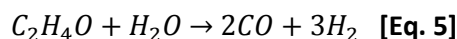
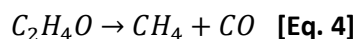
- Si hay un suministro suficiente de vapor, se puede dar la reacción directa de reformado con vapor de etanol **[Eq. 1]**.
- Si el suministro de vapor es insuficiente la reacción de reformado con vapor se producirá de forma incompleta **[Eq. 2]**.



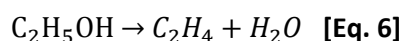
- La reacción de deshidrogenación de etanol **[Eq. 3]**:



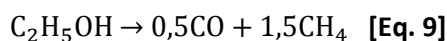
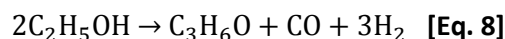
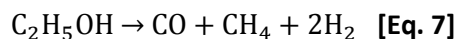
- El acetaldehído formado mediante esta reacción podría sufrir a su vez una reacción de descomposición **[Eq. 4]** o de reformado con vapor **[Eq. 5]**:



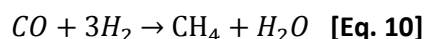
- La reacción de deshidratación de etanol **[Eq. 6]**:



- También se pueden producir distintas reacciones de descomposición de etanol:



- También se pueden producir reacciones de descomposición de productos:



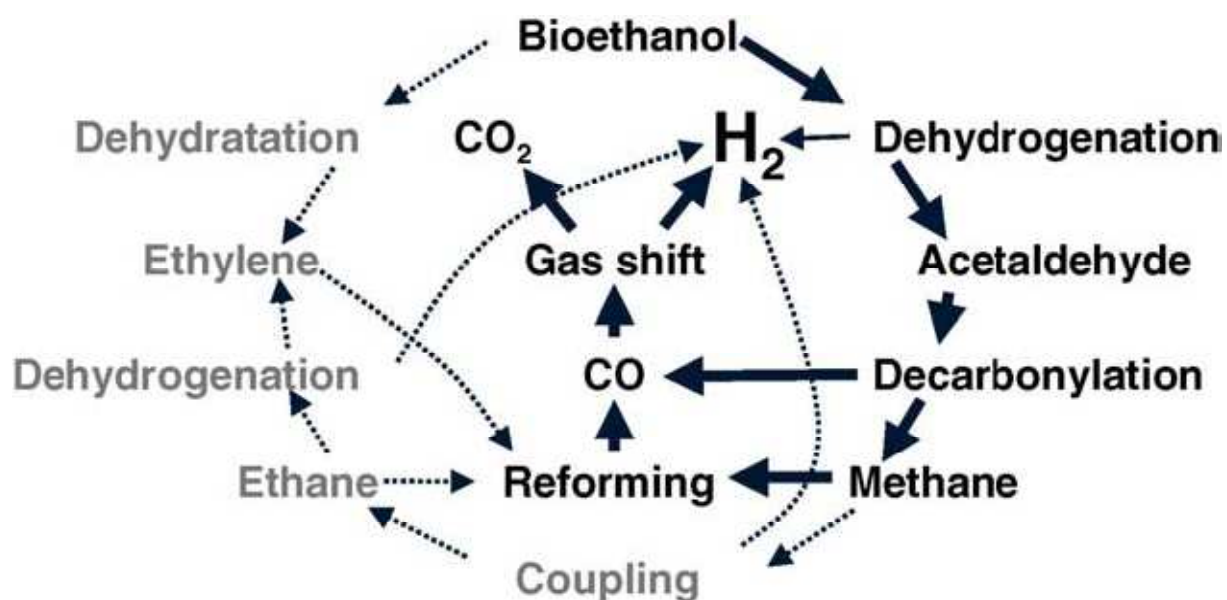
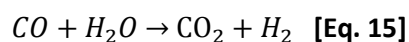
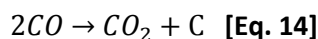
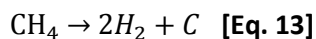
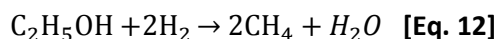
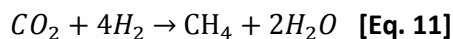


Figura 2.4: Mecanismo de reacción del reformado con vapor de etanol. [12]

2.4.2. El proceso industrial

El proceso de reformado con vapor se desarrolla en la industria en tres principales etapas: la reacción de reformado con vapor, reacción del gas de agua y purificación.

- Reacción de reformado con vapor de etanol:** El objetivo de esta etapa es producir H_2 . El etanol se rompe térmicamente para dar lugar a compuestos carbonosos de menor número de átomos de carbono, los cuales pueden reaccionar con el vapor sobre los catalizadores para producir una mezcla de hidrógeno y otros componentes

como CH_4 , CO , CO_2 , CH_3CHO , C_2H_4 o CH_3COCH_3 . Estos otros compuestos son indeseables ya que compiten por los átomos de hidrógeno. Por ello se debe obtener la formulación adecuada del catalizador para obtener la máxima conversión de etanol y la máxima selectividad a H_2 con la mínima producción de CO .

- **Reacción del gas de agua:** Con esta reacción se pretende maximizar la producción de H_2 y disminuir la cantidad de CO . Para ello se hace reaccionar el monóxido de carbono, el cual es el principal causante del envenenamiento del catalizador de las pilas de combustible, con vapor de agua, obteniéndose CO_2 y H_2 . Es una reacción reversible, se puede dar a baja temperatura ($200\text{ }^\circ\text{C}$), favoreciéndose la formación de H_2 y CO_2 a alta temperatura ($400\text{ }^\circ\text{C}$).
- **Purificación:** Con esta etapa se pretende conseguir H_2 de gran pureza, con una cantidad de CO lo suficientemente pequeña como para poder ser usado en pilas de combustible. Se puede realizar por diferentes métodos, como la metanación (donde se reduce la cantidad de CO hasta valores menores a 10 ppm), la adsorción por cambio de presión (PSA), la destilación criogénica o mediante reactores de membrana (con los que se obtiene hidrógeno de $99,9\%$ de pureza).

2.4.3. Condiciones de reacción

Las condiciones de operación, temperatura y relación molar agua/etanol, se fijan principalmente para maximizar el rendimiento en hidrógeno, minimizando la formación de monóxido de carbono, el cual representa un envenenamiento severo de los catalizadores de las pilas de combustibles.

La conversión del etanol es completa entre $300\text{ }^\circ\text{C}$ y $600\text{ }^\circ\text{C}$, mientras que la conversión del agua aumenta con la temperatura, siendo negativa a $300\text{ }^\circ\text{C}$. El acetaldehído solo es producto de reacción por debajo de los $300\text{ }^\circ\text{C}$. Entre 400 y $600\text{ }^\circ\text{C}$ el único subproducto de la reacción es el metano. La selectividad tanto al H_2 , como al CO_2 aumenta con la temperatura, mientras que la selectividad al CH_4 decrece. La selectividad hacia el CO_2 es casi insignificante a $300\text{ }^\circ\text{C}$, crece hasta los $500\text{ }^\circ\text{C}$ y disminuye a $600\text{ }^\circ\text{C}$. A la vista de estos datos, la mejor selectividad hacia el hidrógeno se obtiene a $600\text{ }^\circ\text{C}$. [11]

Al aumentar la relación agua/etanol en la alimentación aumenta la selectividad hacia el hidrógeno y también la conversión de etanol. Al disminuir esta relación, se produce un ligero

aumento de la selectividad hacia el metano y mayor formación de coque, mientras que la selectividad hacia el hidrógeno disminuye ligeramente. Sin embargo, si se aumenta demasiado la relación agua/etanol se produce una disminución de la estabilidad del catalizador. Por ello la relación agua/etanol óptima se fija 3,7, en un valor ligeramente por encima del estequiométrico. [11]

2.4.4. Catalizadores

La elección del catalizador tiene un papel vital en el proceso de reformado. Un buen catalizador debe ser eficiente, activo en un amplio rango de temperaturas, con alta selectividad hacia el hidrógeno, baja selectividad hacia productos indeseables de la reacción de reformado y resistente. Además, en función del catalizador seleccionado, la reacción seguirá diferentes caminos del esquema de reacción.

2.4.4.1. Fase activa

La fase activa maximiza la selectividad hacia el hidrógeno y minimiza o inhibe la formación de coque. Se pueden agrupar en dos tipos: catalizadores basados en metales nobles y en metales de transición.

➤ Catálisis con metales nobles

Comparado con otros metales nobles como platino, paladio o rutenio, el rodio es el que presenta mayor actividad y selectividad hacia el hidrógeno. El rodio favorece la ruptura de los enlaces C-C, sin embargo no es muy activo en la reacción del gas de agua (shift conversion), la cual es importante para disminuir la cantidad de monóxido de carbono y aumentar el rendimiento en hidrógeno. Otro de los problemas del uso de rodio como catalizador es su alto coste.

El platino promueve la reacción del gas de agua, pero su actividad para la rotura de los enlaces C-C es limitada.

La producción de hidrógeno, mediante reformado con vapor de etanol, con catalizadores basados en rutenio es comparable a la de rodio cuando la carga en rutenio es alta. El rutenio promueve la deshidratación de etanol para formar etileno, lo que también conduce a la formación de coque a través de la polimerización. [13]

➤ Catálisis con metales de transición

Los catalizadores de cobalto han sido postulados como una buena alternativa ya que la actividad catalítica que ofrecen, fundamentada en las propiedades electrónicas del enlace metálico, es elevada. Presentan una elevada selectividad hacia el hidrógeno y la composición de los productos depende del método de preparación y del uso del precursor soportado. Su principal inconveniente radica en su pronta desactivación, causada por la oxidación superficial del cobalto y por la sinterización del mismo. [15, 16]

El níquel es, con diferencia, la mejor opción para producir hidrógeno mediante reformado con vapor de etanol. Tiene una alta actividad para la ruptura de enlaces C-C y O-H, promueve la hidrogenación, facilitando a los átomos de hidrógeno la formación de la molécula H_2 , y además, tiene un bajo coste. [13]

2.4.4.2. Soporte

Tan importante es la capacidad catalítica del metal, como su distribución y nivel de segregación dentro del soporte para obtener buenas conversiones y selectividades. Los soportes deben presentar buena resistencia de los centros activos a las interacciones térmicas (sinterización) y mantener una buena dispersión metálica ante los tratamientos térmicos. Además pueden desempeñar cierta función catalítica, favoreciendo según su naturaleza unas reacciones u otras.

Gran cantidad de publicaciones han estudiado la catálisis de la reacción de reformado con vapor de etanol usando como soportes distintos óxidos metálicos, como Al_2O_3 , ZnO , La_2O_3 , MgO , CeO_2 , ZrO_2 o SiO_2 .

Generalmente, se sabe que los soportes ácidos como el Al_2O_3 favorecen la reacción de deshidratación de etanol, formando etileno y agua, seguida de la polimerización del etileno, lo que produce coque. Esto afecta a la estabilidad de la reacción, puesto que la formación de coque promueve la desactivación del catalizador. Por otro lado, los soportes básicos como el MgO favorecen la deshidrogenación de etanol a acetaldehído y las reacciones de condensación. La presencia de estos productos indeseables disminuye la selectividad hacia el hidrógeno. [14]

El CeO_2 posee muy buenas propiedades redox, favoreciendo la movilidad y la capacidad de almacenamiento del oxígeno. Así, puede actuar como fuente o sumidero local de oxígeno, el cual participa en las reacciones que tienen lugar en la superficie. También se sabe que el CeO_2 favorece la reducibilidad y mejora la dispersión de la fase activa en la superficie del soporte [14]. El ZrO_2 exhibe

una buena estabilidad térmica, conductividad eléctrica y vacantes de oxígeno, lo que facilita la oxidación de hidrocarburos [22]. El principal inconveniente de los soportes anteriores, CeO_2 y ZrO_2 , es su baja superficie específica. [14]

La sílice (SiO_2), por su parte, es uno de los materiales más empleados como soporte, puesto que presenta una elevada resistencia térmica y una alta superficie específica (entre $200\text{-}800\text{ m}^2/\text{g}$). Por ello es el soporte más adecuado para reacciones a elevada temperatura [17]. Además, la sílice es uno de los compuestos químicos más comunes en la naturaleza. Se presenta en ella en tres formas polimórficas, de las cuales la más común es el cuarzo, siendo precisamente del cuarzo fundido de la que resulta la sílice pura amorfa que se usa como soporte.

