



UNIVERSIDAD NACIONAL DE COLOMBIA

Catalizadores de Níquel y Cobalto obtenidos desde hidrotalcita sintetizada por coprecipitación e hidrólisis de urea, para la producción de hidrógeno por reformado autotérmico de etanol

Mardelly Kateryne Montañez Valencia

Universidad Nacional de Colombia
Facultad de Ciencias, Departamento de Química
Bogotá, Colombia
2013

Catalizadores de Níquel y Cobalto obtenidos desde hidrotalcita sintetizada por coprecipitación e hidrólisis de urea, para la producción de hidrógeno por reformado autotérmico de etanol

Mardelly Kateryne Montañez Valencia

Tesis presentada como requisito parcial para optar al título de
Magister en Ciencias Química

Directora:

Sonia Moreno Guáqueta, Química. Ph.D

Línea de Investigación:

Catálisis ambiental

Grupo de Investigación:

Estado Sólido y Catálisis Ambiental- ESCA

Universidad Nacional de Colombia

Facultad de Ciencias, Departamento de Química

Bogotá, Colombia

2013

*A aquellas personas que están unidas a mí
con algo más que por la sangre, mi madre y mis
hermanos*

*“La disciplina es la parte más
importante del éxito” Truman Capote*

Agradecimientos

A Dios y a la vida que me han permitido alcanzar cada una de mis metas.

A la Universidad Nacional de Colombia, por brindarme la formación académica, profesional, ética y humana.

A la Facultad de ciencias, Universidad Nacional de Colombia por los recursos económicos y la experiencia como docente auxiliar.

Al proyecto de la dirección de investigación de la sede Bogotá, DIB código Hermes 15055-Universidad Nacional de Colombia por el apoyo económico.

A Colciencias-Universidad Nacional de Colombia por el soporte económico a través del proyecto 201010014518, contrato RC 7152009.

Un especial agradecimiento a mi directora de tesis, profesora Sonia Moreno, por guiarme en este trabajo de investigación, por su paciencia, tiempo, ayuda, aportes y correcciones. Con su orientación fue posible la realización de esta tesis.

Al profesor Rafael Molina por contribuir en mi formación profesional académica y personal.

Al profesor Fabio Noronha, por acogerme en el laboratorio de catálisis del Instituto Nacional de Tecnología, Brasil en mi pasantía durante un mes.

A todo el grupo ESCA, Alejandro, Mauricio E, Haidy, Yury, Mauricio C, Camilo, Juanito, Carlos. A monik por todos los aportes, la ayuda y las charlas, a mis compañeros Jhon y Dairo A todos muchas gracias por los momentos que compartimos en el laboratorio.

A mis amigos, profesores y compañeros que de alguna u otra forma han contribuido en mi formación personal y profesional.

A mi madre y a mis hermanos Heder y Ronald que me han acompañado en cada paso de mi vida, que han creído en mí y siempre me han impulsado a seguir adelante. Muchas gracias por el apoyo constante, los consejos y las palabras de ánimo.

Resumen

Los precursores tipo hidrotalcita de níquel y cobalto fueron sintetizados a partir de dos metodologías de síntesis, coprecipitación e hidrólisis de urea. La descomposición térmica de los precursores permitió la obtención de los respectivos óxidos mixtos.

Los precursores y óxidos mixtos fueron caracterizados mediante absorción atómica (AA) Difracción de rayos X (DRX), reducción a temperatura programada con hidrógeno (TPR-H₂), temperatura programada de desorción de CO₂ (TPD-CO₂) e isothermas de adsorción-desorción de nitrógeno.

Los catalizadores fueron evaluados en la reacción de reformado autotérmico de etanol hacia la producción selectiva de H₂. En general, los sólidos sintetizados empleando la metodología de hidrólisis de urea revelaron las mejores propiedades reductoras (mayor consumo de hidrógeno y menor temperatura de reducción) y mayores tamaños promedio de poro, lo que redundó en un mejor desempeño catalítico (mayor selectividad a H₂). Dicho comportamiento está asociado con la obtención de partículas de la fase activa más pequeñas, las cuales se potencian durante la síntesis por hidrólisis de urea.