En estudios previos realizados en la Universidad Rey Juan Carlos se ha visto que, para la reacción de reformado con vapor de etanol, los catalizadores de Ni soportados sobre SiO_2 presentan un alta actividad, estabilidad térmica, rendimiento y selectividad hacia el hidrógeno. Sin embargo, aunque la sílice exhibe una elevada superficie específica, cuando se expone a elevadas temperaturas en presencia de vapor se producen agregados que hacen disminuir dicha superficie, lo que conlleva probablemente a la sinterización del metal activo, pérdida de actividad y promueve la formación de coque.

Por ello, y teniendo en cuenta las buenas propiedades catalíticas, comentadas anteriormente, que se les confieren al cerio y al zirconio, en el presente proyecto se estudiará la catálisis de la reacción de reformado con vapor de etanol para producir hidrógeno, usando para ello catalizadores de níquel soportados sobre sílice dopada con diferentes cantidades de cerio y/o zirconio.



3. OBJETIVOS



3. OBJETIVOS

El objetivo principal del presente proyecto será obtener un catalizador níquel soportado sobre sílice y dopado con cerio y zirconio con la configuración más adecuada para conferirle buenas propiedades fisicoquímicas y estructurales, que le permitan conducir la reacción de reformado con vapor de etanol a la mayor selectividad posible hacia el hidrógeno y la mejor distribución de productos, minimizando la presencia de CO y la producción de coque.

Para alcanzar este objetivo principal, se marcarán los siguientes objetivos:

- Preparación del soporte de sílice dopado con diferentes cantidades de Ce y Zr para su posterior impregnación con níquel.
- Realizar ensayos catalíticos en la reacción de reformado de etanol con vapor de agua, utilizando los catalizadores preparados previamente.
- Caracterización de los catalizadores preparados mediante las técnicas de: adsorción/desorción con N₂ a 77 K, difracción de rayos X (DRX), espectroscopia de emisión atómica con fuente de plasma de acoplamiento inductivo (ICP-AES), reducción térmica programada con hidrógeno (TPR), desorción térmica programada de amoníaco (TPD), termogravimetría (TG) y microscopía electrónica de transmisión (TEM).
- Análisis de los resultados de la reacción y su relación con las propiedades de los catalizadores.



4. METODOLOGÍA



4. METODOLOGÍA

La metodología experimental se dividió en tres partes: preparación de los catalizadores, caracterización de los mismos y ensayos catalíticos de reformado con vapor de etanol. A continuación se desarrollará cada etapa por separado y se comentarán brevemente los pasos seguidos en cada una de ellas.

4.1. Reactivos

- Agua desionizada.
- Nitrato de Cerio (III) hexahidratado, $\text{Ce}(\text{NO}_3)_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$, (99%); Aldrich.
- Nitrato de Zirconio (II) hidratado, $\text{Zr}(\text{NO}_3)_2 \cdot x\text{H}_2\text{O}$, (97%); Aldrich.
- Nitrato de Níquel (II) hexahidratado, $\text{Ni}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$, (97%); Sigma-Aldrich.
- Sílice sintética amorfa, SiO_2 , INEOS Silica.
- Etanol, $\text{C}_2\text{H}_5\text{OH}$, extra puro (99%); Scharlau.
- Helio (99,996%); Praxair.
- Hidrógeno (99,998%); Praxair.
- Nitrógeno (99,999%); Air Liquid.

4.2. Preparación de catalizadores

El soporte utilizado para todos los catalizadores es sílice comercial amorfa (SiO_2), como fase activa se ha utilizado níquel y como agentes dopantes distintas proporciones de cerio y zirconio. Los catalizadores preparados en el presente proyecto y su correspondiente tanto por ciento en peso de cada elemento metálico que se desea incorporar, se recogen en la **Tabla 4.1**.

Tabla 4.1: Relación de catalizadores preparados.

Catalizador	Soporte	Ce (% en peso)	Zr (% en peso)	Ni (% en peso)
Ni/Ce ₅ Zr ₅ S	SiO ₂	5	5	7
Ni/Ce _{2,5} Zr _{7,5} S	SiO ₂	2,5	7,5	7
Ni/Ce _{7,5} Zr _{2,5} S	SiO ₂	7,5	2,5	7
Ni/Zr ₁₀ S	SiO ₂	0	10	7
Ni/Ce ₁₀ S	SiO ₂	10	0	7
Ni/S	SiO ₂	-	-	7

En primer lugar se llevó a cabo la incorporación de los agentes dopantes, para ello se utilizó la técnica de impregnación a humedad incipiente. Esta técnica consiste en añadir al soporte una cantidad de disolución de los precursores de los agentes dopantes igual al volumen de poro del soporte. Para ello necesitamos conocer el volumen de poro, que determinamos mediante la técnica de adsorción/desorción, y el peso del soporte. Como precursores de cerio y de zirconio se utilizaron nitrato de cerio hexahidratado ($\text{Ce}(\text{NO}_3)_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$) y nitrato de zirconio hidratado ($\text{ZrO}(\text{NO}_3)_2 \cdot x\text{H}_2\text{O}$) respectivamente.

Antes de la impregnación se desgasificó el soporte durante 30 minutos en un rotavapor a vacío. A continuación se añadió sobre el soporte la disolución de los agentes dopantes gota a gota con una micropipeta de 5000 μl , procurando una distribución uniforme. El sólido impregnado se mantuvo en el rotavapor a vacío durante 3.5 horas, 150 r.p.m. y temperatura ambiente con el fin de conseguir que la disolución penetre en todo el volumen de poro del soporte, con una distribución de los agentes dopantes lo más homogénea posible.

En segundo lugar se calcinaron los catalizadores impregnados con nitrato de cerio hexahidratado ($\text{Ce}(\text{NO}_3)_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$) y nitrato de zirconio hidratado ($\text{ZrO}(\text{NO}_3)_2 \cdot x\text{H}_2\text{O}$) para así eliminar los aniones nitrato y obtener los metales en forma de óxidos (CeO_2 y ZrO_2). La temperatura de calcinación se determinó mediante un análisis termogravimétrico previo (**Figura 4.1**). La calcinación se realizó en una mufla con una velocidad de calefacción de 1,8 $^{\circ}\text{C}/\text{min}$ hasta una temperatura de 500 $^{\circ}\text{C}$ y se mantuvo a dicha temperatura durante 5 horas.

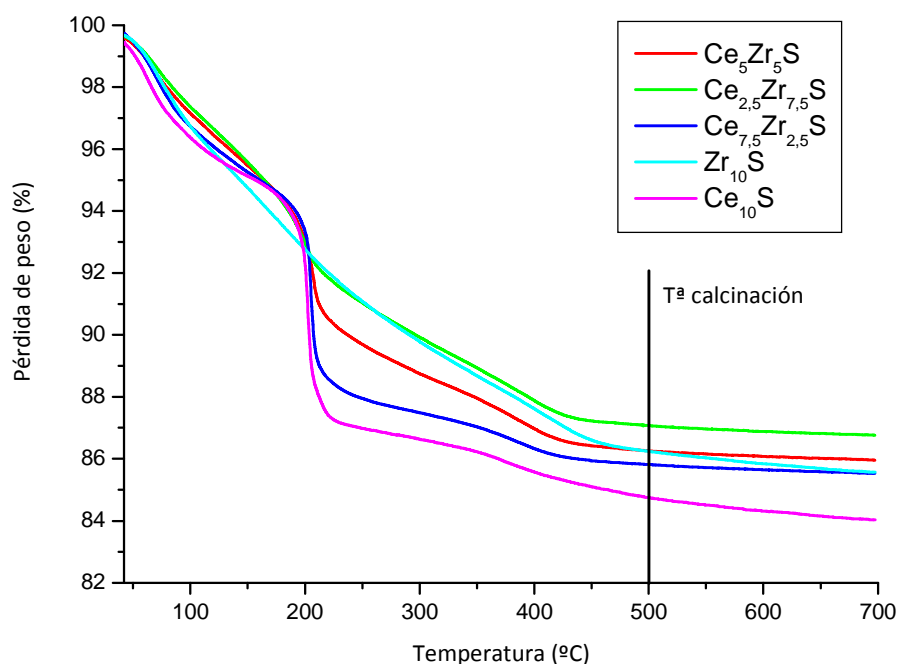


Figura 4.1: Análisis termogravimétrico de los soportes de sílice impregnados con cerio y/o zirconio.

En tercer lugar, se llevo a cabo la incorporación de la fase activa, el níquel, sobre la sílice dopada con los metales cerio y zirconio. Dicha incorporación se realizó también mediante la técnica de impregnación a humedad incipiente. Para ello debíamos conocer el nuevo volumen de poro de la sílice dopada con cerio y zirconio, y el peso del soporte. Como precursor de níquel se utilizó nitrato de níquel hexahidratado ($\text{Ni}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$).

El procedimiento seguido para la impregnación del níquel es el mismo que en el caso del cerio y el zirconio: se añadió sobre el catalizador la disolución gota a gota con una micropipeta de $5000\mu\text{l}$, el sólido impregnado se mantuvo en el rotavapor a vacío durante 3.5 horas, a 150 r.p.m. y temperatura ambiente.

En cuarto y último lugar, para obtener el níquel en forma de óxido (NiO) se calcinaron de nuevo los catalizadores impregnados. La temperatura de calcinación se determinó mediante un análisis termogravimétrico previo (**Figura 4.2**). La calcinación se realizó en una mufla con una velocidad de calefacción de $1,8\text{ }^\circ\text{C}/\text{min}$ hasta una temperatura de $500\text{ }^\circ\text{C}$ y se mantuvo a dicha temperatura durante 5 horas.

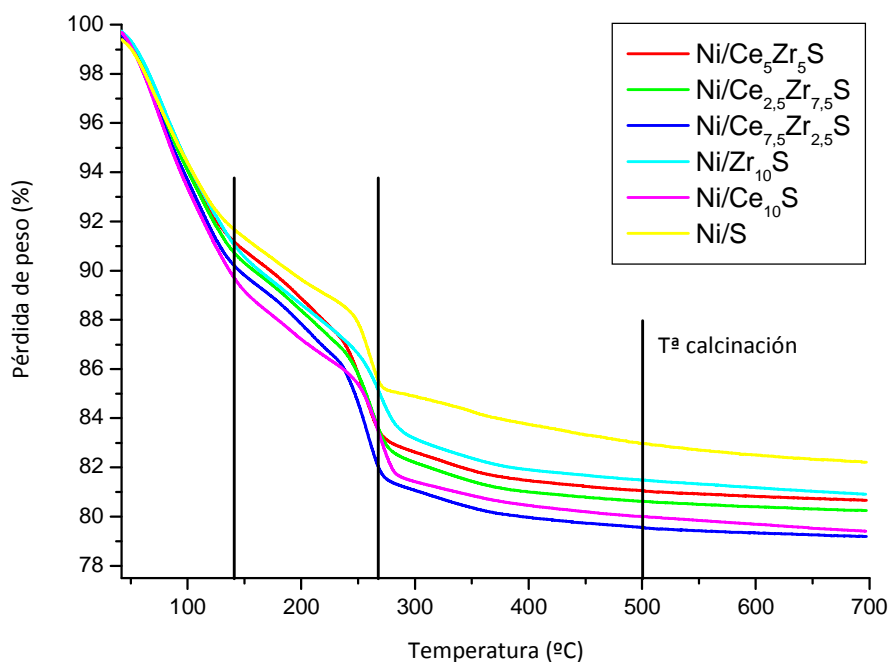


Figura 4.2: Análisis termogravimétrico de los catalizadores de níquel soportados sobre sílice dopada con cerio y/o zirconio.

4.3. Caracterización

➤ Adsorción/desorción con N_2 a 77K. Análisis textural

Este análisis de caracterización permite determinar propiedades texturales de sólidos porosos como la superficie específica, el volumen de poro y la distribución de tamaño de poro.

El método consiste en realizar una fisorción de N_2 gaseoso sobre el catalizador. Para ello, se adicionan cantidades variables de gas sobre el material poroso, variando la presión parcial y se mide la cantidad de gas adsorbido sobre el sólido por equilibrio entre las moléculas del gas y las de la superficie del sólido. Este ensayo se realiza a temperatura constante, obteniendo así la isoterma de adsorción. A continuación, se disminuye la presión parcial para producir así la desorción del gas, obteniéndose también la isoterma de desorción.