Palabras claves: hidrotalcita, óxidos mixtos de Ni y Co, reformado autotérmico de etanol, hidrólisis de urea, coprecipitación

Abstract

The Hydrotalcite-like precursor of nickel and cobalt were synthesized from two synthesis methodologies, coprecipitation and urea hydrolysis. Thermal decomposition of precursor allowed to obtain the respective mixed oxides.

The Precursors and mixed oxides were characterized by Atomic absorption spectroscopy (AAS), X-ray diffraction (XRD) temperature programmed reduction with hydrogen (TPR-H₂) temperature programmed desorption (TPD-CO₂) and adsorption-desorption isotherm of nitrogen.

The catalysts were evaluated in the autothermal reforming reaction of ethanol towards the selective production of H₂. The synthesized solids using the urea hydrolysis methodology generally revealed better reducing properties (higher hydrogen consumption and lower reduction temperature of reduction and larger average pore size, resulting in better catalytic performance (higher selectivity to H₂). This behavior is associated with the production of the active phase of smaller particles, which are enhanced by hydrolysis during the synthesis of urea.

Keywords: hydrotalcite, Ni and Co mixed oxide, autothermal reforming of ethanol, hydrolysis, coprecipitation.

Contenido

	Pag
Lista de figuras	XV-XVII
Lista de tablas	XVIII-XIX
Introducción	1-2
Capítulo I Estado del arte	3
1. Fuentes de producción de hidrógeno	4
1.1 Producción de hidrógeno a partir de etanol	5
1.1.1 Reformado con vapor de etanol	5-8
1.1.2 Reformado parcial de etanol	8
1.1.3 Reformado con vapor oxidativo de etanol o autotérmico	8-10
2. Catalizadores para la producción de hidrógeno por reformado con vapor de etanol	10
2.1 Catalizadores de metales nobles	11-12
2.2 Catalizadores de metales de transición	12
2.2.1 Catalizadores de níquel	12-13
2.2.2 Catalizadores de cobalto	13-14
3. Catalizadores para la producción de hidrógeno por reformado parcial oxidativo de etanol	14
3.1 Catalizadores de metales nobles	14
3.2 Catalizadores de metales de transición	15
4. Catalizadores para reformado oxidativo de etanol (OSR) o autotérmico (ATR)	15
4.1 Catalizadores de metales nobles	15-16

4.2 Catalizadores de metales de transición	16-17
4.3 Óxidos a partir de compuestos tipo hidrotalcita	18-19
5. Síntesis de precursores tipo hidrotalcita por coprecipitación e hidrólisis de urea	19-20
6. Conclusiones	20
7. Referencias	20-26
Capítulo II Óxidos mixtos a partir de precursores hidrotalcita	27
1. Introducción	28-29
2. Síntesis de catalizadores	29
2.1 Síntesis de catalizadores a partir de precursores tipo hidrotalcita obtenidos por coprecipitación	30
2.2 Síntesis de catalizadores a partir de precursores tipo hidrotalcita obtenida por hidrólisis de urea	31
2.3 Síntesis de hidrotalcita asistida con microondas (MW)	31-32
3. Conclusiones	32-33
4. Referencias	33-34
Capítulo III Caracterización de precursores y de óxidos mixtos	35
1. Introducción	36
2. Técnicas de caracterización	36
2.1 Análisis químico	36
2.2 Difracción de rayos X (DRX)	36
2.3 Área superficial específica	36
2.4 Desorción de dióxido de carbono a temperatura programada (TPD-CO ₂)	36
2.5 Reducción con hidrógeno a temperatura programada (TPR-H ₂)	37
2.6 Microscopía electrónica de barrido (SEM)	37