Posteriormente, con los resultados del análisis BET (Brunauer – Emmett - Teller) se determina la superficie específica (m^2/g). La distribución de tamaños de poro (Å) y el volumen de los poros (cm^3/g) se obtienen mediante la aplicación del modelo BJH (Barret - Joyner - Habenda).

El análisis se llevo a cabo en un equipo Quantachrome NOVA 4000.

➤ Difracción de Rayos X (DRX)

Esta técnica se utiliza con el fin de determinar el ordenamiento cristalino de los óxidos metálicos y metales, en la estructura porosa de los materiales preparados, así como la identificación de fases metálicas y determinación de tamaños de cristal.

Se fundamenta en la ley de Bragg, la cual relaciona las distancias interatómicas con la longitud de onda de la radiación incidente y con el ángulo de incidencia. Este método proporciona un espectro de difracción que refleja las características del catalizador en función de la intensidad, forma y anchura de las señales.

El tamaño de los cristales se puede calcular por la relación que existe entre el ensanchamiento de los picos y el tamaño de los cristales de la muestra a analizar, y que viene dada por la ecuación de Scherrer.

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

➤ Espectroscopia de emisión atómica con fuentes de plasma de acoplamiento inductivo (ICP-AES)

Esta técnica se usa para determinar los contenidos metálicos en las muestras. Se basa en la excitación de los átomos mediante un plasma de argón, que al excitarse, emiten una radiación característica a diferentes longitudes de onda, produciendo un espectro de longitud de onda.

La intensidad de la emisión es proporcional a la concentración de analito, por lo que mediante un espectrómetro se detectan las emisiones, y por comparación con rectas de calibrado se determina la composición de la muestra.

Previamente al análisis, las muestras sólidas fueron sometidas a un tratamiento de digestión ácida con ácido sulfúrico y fluorhídrico para conseguir la disolución de los metales.

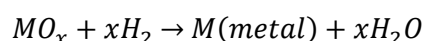
El análisis se realizó en un equipo Varian VISTA-PRO AX CCD-Simultaneous ICP-AES.

➤ Reducción térmica programada (TPR)

Esta técnica da una idea de la interacción soporte-fase activa, cantidad de especies reducibles y el nivel de dispersión de la fase activa.

Se basa en el cambio químico que experimenta un sistema redox cuando se expone a un ambiente reductor. Se procede poniendo la muestra en atmósfera reductora mientras se aumenta la temperatura del tratamiento gradualmente.

El número de especies que quedan en la muestra con capacidad de ser reducidas disminuye con el tiempo dando una curva característica de consumo de H_2 en función del tiempo, bajo la siguiente reacción:



Para la reducción a temperatura programada se empleó como gas reductor una corriente de H_2 al 10% en Argón con un caudal de 35 ml/min. Las muestras se calentaron desde 80 °C hasta 980 °C con una velocidad de calefacción programada de 5 °/min. Antes de alcanzar el detector, para eliminar el agua formada y poder realizar el seguimiento de la cantidad de H_2 consumido en cada momento, el gas efluente se hace pasar a través de una trampa fría, consistente en una mezcla frigorífica de isopropanol y nitrógeno líquido a una temperatura de -80 °C.

➤ Termogravimetría (TG)

El análisis termogravimétrico se utilizó tanto como procedimiento de medida de la cantidad de coque formado tras los ensayos catalíticos de reformado con vapor de etanol, como para seleccionar la temperatura de calcinación de diversos materiales por estudio de la estabilidad térmica de los precursores correspondientes. (**Figuras 4.1 y 4.2**)

El fundamento de la técnica consiste en someter una muestra, de peso conocido, a un calentamiento en una atmósfera y con una rampa de calefacción controladas, registrando la evolución del peso con la temperatura. Las pérdidas de peso obtenidas y las temperaturas correspondientes a los distintos máximos presentes en la curva diferencial (DTG) permiten conocer las diferentes etapas que se producen a lo largo de la descomposición térmica, así como las cantidades eliminadas en cada una de ellas.

El programa de calentamiento utilizado fue de 5 °C/min hasta 700 °C en corriente de aire con un caudal de 100 Nml/min. Las medidas se han llevado a cabo en una termobalanza TA INSTRUMENTS SDT 2960.

➤ Desorción térmica programada de amoníaco (TPD)

Esta técnica se usa con el objetivo de determinar la acidez y la distribución de la fuerza ácida de los diferentes catalizadores.

El fundamento de esta técnica consiste en saturar el material con amoníaco, el cual se adsorbe en los centros ácidos accesibles del mismo. A continuación se somete dicho material a una velocidad de calefacción controlada, que provoca la desorción del amoníaco. Que esta desorción de amoníaco se produzca a mayor o menor temperatura es función de la fuerza ácida de los centros ácidos presentes en el sólido.

La cantidad total de centros ácidos existentes en el catalizador se calcula a partir del área situada bajo la curva de desorción mediante la aplicación de un factor de respuesta obtenido en una calibración previa.

Este análisis se llevo a cabo en el equipo Micrometrics modelo AUTOCHEM 2920.

➤ Microscopía electrónica de transmisión (TEM)

Este sistema de caracterización consiste en dirigir un haz de electrones hacia la muestra que se quiere analizar, los electrones interaccionan con la misma y parte se dispersan, otros son absorbidos y el resto atraviesa la muestra formando una imagen aumentada de la muestra.

Antes de comenzar el análisis se debe acondicionar la muestra, para ello esta ha de disponerse en capas finas con un tamaño inferior a 2.000 Å, aunque se puede colocar una placa fotográfica o una pantalla fluorescente detrás del objeto para registrar la imagen aumentada.

El análisis se realizo en un Microscopio Electrónico de Transmisión de 200 kV de la casa Philips modelo TECNAI 20 con resolución de 0,27 mm, capaz de aumentar un objeto hasta un millón de veces.

4.4. Ensayos catalíticos

En este apartado se hará en primer lugar una breve descripción de la instalación experimental utilizada, para después contar más detalladamente el procedimiento mediante el cual se llevaron a cabo los ensayos catalíticos de reformado con vapor de etanol.

4.4.1. Instalación Experimental

La instalación experimental de los ensayos de reacción de reformado con vapor de etanol está formada principalmente por tres secciones: sección de impulsión de reactivos, sección de reacción y sección de análisis de productos. El esquema general de la instalación se puede ver en la **Figura 4.3**.

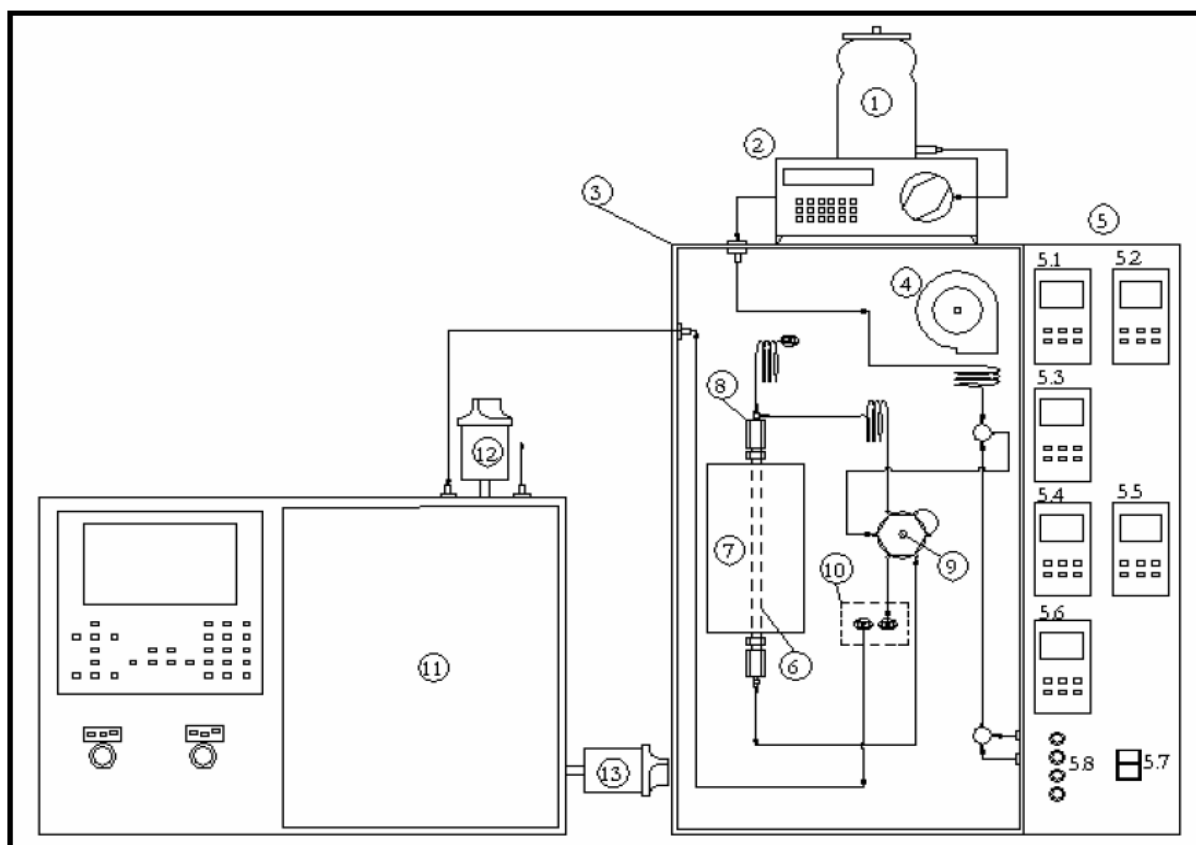


Figura 4.3: Esquema de la instalación experimental.

La sección de impulsión de reactivos está formada por un recipiente dispensador (1) en el que se introduce la mezcla líquida alimento agua/etanol. A continuación el alimento pasa a una bomba peristáltica (2) modelo GILSON HPLC de alta presión (0.01-5 ml/min, 400bar), la cual impulsa la mezcla hacia la sección de reacción.

La sección de reacción consta de una unidad MICROACTIVITY-PRO, que es un reactor automatizado y computerizado para pruebas de microactividad catalítica. Dicha sección se encuentra en el interior de una caja de acero inoxidable 316, equipada con un convector de aire caliente que puede soportar temperaturas de 180 ± 1 °C. Este convector proporciona el calor suficiente como para precalentar los reactivos y evitar la condensación de los productos menos volátiles. En el

interior de la caja se encuentra también el reactor tubular Autoclave Engineers (6), hecho de acero inoxidable 316 y cuyas dimensiones son: $\varnothing_{\text{int}} = 9,2 \text{ mm}$ y $L = 300 \text{ mm}$. Dicho reactor se encuentra en el interior de un horno eléctrico (7) que puede alcanzar una temperatura máxima de $700 \pm 2 \text{ }^\circ\text{C}$. Para medir esta temperatura en el interior del reactor se usa un termopar (8) de acero inoxidable 316 y $\varnothing = 1,5 \text{ mm}$, que se introduce directamente en el interior del lecho catalítico ajustándose al cabezal del propio reactor.

En el frontal de la caja en la que se encuentra el reactor tenemos el panel de control (5), el cual marca los parámetros que se pueden manipular, tanto manualmente como con ayuda del soporte informático Adkir, cuya interfaz se muestra en la **Figura 4.4**.

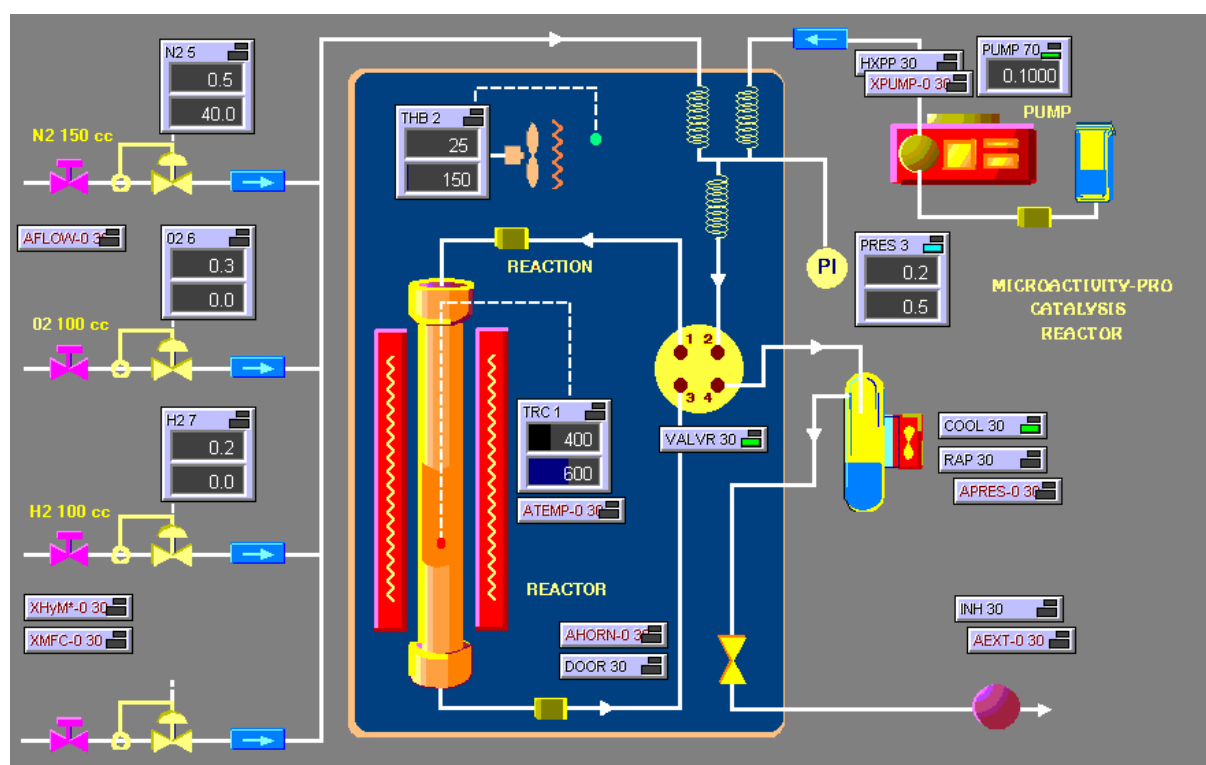


Figura 4.4. Interfaz de control de la unidad MICROACTIVITY-PRO mediante el software Adkir.

En la **Tabla 4.2** se muestran todos los parámetros a controlar en la unidad MICROACTIVITY-PRO y su ubicación tanto en el panel de control como en la interfaz del software Adkir.

Tabla 4.2: Parámetros a controlar en la unidad MICROACTIVITY-PRO.

Parámetro a controlar	Unidades	Ubicación Figura 4.3	Ubicación Figura 4.4
Temperatura en el interior del reactor	°C	5.1	TRC 1
Temperatura de la cámara	°C	5.2	THB 2
Presión en el interior de la cámara	Bares	5.3	PRES 3
Caudal de N ₂	ml/min	5.4	N2 5
Caudal de H ₂	ml/min	5.6	H2 7

En el panel de control también aparecen el interruptor de alimentación del reactor (5.7), y cuatro interruptores (5.8) para el control de ciertos dispositivos del equipo.

La corriente alimento proveniente de la sección de impulsión se calienta antes de entrar al reactor mediante un precalentador de disposición en espiral y se mezcla en el mezclador de alimentación con los gases provenientes de los manorreductores de la instalación del laboratorio, los cuales han sido también previamente mezclados y calentados por otro precalentador dispuesto en espiral. El caudal de estos gases se regula mediante controladores de flujo másico (Hi-Tech Bronkhorst).

La alimentación, precalentada y mezclada, pasa a la válvula de seis vías VICI (9) (280 °C, 100 bar), en la posición 2. La posición 1 conecta con la entrada del reactor, la posición 3 la salida de éste y la posición 4 la salida del sistema. Las posiciones 5 y 6 están conectadas entre sí cerrando el lazo. Así, se permite la entrada al reactor o la disposición en by-pass, así como pretratamiento a presión atmosférica. Una vez producida la reacción y pasando por la válvula de seis vías, los productos del reactor pasan a través de un separador Peltier (10), que opera a 4 °C, condensando los productos menos volátiles.

Los efluentes gaseosos procedentes de la unidad de reacción son analizados en línea por el cromatógrafo de gases Varian CP-3380 (11), mientras que los efluentes líquidos se recogen en viales para su posterior análisis en este cromatógrafo.

El cromatógrafo de la sección de análisis de productos está controlado mediante el soporte informático Varian Star chromatography Workstation V.5.31. En él se inyectan las muestras mediante una válvula de muestreo (12) a 200 °C con un “loop” de 250 µl de capacidad y utilizando helio como gas portador.

Los gases se separan a una temperatura entre 60 y 200 °C siguiendo el siguiente procedimiento: primero se mantiene la temperatura a 60°C durante 8 min 30 s, después se calientan a una velocidad de 4 °C/min hasta los 80° C y a continuación se sigue con el calentamiento a una velocidad de 20 °C/min hasta alcanzar la temperatura de 200 °C, la cual se mantiene durante 18 min 30 s. Los gases se separan en primer lugar en una columna empaquetada HayeSep Q (de acero inoxidable, 6 m × 1/8" × 2,00 mm, T_{MÁX}=275 °C) y pasan en segundo lugar a una columna empaquetada Molecular Sieve 13X (de acero inoxidable, 1 m × 1/8" × 2,00 mm, T_{MÁX} = 400 °C), la cual completa la separación entre N₂ y CO. Entre ambas columnas se sitúa una válvula de seis vías que permite su disposición en serie o mantener la segunda columna en by-pass. Dicha acción está controlada por una nueva válvula (13). Para la detección de los gases se utiliza un detector de conductividad térmica (TCD) a una temperatura de 150 °C.

4.4.2. Procedimiento experimental

Todas las reacciones catalíticas se llevaron a cabo siguiendo el mismo procedimiento y empleando el equipo MICROACTIVITY-PRO descrito en el apartado 4.4.1. Los parámetros usados para estas reacciones se fijaron a partir de proyectos similares realizados en la Universidad Rey Juan Carlos y de estudios bibliográficos previos, con el fin de obtener resultados comparables. Estos parámetros son los siguientes:

- Tiempo de reacción 8 horas y toma de muestras cada hora.
- Condiciones de activación: 30 ml H₂/min, 4,5 horas, 550 °C (2 °C/min).
- Condiciones de reacción: temperatura 600 °C, presión atmosférica, masa de catalizador 315 mg, relación molar agua/etanol 3,7, caudal de alimento 0,075 ml/min y velocidad espacial 12,7 min⁻¹.

En primer lugar, se introducen en el reactor 440 mg de lana de vidrio, que hace de soporte del catalizador, el cual se introduce a continuación la cantidad precisa de 315 mg. Después se procede a la activación del catalizador. Para ello se pasa un corriente de 30 ml/min de H₂ durante 4,5 horas a 550 °C, con una velocidad de calefacción de 2 °C/min.

Transcurrido ese tiempo se cierra la corriente de H₂, dando paso a una corriente de N₂ para inertizar el medio de reacción y eliminar los restos de H₂ que pudieran falsear los resultados de la reacción. A su vez, este tiempo se aprovecha para alcanzar la temperatura de reacción (600 °C) y cargar en el recipiente dispensador la mezcla alimento agua/etanol con una relación molar constante de 3,7.

Una vez finalizado el proceso de activación del catalizador, se procede a comenzar el proceso de reacción. Esto consiste en la instalación del tubo conector de la alimentación al reactor y al cromatógrafo; para después introducir un caudal contante de 0,075 ml/min de mezcla alimento (agua/etanol) y 30 ml/min de N₂ como gas portador.

Ya activada la reacción, se inyectan muestras de 250 µl de efluente gaseoso al cromatógrafo mediante la válvula de muestreo y se recogen los efluentes líquidos del Peltier, ambos cada 60 minutos. A la salida del cromatógrafo se encuentra conectado un caudalímetro de burbuja con el cual se mide el caudal de gas a lo largo del tiempo de reacción. Las muestras líquidas se pesan y posteriormente se analizan inyectándolas en el cromatógrafo mediante una microjeringa de líquidos. El tiempo total de reacción es de 8 horas y se recogen muestras cada hora.

Acabado el tiempo de reacción se dejan enfriar los equipos. En el caso del reactor se cierra el flujo de líquido y se desconecta el aporte de calor, manteniendo el caudal de gas portador para ayudar a la refrigeración. Una vez enfriados, se apaga el cromatógrafo y el reactor, del cual se retira el catalizador gastado para su posterior caracterización y se limpia el interior del mismo quedando listo para una nueva reacción.

4.4.3. Parámetros de reacción

Los resultados catalíticos se van a expresar a través de una serie de parámetros de reacción en los cuales se basará la discusión de estos ensayos. A continuación, se define cada uno de los parámetros, indicándose las ecuaciones usadas para su cálculo:

- Los valores de **conversión de reactivos**, expresados en porcentaje molar, se calcularon con la siguiente ecuación:

$$X_{\text{reactivo}} = \frac{F_{i \text{ entrada}} - F_{i \text{ salida}}}{F_{i \text{ entrada}}} \cdot 100$$

Donde F_i representa el caudal molar de la especie i.

- Los valores de las **selectividades hacia los diferentes productos**, a excepción de la selectividad a hidrógeno, expresados en porcentaje molar, se calcularon con la siguiente expresión:

$$S_{\text{producto}} = \frac{F_{\text{producto}} \cdot \frac{n}{2}}{F_{\text{EtOH entrada}} - F_{\text{EtOH salida}}} \cdot 100$$

Donde n es el número de átomos de carbono en la molécula de producto.

Para el cálculo de la selectividad hacia hidrógeno (S_{H_2}), puesto que este puede proceder tanto del etanol como del agua, se utilizó la ecuación que se muestra a continuación:

$$S_{H_2} = \frac{F_{H_2 \text{ producido}}}{3 \cdot (F_{EtOH \text{ entrada}} - F_{EtOH \text{ salida}}) + (F_{H_2O \text{ entrada}} - F_{H_2O \text{ salida}})} \cdot 100$$



5. RESULTADOS Y DISCUSIÓN



5. RESULTADOS Y DISCUSIÓN

En este apartado se exponen los resultados obtenidos en la presente investigación, tanto sobre la caracterización de materiales, como de las reacciones catalíticas llevadas a cabo.

5.1. Caracterización de materiales

A continuación se muestran los resultados de la caracterización de los distintos catalizadores preparados, realizada con el fin de conocer mejor la estructura, las propiedades fisicoquímicas, y los cambios producidos durante las diferentes fases de la preparación de los catalizadores.

En primer lugar se llevo a cabo la caracterización de los soportes, con lo que se pretende conocer mejor la estructura y las propiedades fisicoquímicas tanto de la sílice (SiO_2), como de los materiales silíceos impregnados con las cantidades correspondientes de cerio y/o zirconio en cada caso. Para ello se realizó un análisis textural de los soportes mediante *absorción/desorción con N_2 a 77k*, cuyos resultados de superficie BET y volumen de poro de los distintos soportes se muestran en la **Tabla 5.1**.

Tabla 5.1: Propiedades texturales de los soportes.

Soportes	S_{BET} (m^2/g)	V_p (cm^3/g)
$\text{Ce}_5\text{Zr}_5\text{S}$	259	1,77
$\text{Ce}_{2,5}\text{Zr}_{7,5}\text{S}$	266	1,42
$\text{Ce}_{7,5}\text{Zr}_{2,5}\text{S}$	257	1,60
Zr_{10}S	267	1,50
Ce_{10}S	207	1,30
S	270	1,53

Como se puede observar, todos los soportes presentan una superficie específica y volumen de poro relativamente altos. La incorporación de cerio y zirconio hace disminuir ligeramente la superficie específica de los soportes en comparación con la sílice.

El volumen de poro aumenta al añadir simultáneamente cerio y zirconio, mientras que disminuye cuando se adicionan por separado, cerio o zirconio. Es probable que la formación de estos poros grandes se relacione con la formación de una solución sólida debida a la incorporación de iones Ce^{4+} que se asocian al zirconio, dando como resultado la expansión de la red y la modificación de los poros. [18]

En segundo lugar, se procedió a la caracterización de los catalizadores preparados para conocer en profundidad su estructura y propiedades fisicoquímicas. Dichas propiedades se muestran en la **Tabla 5.2**.