3. Resultados y análisis	37
3.1 Análisis Químico	37-38
3.2 Difracción de rayos X de las hidrotalcitas y de los óxidos mixtos y de los óxidos mixtos reducidos	38-44
3.3 Propiedades texturales	45-48
3.4 Desorción de CO₂, basicidad:	49
3.5 TPR-H₂	49-52
3.6 SEM	53
3.7 Síntesis de hidrotalcita por hidrólisis de urea asistida con microondas	53-56
4. Conclusiones	56
5. Referencias	57-59
Capítulo IV Reacción de reformado autotérmico de etanol	60
1. Reacción de reformado autotérmico de etanol	61-63
2. Caracterización de los catalizadores post-reacción.	63
2.1 Análisis termogravimétrico (ATG)	63
2.2 Microscopia electrónica de barrido (SEM)	63
3. Resultados	63
3.1 Desempeño catalítico en la reacción de reformado autotérmico de etanol	63
3.1.1 Óxidos mixtos de níquel	63-66
3.1.2 Desempeño del catalizador de Ni sintetizado por microondas	66
3.1.3 Óxidos mixtos de cobalto	67-68
3.1.4 Desempeño catalítico de los óxidos mixtos de Ni y Co, OM-NiCoMgAl	68
3.2 Estabilidad de los catalizadores	69
3.3 Caracterización de los catalizadores post-reacción	70

3.3.1	Análisis termogravimétrico (ATG)	70-71
3.3.2	Microscopía electrónica de barrido (SEM)	71-72
3.3.3	DRX de los catalizadores después de 100 horas de reacción	72-73
4.	Conclusiones	73
5.	Referencias	73-74
Capítulo V	Conclusiones Generales	75-76
Anexos		77-80

Lista de figuras

Título de figura	Pág
Capítulo I	
Figura 1.1 Fuentes de producción de hidrógeno	4
Figura 1.2 Posibles rutas de reacción para el reformado con vapor de etanol	5
Figura 1.3 Composición de productos en el equilibrio para una mezcla equimolar etanol/agua	7
Figura 1.4 Rendimiento a Hidrógeno en el reformado con vapor en función de la temperatura y la composición agua/etanol	8
Figura 1.5 Rendimiento a Hidrógeno en el reformado autotérmico	9
Figura 1.6 Composición de productos en el equilibrio para la reacción de reformado autotérmico en función de la temperatura	10
Figura 1.7 Representación esquemática de una hidrotalcita	18
Capítulo II	
Figura 2.1 Síntesis de catalizadores a partir de hidrotalcitas obtenidas por coprecipitación	30
Figura 2.2 Síntesis de catalizadores a partir de hidrotalcita obtenidas por hidrólisis de urea	31
Capítulo III	
Figura 3.1 Perfiles de difracción de rayos X de hidrotalcitas. Serie HT-NiMgAl y HT-NiCoMgAl	39
Figura 3.2 Perfiles de difracción de rayos X de hidrotalcitas. Serie HT-CoMgAl	39
Figura 3.3 Difractogramas de los óxidos mixtos (a) OM-NiMgAl, (b) OM-CoMgAl y (c)	

OM-NiCoMgAl	42-43
Figura 3.4 Difractogramas de los óxidos mixtos reducidos (a) OM-NiMgAl, (b) OM-CoMgAl y (c) OM-NiCoMgAl	43-44
Figura 3.5 Isotermas de adsorción-desorción de óxidos mixtos de Ni y NiCo obtenidos por coprecipitación.	46
Figura 3.6 Isotermas de adsorción-desorción de óxidos mixtos de Ni y NiCo obtenidos por hidrólisis de urea	47
Figura 3.7 Isotermas de adsorción-desorción de óxidos mixtos de Co obtenidos por coprecipitación e hidrólisis de urea.	48
Figura 3.8 TPR-H ₂ de OM-NiMgAl y OM-NiCoMgAl obtenidos por coprecipitación	50
Figura 3.9 TPR-H ₂ de OM-NiMgAl y OM-NiCoMgAl obtenidos por hidrólisis de la urea	51
Figura 3.10 TPR-H ₂ de óxidos mixtos de cobalto obtenidos por coprecipitación e hidrólisis de urea	51
Figura 3.11 Imagen SEM (a) OM-NiMgAl-20-cop (b) OM-NiMgAl-20-U.	53
Figura 3.12 Difractograma de HT-NiMgAl-20-MW-U y OM-Ni NiMgAl-20-MW-U	54
Figura 3.13 TPR-H ₂ de OM-NiMgAl-20-MW-U y OM-NiMgAl-20-U	56
Capítulo IV	
Figura 4.1 Esquema del equipo para reformado de etanol.	61
Figura 4.2 Composición molar de los productos con los catalizadores de níquel obtenidos por coprecipitación.	64
Figura 4.3 Composición molar de los productos con los catalizadores de níquel obtenidos por hidrólisis de urea.	65
Figura 4.4 Composición molar de los productos con el catalizador de níquel obtenido por hidrólisis de urea-microondas OM-NiMgAl-20-MW-U.	66
Figura 4.5 Composición molar de los productos de reacción con los catalizadores de cobalto.	67
Figura 4.6 Composición molar de los productos de reacción con los catalizadores OM-NiCoMgAl-cop y OM-NiCoMgAl-U.	68