Tabla 5.2: Propiedades fisicoquímicas de los catalizadores preparados.

Catalizador	Ni (% peso)	Ce (% peso)	Zr (% peso)	S _{BET} (m ² /g)	V _p (cm ³ /g)	Acidez (meq NH ₃ /g)
Ni/Ce ₅ Zr ₅ S	6,4	4,2	4,5	242	1,24	0,077
Ni/Ce _{2,5} Zr _{7,5} S	6,0	2,4	6,6	238	1,21	0,088
Ni/Ce _{7,5} Zr _{2,5} S	6,2	6,0	2,3	243	1,28	0,062
Ni/Zr ₁₀ S	5,9	0	8,8	213	1,20	0,133
Ni/Ce ₁₀ S	5,8	8,0	0	247	1,16	0,055
Ni/S	5,9	0	0	261	1,28	-

Para determinar si los catalizadores presentan la cantidad de níquel, cerio y zirconio pretendida en cada caso, se determinó su composición mediante la técnica ICP-AES, pudiéndose comprobar en la **Tabla 5.2** que las cantidades impregnadas se aproximan bien a los valores teóricos deseados.

El estudio de las propiedades texturales de los catalizadores, al igual que para los soportes, se realizó mediante absorción/desorción con N₂ a 77k, mostrándose en la **Tabla 5.2** los resultados de superficie BET y volumen de poro. Todos los catalizadores presentan una elevada área superficial en comparación con los valores bibliográficos de catalizadores de níquel soportados sobre CeO₂ y ZrO₂ [23], debido al uso de la sílice como soporte, ya que esta presenta una elevada área superficial. Si comparamos las propiedades texturales de los soportes y los catalizadores (**Tabla 5.1** y la **Tabla 5.2** respectivamente), vemos como al añadir níquel, tanto la superficie específica como el volumen de poro de los catalizadores disminuye de forma general. Este comportamiento es completamente lógico, puesto que el níquel pasa a ocupar un lugar en el interior de los poros.

Mediante la realización de la técnica de desorción térmica programada de amoníaco (TPD), se estudió la acidez de los catalizadores preparados. Las gráficas de desorción de amoníaco con la temperatura de los distintos catalizadores pueden verse en la **Figura 5.1**.

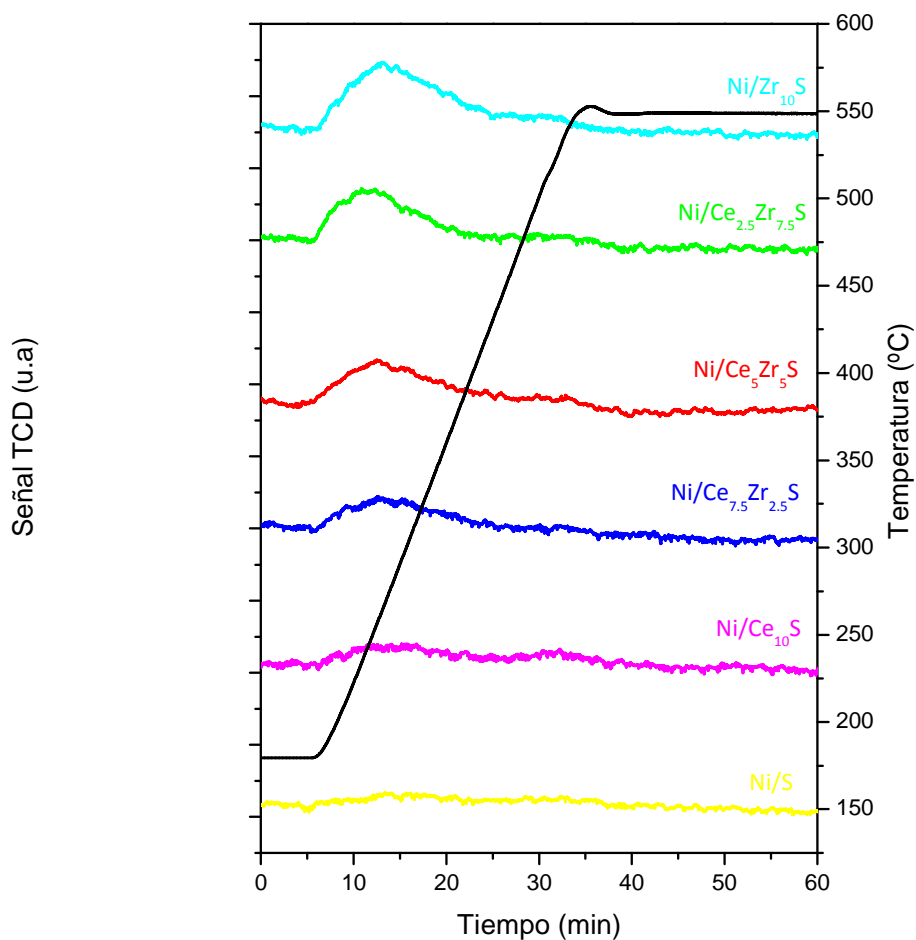


Figura 5.1: Desorción térmica programada de amoníaco.

En todos los catalizadores, a excepción del Ni/S, se observa una zona de desorción a baja temperatura, que se asigna a centros ácidos de baja fortaleza.

El área bajo esta curva se puede relacionar con la acidez, la cual se muestra en la **Tabla 5.2**. Si nos fijamos, vemos como tanto el área bajo la curva, como la acidez, aumentan al aumentar la cantidad de zirconio presente en los catalizadores. Esto nos indica que el zirconio confiere a los catalizadores una mayor fuerza ácida, que será importante a la hora de estudiar la formación de coque en los mismos.

Respecto al catalizador Ni/S, podemos observar en la **Figura 5.1**, que no presenta ningún perfil de desorción de NH_3 , lo cual indica que este catalizador no presenta acidez significativa.

La técnica de *difracción de rayos X (DRX)* a alto ángulo se llevó a cabo para estudiar las fases cristalinas de los catalizadores calcinados y reducidos, cuyos difractogramas se muestran, respectivamente, en la **Figura 5.2** y la **Figura 5.3**.

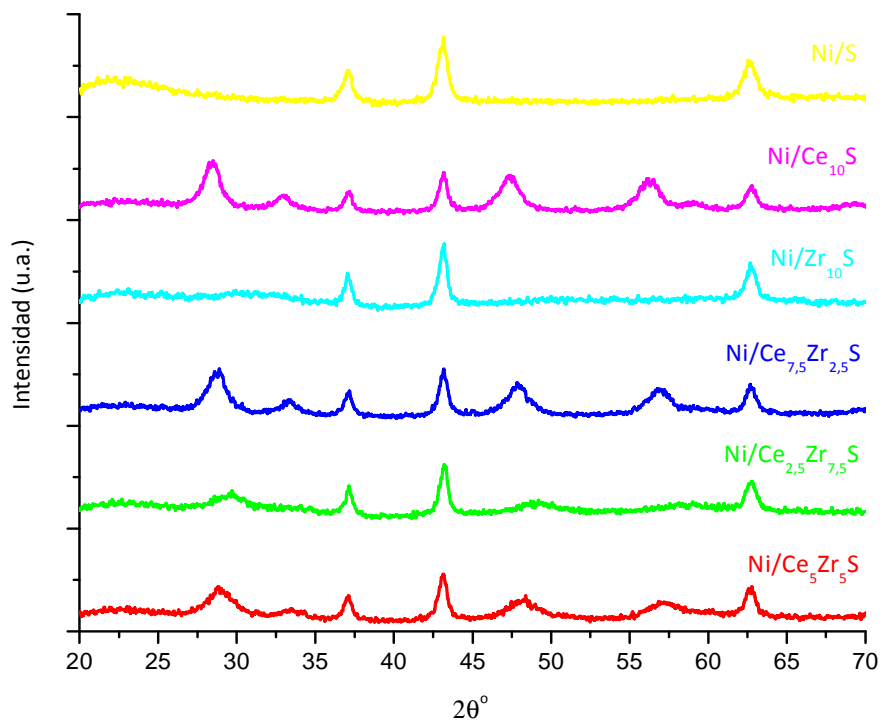


Figura 5.2: Difractogramas de Rayos X de los catalizadores calcinados.

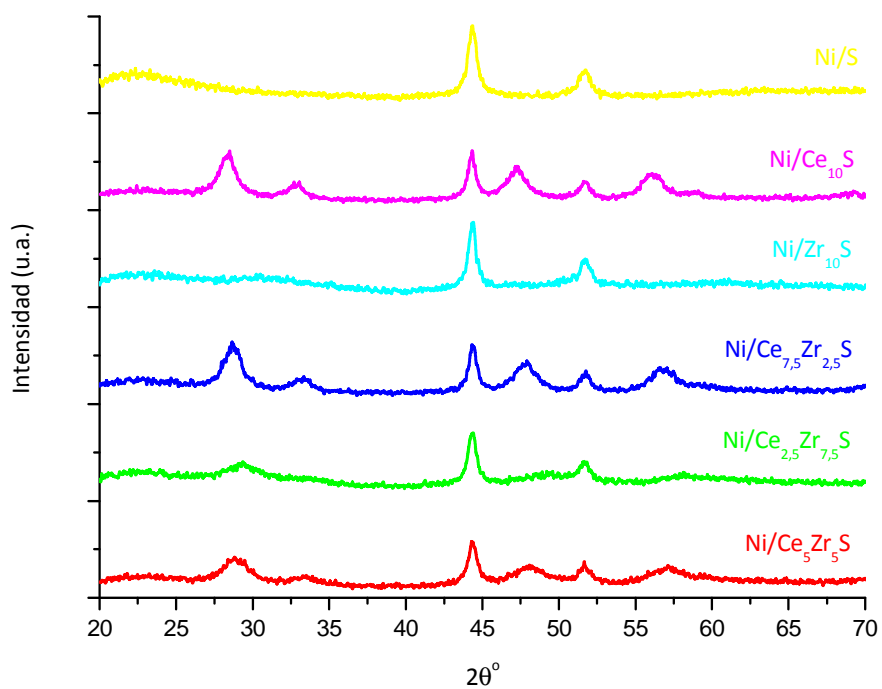


Figura 5.3: Difractogramas de Rayos X de los catalizadores reducidos.

La sílice no presenta ninguna fase cristalina y por tanto no muestra picos de difracción, sin embargo, si presenta una zona de reflexión difusa, también llamado halo amorfo de la sílice, a valores alrededor de $2\theta = 22,5^\circ$ que evidencia un ordenamiento a corto alcance, en el rango de los tetraedros de silicio, que se puede ver en el difractograma del Ni/S.

Todos los catalizadores calcinados presentan picos de difracción a valores de $2\theta = 37,3^\circ$, $43,3^\circ$ y $62,9^\circ$, los cuales corresponden a los planos (111), (200) y (220) del óxido de níquel (NiO) en sistema cristalino cúbico (JCPDS #78-0643). El catalizador Ni/S sólo presenta dichos picos puesto que solo se le incorporó NiO.

Los catalizadores calcinados Ni/Ce₁₀S, Ni/Ce_{7,5}Zr_{2,5}S, Ni/Ce₅Zr₅S y Ni/Ce_{2,5}Zr_{7,5}S presentan picos de difracción a valores de $2\theta = 28,5^\circ$, 33° , $47,4^\circ$ y $56,3^\circ$ correspondientes a óxido de cerio (CeO₂) en sistema cristalino cúbico (JCPDS #34-0394). Podemos observar también, que al aumentar la cantidad de cerio en los catalizadores aumenta el tamaño de los picos, así el de mayor intensidad es el catalizador Ni/Ce₁₀S, seguido del Ni/Ce_{7,5}Zr_{2,5}S, Ni/Ce₅Zr₅S y en último lugar el de menor carga en cerio, Ni/Ce_{2,5}Zr_{7,5}S. Además, en los catalizadores que contienen cerio y zirconio, se puede observar que al aumentar la carga en zirconio, los picos de óxido de cerio se desplazan hacia valores mayores de 2θ . Este comportamiento se atribuye a la formación de una solución sólida de Ce_xZr_{1-x}O₂ que es función de la relación Zr/Ce. [18] [23] [24]

En el catalizador calcinado Ni/Zr₁₀S aparece un pequeño hombro alrededor $2\theta = 30,2^\circ$, el cual es atribuido a la alta dispersión del ZrO₂ en fase tetragonal (JCPDS #70-6627). En el resto de catalizadores que contienen zirconio (Ni/Ce_{7,5}Zr_{2,5}S, Ni/Ce₅Zr₅S y Ni/Ce_{2,5}Zr_{7,5}S), no se aprecian picos de difracción correspondientes a ninguna especie de zirconio, lo cual sugiere que los cristales de ZrO₂ son demasiado pequeños como para ser detectados. Esto concuerda con los resultados obtenidos por Navarro et al. [20] en Zr/Al₂O₃, ya que para cargas de hasta 6,6 $\mu\text{mol Zr/m}^2$ los iones de zirconio existen en dispersión atómica.

Ninguno de los catalizadores reducidos (**Figura 5.3**) presentan ya picos de difracción correspondientes a NiO, sin embargo, todos muestran nuevos picos a valores de $2\theta = 44,4^\circ$ y $51,8^\circ$ que corresponden a los planos (111) y (200) del níquel en sistema cristalino cúbico (JCPDS #70-1849). Esto nos indica que el óxido de níquel se ha reducido completamente a níquel metálico.

Los catalizadores reducidos impregnados con cerio Ni/Ce₁₀S, Ni/Ce_{7,5}Zr_{2,5}S, Ni/Ce₅Zr₅S y Ni/Ce_{2,5}Zr_{7,5}S, siguen presentando picos de difracción a valores de $2\theta = 28,5^\circ$, 33° , $47,4^\circ$ y $56,3^\circ$ correspondientes a óxido de cerio (CeO₂) en sistema cristalino cúbico (JCPDS #34-0394). El óxido de

cerio no se reduce a cerio metálico, ya que la reducción de los catalizadores se llevó a cabo a una temperatura de 550 °C y la temperatura de reducción del CeO₂ está alrededor de los 700-800 °C, como se verá después en la técnica de reducción térmica programa (TPR).

En el catalizador reducido Ni/Zr₁₀S, al igual que en el calcinado, aparece un pequeño hombro alrededor $2\theta = 30,2^\circ$, atribuido a la alta dispersión del ZrO₂ en fase tetragonal (JCPDS #70-6627). Tampoco se aprecian picos correspondientes a ninguna especie de zirconio en los catalizadores reducidos Ni/Ce_{7,5}Zr_{2,5}S, Ni/Ce₅Zr₅S y Ni/Ce_{2,5}Zr_{7,5}S, pues como ya se explicó anteriormente, los cristales de ZrO₂ se encuentran en dispersión atómica y son demasiado pequeños como para ser detectados.

Mediante la ecuación de Scherrer se calcularon tanto los tamaños de cristal del NiO en los catalizadores calcinados, usando para ello el pico correspondiente al plano (200) que se encuentra a $2\theta = 43,3^\circ$; como los tamaños de cristal del Ni de los catalizadores reducidos, usando para ello el pico correspondiente al plano (111) que se encuentra a $2\theta = 44,4^\circ$. Dichos tamaños de cristal calculados se pueden ver en la **Tabla 5.3**.

Tabla 5.3: Tamaño medio de los cristales de NiO y Ni en los catalizadores calcinados y reducidos, respectivamente.

Catalizador	Tamaño de cristal NiO (nm)	Tamaño de cristal Ni (nm)
Ni/Ce ₅ Zr ₅ S	18,1	16,6
Ni/Ce _{2,5} Zr _{7,5} S	17,6	15,7
Ni/Ce _{7,5} Zr _{2,5} S	19,1	19,7
Ni/Zr ₁₀ S	21,6	19,7
Ni/Ce ₁₀ S	21,8	23,2
Ni/S	16,4	17,6

En todos los casos se formaron tamaños de cristal relativamente grandes. Los catalizadores impregnados con cerio y/o zirconio presentan tamaños de cristal de NiO mayores comparados con los de Ni/S, hecho que está relacionado con la reducción del área superficial que produce la incorporación en los soportes de cerio y/o zirconio [21]. Con respecto a los catalizadores que contienen cerio y zirconio simultáneamente, el tamaño de los cristales de NiO decrece al aumentar el contenido de zirconio. [24]

Tras la reducción, los tamaños de cristal aumentan en el caso del Ni/S y del Ni/Ce₁₀S, debido probablemente a la sinterización de los átomos de níquel. Sin embargo, en los catalizadores que contienen zirconio, el tamaño de los cristales de níquel disminuye conforme aumenta la relación Zr/Ce, produciéndose una reducción de los tamaños de cristal al reducir los catalizadores Ni/Ce₅Zr₅S y Ni/Ce_{2,5}Zr_{7,5}S, llegando incluso en estos casos, a ser menores los tamaños de cristal de Ni que en el caso del catalizador Ni/S.

Para estudiar la reducibilidad de los catalizadores se realizó la técnica de *reducción térmica programada (TPR)*, cuyos perfiles se muestran en la **Figura 5.4**.

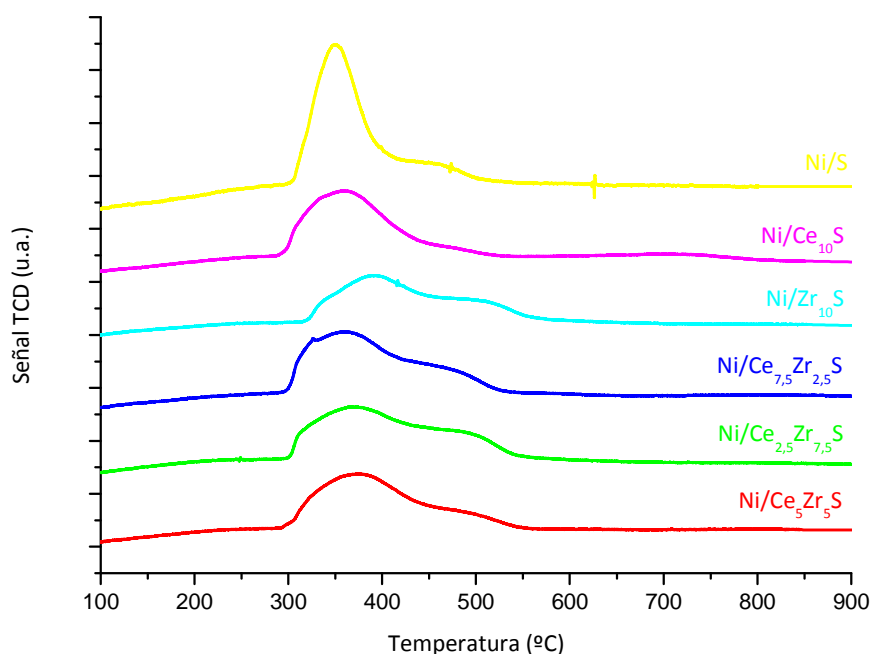


Figura 5.4: Perfiles de reducción térmica programada (TPR) de los catalizadores calcinados.

Todos los catalizadores muestran un pico de reducción alrededor de los 350 °C y posteriormente un hombro. Ambos se atribuyen a la reducción directa de Ni²⁺ a Ni⁰, pero indican que existen distintas especies de níquel que interaccionan de forma distinta con el soporte. El pico, situado a menor temperatura, se atribuye a las partículas de NiO que están interaccionando débilmente con el soporte, mientras que el hombro, situado a mayor temperatura, representa las partículas de NiO con una interacción más fuerte con el soporte. [18]

Podemos observar en la **Figura 5.4** que en el catalizador Ni/Ce₁₀S, comienza a reducirse a una temperatura ligeramente menor que el resto de los catalizadores, probablemente debido a la presencia de vacantes de oxígeno en el CeO₂ que facilitan la reducción del óxido de níquel. A

continuación le siguen el catalizador Ni/Ce_{7,5}Zr_{2,5}S, Ni/Ce₅Zr₅S y Ni/Ce_{2,5}Zr_{7,5}S, en orden decreciente de composición en cerio, siendo el que se reduce a temperaturas ligeramente mayores al resto el Ni/Zr₁₀S, el cual solo contiene zirconio. De esto podemos deducir que, la incorporación de cerio a los catalizadores promueve la reducción del níquel a menores temperaturas, siendo este un efecto típico de los lantánidos [21]. Por otro lado, la adición de zirconio a los catalizadores produce que el área bajo la curva del pico a menor temperatura disminuya, mientras que aumenta el área bajo la curva del pico a mayor temperatura. Esto indica que al aumentar el contenido de zirconio en los catalizadores se produce una mayor interacción entre el níquel y el soporte [23] [25], consecuencia de su mayor dispersión sobre el soporte y su menor tamaño de cristal (como se pudo comprobar con la técnica de DRX).

Además, en los catalizadores que contienen cerio, podemos observar una pequeña meseta aproximadamente a la temperatura de 800 °C. Esto se debe a la reducción del CeO₂ presente en el catalizador [21]. Sin embargo, en el caso de los catalizadores que contienen zirconio, no se observa su reducción en el intervalo de temperaturas utilizado en este análisis.

5.2. Resultados catalíticos

En este apartado se estudiarán los resultados obtenidos en las reacciones de reformado con vapor de etanol realizadas con los catalizadores preparados en el presente proyecto. En la **Tabla 5.4** se muestra la conversión de etanol de los reactivos, las selectividades hacia los productos de reacción, H₂ y CO₂, y las selectividades hacia productos intermedios de reacción, tales como CO, CH₄, C₂H₂ y CH₃CHO.

Tabla 5.4: Resultados catalíticos de la reacción de reformado con vapor de etanol (Temperatura de reacción: 600 °C, velocidad espacial: 12,7 min⁻¹, relación molar agua/etanol: 3,7, tiempo de reacción: 8 horas).

Catalizador	X _{Etanol} (% mol)	Selectividad (% mol)					
		H ₂	CO ₂	CO	CH ₄	C ₂ H ₄	CH ₃ CHO
Ni/Ce ₅ Zr ₅ S	100	85,6	54,0	29,0	17,0	0	0
Ni/Ce _{2,5} Zr _{7,5} S	100	85,8	54,3	28,9	16,8	0	0
Ni/Ce _{7,5} Zr _{2,5} S	100	84,6	52,4	29,6	18,0	0	0
Ni/Zr ₁₀ S	100	88,3	56,5	28,0	12,9	2,6	0
Ni/Ce ₁₀ S	100	84,3	56,2	25,1	18,7	0	0
Ni/S	97,1	83,8	49,4	31,5	17,4	0	1,7

Todos los catalizadores presentan conversión completa de etanol después de 8 horas de reacción, con la excepción del catalizador Ni/S. La pérdida de actividad catalítica de este catalizador podría estar relacionada con la pérdida de área superficial debida a las altas temperaturas usadas durante la reacción (600 °C) y la presencia de vapor, o incluso con la sinterización de las partículas de níquel debido a su baja estabilidad térmica. Esto último se puede justificar con los resultados obtenidos en la caracterización por TPR y DRX: en primer lugar podemos observar en la **Figura 5.4** que el pico a menor temperatura es considerablemente más grande que el hombro, lo que nos indica una baja interacción metal-soporte; y en segundo lugar, en la **Tabla 5.3** se puede ver que tras la reducción, el catalizador Ni/S presenta un aumento del tamaño de cristal debido posiblemente a la sinterización de las partículas de níquel causada por las altas temperaturas usadas durante la reducción (550 °C).

El catalizador Ni/Ce₁₀S es el que presenta una menor selectividad hacia la formación de H₂. Esto se puede explicar con los resultados obtenidos en la técnica de TPR (**c**), dónde podemos observar que el pico de reducción de este catalizador se encuentra desplazado hacia temperaturas más bajas que para el resto de catalizadores. De este hecho podemos deducir que el catalizador Ni/Ce₁₀S presenta una menor interacción metal-soporte y como consecuencia la actividad de este catalizador es menor, posiblemente debido a la sinterización de la fase metálica, lo cual podemos comprobar en la **Tabla 5.3**, ya que el catalizador Ni/Ce₁₀S presenta el mayor tamaño de cristal de Ni.