Figura 4.7 Composición molar de los productos después de 6 y 100 horas de reacción para los catalizadores de níquel	69
Figura 4.8 TGA para los catalizadores A) OM-NiMgAl-20-cop B) OM-NiMgAl-20-U	70
Figura 4.9 TGA para los catalizadores OM-NiMgAl-10-cop y OM-NiMgAl-10-U después de 100 horas de reacción	71
Figura 4.10 Análisis SEM de los catalizadores después de 100 horas de reacción. A). OM-NiMgAl-10-cop B) OM-NiMgAl-10-U	72

Lista de tablas

Título de tabla	Pag
Capítulo I	
Tabla 1.1 Reacciones posibles en el reformado con vapor de etanol	6
Tabla 1.2 Catalizadores de metales nobles en la reacción de reformado con vapor de etanol	11
Tabla 1.3 Catalizadores de metales nobles y condiciones de reacción en el OSR	15
Capítulo II	
Tabla 2.1 Parámetros evaluados en la síntesis de los catalizadores	29
Tabla 2.2 Sólidos sintetizados por coprecipitación e hidrólisis de urea	32-33
Capítulo III	
Tabla 3.1 Porcentaje de fase activa y relaciones molares de los precursores tipo hidrotalcita	37
Tabla 3.2 Parámetros cristalográficos a y c y tamaño de partícula de los precursores	40
Tabla 3.3 Parámetros cristalográficos y tamaño de partícula de los óxidos mixtos y de los óxidos reducidos	44
Tabla 3.4 Parámetros texturales y basicidad de los óxidos mixtos	48
Tabla 3.5 Consumo de hidrógeno en el análisis TPR-H ₂	52
Tabla 3.6 Composición química y parámetros cristalográficos del precursor (HT)	55

Tabla 3.7 Tamaños de partícula del óxido mixto, y del catalizador. Análisis TPR-H₂ (consumo de hidrógeno) y propiedades texturales del óxido mixto. 55

Capítulo IV

Tabla 4.1 Análisis de estabilidad: Carbono formado después de 100 horas de reacción. 71

Introducción

La demanda energética actual, el agotamiento de los recursos fósiles y la generación de gases de efecto invernadero, han impulsado la búsqueda de nuevas fuentes energéticas que sean más limpias y sostenibles. En ese contexto, el hidrógeno surge como una alternativa ya que su combustión no genera gases contaminantes que afecten el equilibrio de los ecosistemas [1].

Actualmente, la producción de hidrógeno se lleva a cabo por reformado de hidrocarburos con vapor y a partir de combustibles fósiles, mediante la gasificación del carbón y el reformado del gas natural. El empleo de dichas fuentes fósiles como materias primas, no resulta una opción sostenible [2].

El etanol se presenta como una fuente promisoría para la producción de hidrógeno dado que se puede obtener a partir de la biomasa, y a que es uno de los biocombustibles más abundantes a nivel mundial. La obtención de hidrógeno a partir de etanol se puede llevar a cabo a través del reformado catalítico del alcohol. Para ello, es necesario sintetizar catalizadores estables térmicamente, altamente activos, selectivos a hidrógeno y resistentes a la desactivación [3].