El catalizador Ni/Zr₁₀S es el que presenta una mayor selectividad hacia la formación de H₂, pero a su vez presenta también la formación de pequeñas cantidades de etileno, el cual es considerado como un producto indeseable de la reacción, puesto que actúa como precursor de la formación de coque. Esta formación de etileno se debe a que el zirconio confiere al catalizador un cierto carácter ácido, lo que produce que la reacción de reformado con vapor de etanol vaya por la vía de la deshidratación. [29]

Por otro lado, las selectividades de los productos varían dependiendo de la relación molar Zr/Ce. La selectividad hacia los productos intermedios de reacción que contienen hidrógeno (CH₄, C₂H₄ y CH₃CHO) disminuye conforme aumenta la relación Zr/Ce y como consecuencia, la selectividad hacia el hidrógeno es mayor cuanto mayor es la relación Zr/Ce. Ambos comportamientos se pueden atribuir a que, al aumentar el contenido en zirconio en los catalizadores, este produce una disminución de los tamaños de cristal de Ni y un incremento en la estabilidad térmica de los catalizadores (como ya se comentó anteriormente y se puede ver en la **Tabla 5.3** y **Figura 5.4**).

Es importante también estudiar la relación CO_2/CO producida en las diferentes reacciones, pues interesa tener una elevada selectividad hacia el producto de reacción CO_2 . La reacción con mayor relación CO_2/CO es la del catalizador $\text{Ni}/\text{Ce}_{10}\text{S}$, probablemente debido a que el CeO_2 confiere una mayor movilidad a las moléculas de oxígeno, lo cual favorece la reacción del gas de agua [26] [27]. A diferencia de otras investigaciones [18] [28], mirando la relación CO_2/CO de los catalizadores impregnados con Ce y Zr, no se observa una mayor capacidad de almacenamiento de oxígeno debido a la formación de la solución sólida $\text{Ce}_x\text{Zr}_{1-x}\text{O}_2$, aunque en todos los casos esta relación es mayor que para el catalizador Ni/S .

Para estudiar la estructura e identificar las fases cristalinas existentes en los catalizadores ya usados, se sometió a estos a la técnica de *difracción de rayos X (DRX)*, cuyos difractogramas se pueden ver en la **Figura 5.5**.

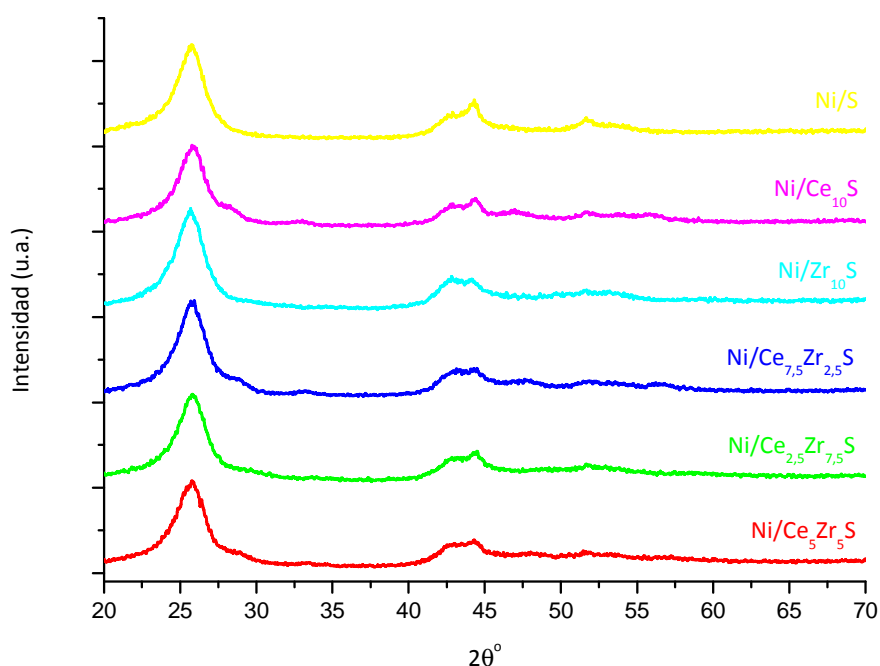


Figura 5.5: Difractogramas de Rayos X de los catalizadores usados.

Todas las muestras presentan picos de difracción a $2\theta = 44,4^\circ$ y $51,8^\circ$ correspondientes a níquel metálico en sistema cristalino cúbico (JCPDS #70-1849) y picos a $2\theta = 26,2^\circ$ y $44,3^\circ$ correspondientes a coque con estructura de grafito (JCPDS #75-1621). Estos resultados sugieren que se han formado cristales de carbón similares ($2\theta = 26,2^\circ$) sobre todos los catalizadores. Aunque el NiO también presenta un pico a $2\theta = 43,3^\circ$, sabemos que no se ha producido la oxidación del Ni

metálico porque no se observan ninguno de los otros picos característicos del NiO ($2\theta = 37,3^\circ$ y $62,9^\circ$).

Además, los catalizadores Ni/Ce₁₀S, Ni/Ce_{7,5}Zr_{2,5}S, Ni/Ce₅Zr₅S y Ni/Ce_{2,5}Zr_{7,5}S presentan picos de difracción a valores de $2\theta = 28,5^\circ$, 33° , $47,4^\circ$ y $56,3^\circ$ correspondientes a óxido de cerio (CeO₂) en sistema cristalino cúbico (JCPDS #34-0394), aunque cuanto menor es la cantidad de cerio impregnada mas difícil se hace distinguir los picos, debido a que estos son más pequeños y la gran cantidad de coque formado provoca un gran efecto de dilución.

En la **Figura 5.6** podemos ver para cada catalizador los gramos de coque formados, por gramo de catalizador usado y por hora de reacción.

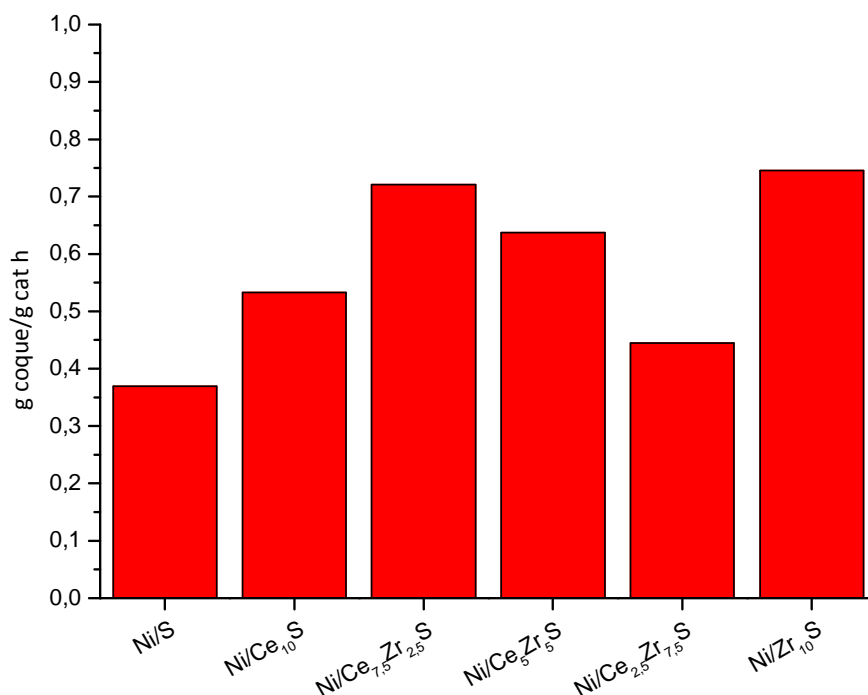


Figura 5.6: Formación de coque sobre los catalizadores usados Ni/Ce_xZr_yS.

A pesar de que el cerio y el zirconio promueven la movilidad del oxígeno [26], favoreciendo la gasificación del carbón, la formación de coque no se ve reducida en los catalizadores que los contienen en comparación con el catalizador Ni/S. Esto nos indica que la cantidad de coque formado en estos catalizadores es función tanto de los tamaños de cristal de Ni, como de la acidez de los catalizadores. Valores elevados de ambos parámetros favorecen la formación de coque en forma de nanofibras, típicas de este tipo de catalizadores [30] [31].

Estas nanofibras de carbono de los catalizadores Ni/S, Ni/Ce₁₀S y Ni/Zr₁₀S se pueden ver claramente en las imágenes tomadas mediante *microscopía electrónica de transmisión (TEM)* que se muestran en la **Figura 5.7**.

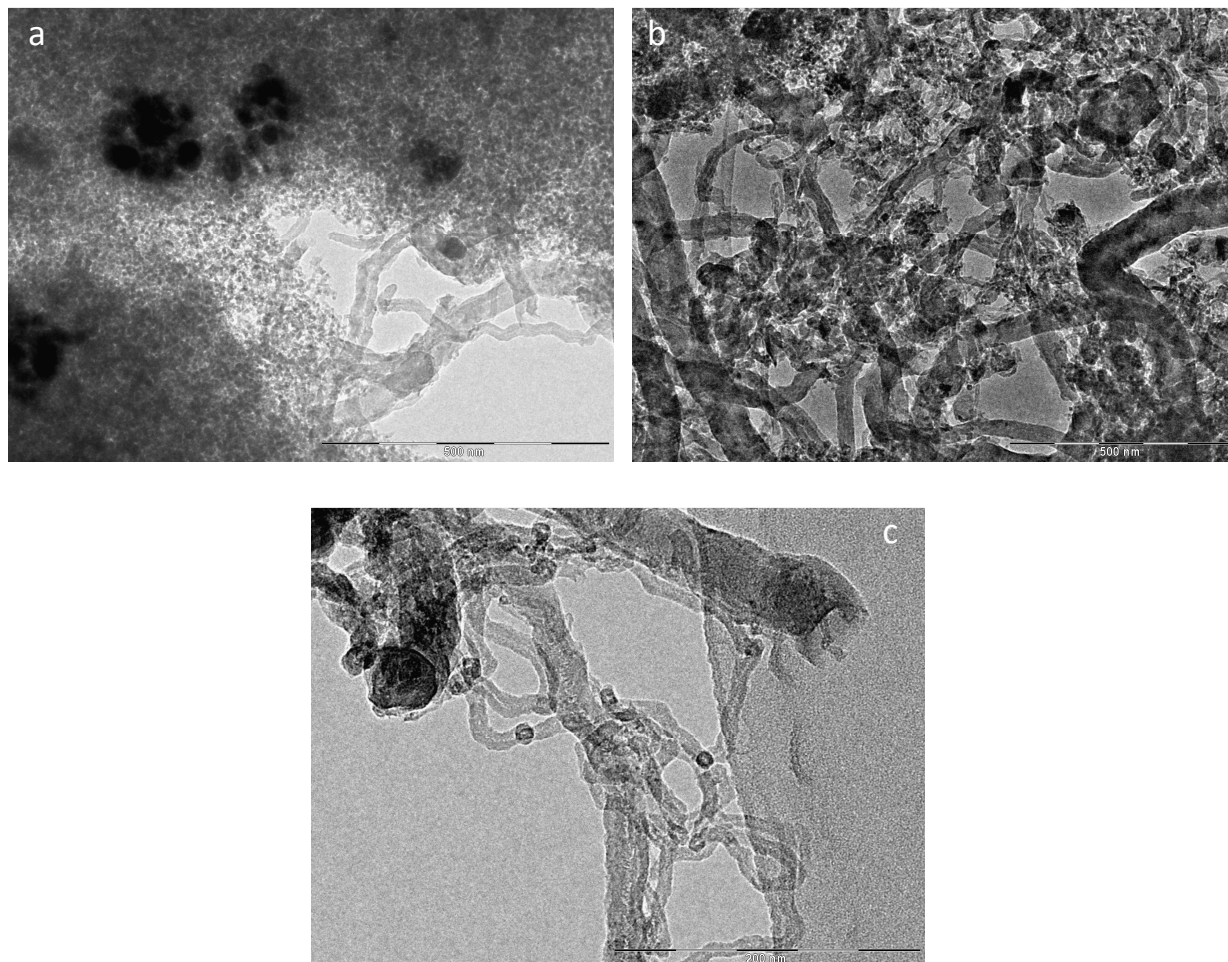


Figura 5.7: Imágenes TEM de los catalizadores usados: (a) Ni/S, (b) Ni/Ce₁₀S y (c) Ni/Zr₁₀S.