Diversos sistemas catalíticos se han estudiado en el reformado de etanol con vapor tales como óxidos metálicos, óxidos de metales de transición y metales nobles soportados como Ru, Rh, Pd, Pt, Ir y Au sobre diferentes soportes [4-7].

En la reacción de reformado de etanol se busca alcanzar el 100% en la conversión de etanol y producir la máxima cantidad posible de hidrógeno, reduciendo la cantidad de subproductos. Sin embargo, dada la complejidad de la reacción que implica el rompimiento del enlace C-C de la molécula de etanol, diferentes rutas de reacción pueden llevarse a cabo para favorecer o disminuir la producción de hidrógeno [8].

Los precursores tipo hidrotalcita han sido ampliamente empleados en la obtención de catalizadores para reacciones de reformado de hidrocarburos, oxidación de compuestos, hidrogenación y reacciones de catálisis básica [9]. La producción de hidrógeno por reformado catalítico es reportado por diversos autores [10-13] y en algunos de ellos, los catalizadores empleados son obtenidos a partir de precursores tipo hidrotalcita.

Las hidrotalcitas son sólidos laminares que contiene hidróxidos de cationes metálicos divalentes y trivalentes que generan un exceso de carga positiva en la estructura la cual

es neutralizada por aniones presentes en el material. El agua en estos sólidos se enlaza por puentes de hidrógeno a las láminas de los hidróxidos y a los aniones interlaminares [10] Cuando estos materiales son sometidos a procesos de calcinación, se llevan a cabo reacciones de deshidratación y descomposición que conducen a la obtención de óxidos mixtos con altas áreas superficiales, elevada dispersión de la fase metálica, generación de propiedades básicas, incremento de la estabilidad térmica y capacidad de reconstrucción de la estructura laminar [9,14,15].

En este trabajo se sintetizaron y evaluaron óxidos mixtos de Ni y Co obtenidos a partir de estructuras tipo hidrotalcita para ser empleados como catalizadores selectivos en la producción de H₂.

El presente documento se divide en cuatro capítulos:

El capítulo I describe el marco conceptual donde se señalan las principales fuentes de producción de hidrógeno. Se resumen los diferentes tipos de reformado de etanol y los principales catalizadores reportados en literatura.

El capítulo II describe las dos metodologías empleadas en la obtención de los sistemas catalíticos de este estudio.

El capítulo III analiza los resultados obtenidos de las diversas técnicas de caracterización del estado sólido empleadas.

El capítulo IV analiza los resultados de la reacción de reformado autotérmico de etanol, y establece una correlación entre la caracterización y el comportamiento catalítico de los materiales.

Finalmente, el capítulo V expone las principales conclusiones derivadas del desarrollo del presente trabajo.

Capítulo I

ESTADO DEL ARTE

El presente capítulo registra las principales fuentes de producción de hidrógeno reportadas en la literatura y dentro de ese contexto, se describe la obtención de hidrógeno a partir de la reacción de reformado autotérmico de etanol. Igualmente se resumen algunos aspectos fundamentales acerca de los precursores tipo hidrotalcita para la obtención de óxidos mixtos como catalizadores de reformado.

1. Producción de hidrógeno

Las proyecciones estimadas por la agencia internacional de energía (IEA) señalan un incremento en el consumo energético mundial de 53 % para el periodo comprendido entre 2008 y 2050. Dentro de estas proyecciones, se estima que los combustibles fósiles continúan siendo la fuente principal de energía [16]. No obstante, se ha dado un rápido crecimiento de energías provenientes de fuentes renovables en el mercado mundial, y se estima un incremento de 15 % para el año 2035 [17]. Dentro de este panorama, diversos factores como la dependencia actual de los combustibles fósiles, el impacto ambiental ocasionado por estos, y la inestabilidad de los precios en los crudos, impulsan la búsqueda de nuevas alternativas energéticas.

Dentro de este escenario ha surgido el interés por emplear hidrógeno como portador energético y combustible [18,19]. El hidrógeno se presenta como una alternativa en razón a que su combustión no genera gases contaminantes para la atmosfera [20] y a que posee un alto contenido de energía por unidad de masa (120 kJ/g) en comparación con otros combustibles [8]. En la naturaleza, el hidrógeno se encuentra enlazado a diferentes moléculas, por lo que se hace necesaria su transformación para su correspondiente obtención [8,21]. Existen diferentes materias primas alternativas para llevar a cabo la producción de hidrógeno, estas incluyen metano, carbón, petróleo, GLP (gas licuado de petróleo), metanol, etanol y otras fuentes como agua, viento y sol [8,18,21-23]. Actualmente, la principal fuente de producción es el gas natural tal como se ilustra en la **figura 1.1** [24] donde aproximadamente el 48% del hidrógeno se obtiene a través de esta materia prima; el crudo, el carbón y la electrolisis del agua contribuyen en 30,18, y 3.9 % respectivamente [18,21]. No obstante, la producción de hidrogeno a partir de combustibles fósiles no es una opción viable en razón a que estas fuentes son recursos limitados no renovables [18,25]. El empleo de otros recursos alternativos como el agua implica un gran aporte energético en la obtención de hidrógeno, y otras fuentes como la energía solar y la eólica, son energías intermitentes que ocasionan variaciones en la cantidad producida de H₂ durante el día y es dependiente de la ubicación geográfica [22].

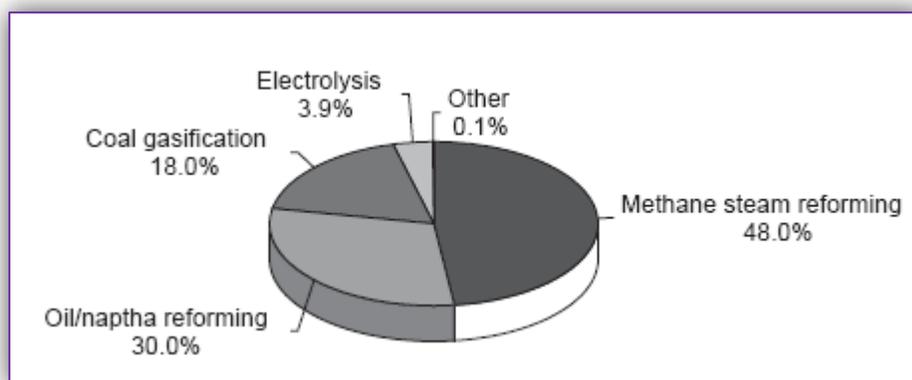


Figura 1.1 Fuentes de producción de hidrógeno [24].

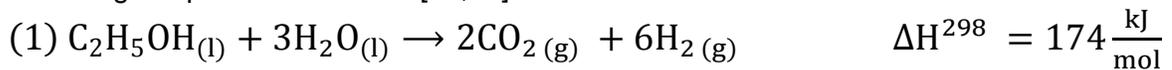
1.1 Producción de hidrógeno a partir de etanol

El etanol es una fuente promisoría para la producción de hidrógeno debido a su contenido relativamente elevado de hidrógeno (en base molar), alta disponibilidad, facilidad de almacenamiento, manipulación, y obtención a partir de fuentes renovables como la caña de azúcar y residuos sólidos agroindustriales [6,23,26,27].

La obtención de hidrógeno puede llevarse a cabo mediante el reformado catalítico de etanol cuya transformación se logra a través de 3 rutas de reacción: reformado con vapor, oxidación parcial y reformado con vapor oxidativo [26].

1.1.1 Reformado con vapor

El reformado con vapor (reacción 1) es una reacción endotérmica que produce 6 moles de hidrógeno por mol de etanol [28,29].