Aunque este tipo de coque provoca una menor desactivación del catalizador con respecto a otros tipos de coque, su formación no es deseable debido a aumenta la posibilidad de taponamiento del reactor [32] [33].

Continuando con el estudio de la **Figura 5.6** podemos ver que, al aumentar la relación Zr/Ce de los catalizadores, el tamaño medio de los cristales de Ni decrece pero aumenta la acidez, lo cual se traduce en la tendencia observada.

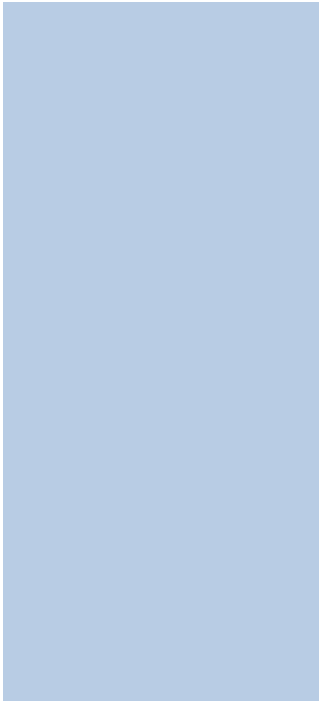
El catalizador Ni/S posee unos tamaños de cristal de Ni intermedios, mientras que su acidez es despreciable, lo que produce que tenga la menor cantidad de coque depositado. Por otro lado, el catalizador Ni/Zr₁₀S muestra tamaños grandes de los cristales de Ni y la mayor acidez de todos los

catalizadores, que como ya se ha comentado anteriormente, lleva la reacción por la vía de la deshidratación formándose etileno, el cual es un fuerte precursor de la formación de coque en los sitios ácidos del catalizador. Como resultado de todo esto, el catalizador Ni/Zr₁₀S es el que presenta una mayor formación de coque.

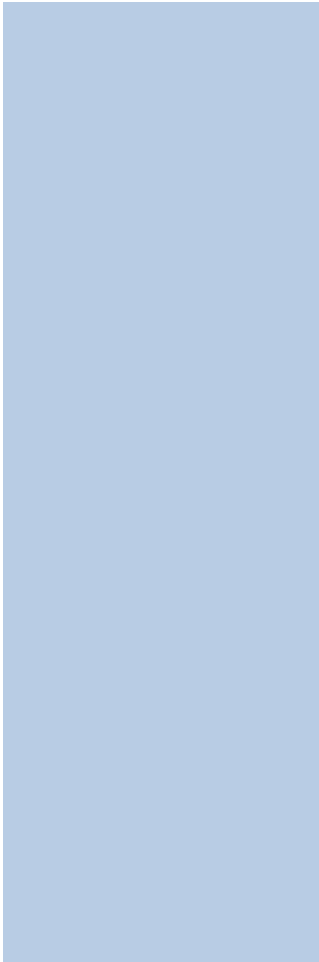
El catalizador Ni/Ce₁₀S, aunque posee una baja acidez y buenas propiedades redox, que ayudan a disminuir la formación de coque favoreciendo su gasificación [14] [34], posee el mayor tamaño de los cristales de Ni, lo cual resulta en una formación de coque intermedia entre el Ni/S y el Ni/Zr₁₀S.

La menor formación de coque se corresponde con el catalizador Ni/Ce_{2,5}Zr_{7,5}S, el cual presenta los menores tamaños de cristal de Ni y una acidez no muy acusada.

Por último, vistos los resultados anteriores, de conversión completa de etanol, alta selectividad hacia los productos de reacción, baja producción de coque y alta estabilidad térmica, se puede concluir que los mejores resultados se obtuvieron con el catalizador Ni/Ce_{2,5}Zr_{7,5}S.



6. CONCLUSIONES



6. CONCLUSIONES

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

- Todos los catalizadores preparados presentan conversión completa de etanol, a excepción del soportado sobre sílice (Ni/S), y altas selectividades hacia la formación de hidrógeno.
- En todos los catalizadores se formaron tamaños de cristal de níquel relativamente grandes. Sin embargo a medida que aumenta la relación Zr/Ce de los catalizadores, los tamaños de cristal de níquel disminuyen, indicando una mayor dispersión de la fase activa sobre el soporte.
- La incorporación de cerio a los catalizadores promueve la reducción de níquel a menores temperaturas, mientras que la adición de zirconio produce una mayor interacción entre el níquel y el soporte.
- Las selectividades hacia los productos de reacción varían dependiendo de la relación molar Zr/Ce, cuanto mayor es esta relación mayor es la selectividad hacia el hidrógeno.
- Durante la reacción, en todos los catalizadores se han formado cantidades relativamente altas de coque en forma de nanofibras de carbono, las cuales producen una menor desactivación de los catalizadores en comparación con otros tipos de coque.
- La cantidad de coque formado en los catalizadores preparados es función de los tamaños de cristal de níquel y de la acidez de dichos catalizadores.
- Por último, teniendo en cuenta la conversión completa de etanol, la alta selectividad hacia los productos de reacción y su menor producción de coque, se puede concluir que los mejores resultados se obtuvieron con el catalizador Ni/Ce_{2,5}Zr_{7,5}S.



7. BIBLIOGRAFÍA



7. BIBLIOGRAFÍA

- [1] M. Marzo, *“El interrogante ¿Hasta cuándo tendremos reservas de combustibles fósiles?”*, *Medi Ambient Post-Kyoto* 37 (2006). <http://mediambient.gencat.cat>
- [2] M. Aguer Hortal, A. L. Miranda Barreras, (2005). *“El hidrógeno, fundamento de un futuro equilibrado”*. España: Díaz de Santos S.A.
- [3] A. Robledo, *“Pilas de combustible de hidrógeno”*, Febrero 2005. <http://www.tecnociencia.com>
- [4] Ram B. Gupta, (2009). *“Hydrogen fuel: production, transport, and storage”*. United States of America: CRC Press.
- [5] A. González García-Conde, *“El hidrógeno, un nuevo vector energético”*, Cátedra BP de Medio Ambiente, Enero 2005.
- [6] U. Bossel, B. Eliasson, G. Taylor. *“The future of the hydrogen economy: bright or bleak?”*, Proceedings, THE FUEL CELL WORLD, Lucerne/Switzerland, Febrero 2005.
- [7] D.A.J. Rand, R. M. Dell (2008). *“Hydrogen energy, challenges and prospects”*. U.K.: RSC Publishing.
- [8] Lee F. Brown, *“A comparative study of fuels for on- board hydrogen production for fuel-cell-powered automobiles”*, *International Journal of Hydrogen Energy* 26 (2001) 381-397.
- [9] *“Gran Enciclopedia Planeta”*, Editorial Planeta S. A., 2004.
- [10] J. A. Martínez Pons, *“La biomasa como fuente de energía renovable”*, *Anales de la Real Sociedad Española de Química*, nº1 (2005) págs. 32-42.
- [11] 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.
- [12] M. Benito, J.L. Sanz, R. Isabel, R. Padilla, R. Arjona, L. Daza. *“Bio-ethanol steam reforming: Insights on the mechanism for hydrogen production”*. *Journal of Power Sources* 151 (2005) 11-17.

[13] Meng Ni, Dennis Y.C. Leung, Michael K.H. Leung. "A review on reforming bio-ethanol for hydrogen production". *International Journal of Hydrogen Energy* 32 (2007) 3238-3247.

[14] Humberto V. Fajardo, Luiz F.D. Probst, Neftalí L.V. Carreño, Irene T.S. García, Antoninho Valentini. "Hydrogen production from ethanol steam reforming over Ni/CeO₂ nanocomposite catalysts". *Catal Lett* 119 (2007) 228-236.

[15]- F. Haga, T. Nakajima, H. Miya, S. Mishima. "Catalytic properties of supported cobalt catalysts for steam reforming of ethanol". *Catalysis Letters* 48 (1997) 223- 227.

[16]- M.S. Batista, R.K.S. Santos, E.M. Assafm, J.M. Assaf, E.A. Ticianelli. "High efficiency steam reforming of ethanol by cobalt-based catalysts". *Journal of Power Sources* 134 (2004) 27-32.

[17] A.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.

[18] M.H. Youn, J.G. Seo, K.M. Cho, S. Park, D.R. Park, J.C. Jung, I.K. Song. "Hydrogen production by auto-thermal reforming of ethanol over nickel catalysts supported on Ce-modified mesoporous zirconia: Effect of Ce/Zr molar ratio". *International Journal of Hydrogen energy* 33 (2008) 5052-5059.

[19] M.F. Fernández, A. M. Alcaraz. "Gasificación integrada a ciclos integrados". *Boletín IIE* noviembre-diciembre 2001.

[20] Sánchez-Sánchez M.C., Navarro R.M., Fierro J.L.G. "Ethanol steam reforming over Ni/M_xO_y-Al₂O₃ (M = Ce, La, Zr and Mg) catalysts: Influence of support on the hydrogen production". *International Journal of Hydrogen energy* 32 (2007) 1462-71.

[21] Calles J.A., Carrero A., Vizcaíno A.J. "Ce and La modification of mesoporous Cu-Ni/SBA-15 catalysts for hydrogen production through ethanol steam reforming". *Micro meso materials* 119 (2009) 200-207.

[22] J.D.A. Bellido, E.M. Assaf, "Nickel catalysts supported on ZrO₂, Y₂O₃-stabilized ZrO₂ and CaO-stabilized ZrO₂ for the steam reforming of ethanol: Effect of the support and nickel load". *Journal of Power Sources* 177 (2008) 24-32.

[23] P. Biswas, D. Kinzru. "Steam reforming of ethanol for production of hydrogen over Ni/CeO₂-ZrO₂ catalyst: Effect of support and metal loading". International Journal of Hydrogen Energy 32 (2007) 969-980.

[24] D. Srinivas, C.V.V. Satyanarayana, H.S. Potdar, P. Ratnasamy. "Structural studies on NiO-CeO₂-ZrO₂ catalysts for steam reforming of ethanol". Applied Catalysis A: General 246 (2003) 323-334.

[25] F. Romero-Sarria, J.C. Vargas, A. Roger, A. Kiennemann. "Hydrogen production by steam reforming of ethanol. Study of mixed catalysts Ce₂Zr_{1,5}Me_{0,5}O₈: comparixon of Ni/Co and effect of Rh". Catalysts Today (2008).

[26] S. Wang, G.Q. Lu. "Role of CeO₂ in Ni-CeO₂-Al₂O₃ catalysts for carbon dioxide reforming of methane". Applied Catalysis B: Enviromental 19 (1998) 271-280.

[27] Djinovic P, Batista J, Pintar A. "WGS reaction over nanostructures CuO-CeO₂ catalysts prepared by hard template method: Characterization, activity and deactivation". Catalysts Today 147 (2009) 191-197.

[28] V. Raju, S. Jaenicke, G.K. Chuah. "Effect of hydrothermal treatment and silica on thermal stability and oxygen storage capacity of ceria-zirconia". Applied Catalysis B: Enviromental 91 (2009) 92-100.

[29] Tim D.L. "Coke formation and minimization during steam reforming reactions". Catalysts Today 37 (1997) 233-238.

[30] A.J. Vizcaíno, A. Carrero, J.A. Calles. "Ethanol steam reforming on Mg- and Ca- modified Cu-Ni/SBA-15 catalysts". Catalysts Today 146 (2009) 63-70.

[31] A. Carrero, J.A. Calles, A.J. Vizcaíno. "Hydrogen production by ethanol steam reforming over Cu-Ni/SBA-15 supported catalysts prepared by direct synthesis and impregnation". Applied Catalysis A: General 237 (2007) 82-94.

[32] S. Wang, G.Q. Lu, "Reforming of methane with carbon oxide over Ni/Al₂O₃ catalysts: Effect of nickel precursor". Applied Catalysis: General 69 (1998) 271-280.

[33] J. Juan-Juan, M.C. Román-Martínez, M.J. Illán-Gómez. *“Effect of potassium content in the activity of K-promoted Ni/Al₂O₃ catalysts for the dry reforming of methane”*. Applied Catalysts A: General 301 (2006) 9-15.

[34] Navarro R.M, Álvarez-Galván M.C, Rosa F., Fierro J.L.G. *“Production of hydrogen by oxidative reforming of ethanol over Pt catalysts supported on Al₂O₃ modified with Ce and La”*. Applied Catalysts B 55 (2005) 229-241.