La reacción representa el sistema de reformado más eficiente en la producción de hidrógeno [30,31]. No obstante, el reformado de etanol involucra una serie de reacciones paralelas (deshidratación, descomposición, deshidrogenación, formación de coque, etc) [31] tal como se indica en la **figura 1.2**

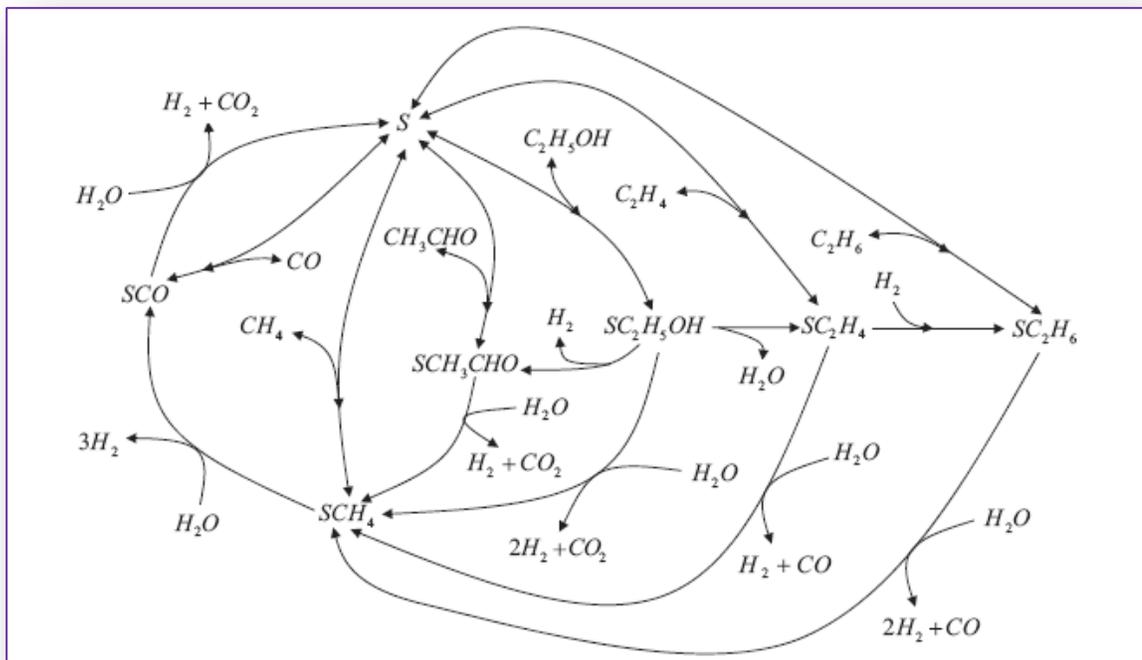


Figura 1.2 Posibles rutas de reacción para el reformado con vapor de etanol [32]

Dado su carácter endotérmico ($\Delta H > 0$) la reacción 1 requiere una fuente externa de energía, y puede verificarse a una temperatura superior a 300°C [4].

Una descripción más detallada de las posibles rutas de reacción para el reformado con vapor se indica en la **tabla 1.1** [4,8,32,33].

Tabla 1.1 Reacciones posibles en el reformado con vapor de etanol

Nombre de la reacción	Esquema de reacción	
Deshidratación de etanol	$C_2H_5OH \rightarrow C_2H_4 + H_2O$	ΔH^{298} 45 kJ/mol
Polimerización	$C_2H_4 \rightarrow C$	ΔH^{298} -171.5 kJ/mol
Descomposición de etanol a metano	$C_2H_5OH \rightarrow CH_4 + CO + H_2$	ΔH^{298} 49 kJ/mol
Reformado con vapor de metano	$CH_4 + H_2O \rightarrow 3H_2 + CO$	ΔH^{298} 205 kJ/mol
Deshidrogenación de etanol	$C_2H_5OH \rightarrow C_2H_4O + H_2$	ΔH^{298} 68 kJ/mol
Descomposición de acetaldehído	$C_2H_4O \rightarrow CH_4 + CO$	ΔH^{298} -18.9 kJ/mol
Reformado de acetaldehído	$C_2H_4O + H_2O \rightarrow 3H_2 + 2CO$	ΔH^{298} 296.5 kJ/mol
Descomposición de etanol a acetona	$2C_2H_5OH \rightarrow CH_3COCH_3 + CO + 3H_2$	ΔH^{298} 141.5 kJ/mol
Reacción de metanación	$CO + 3H_2 \rightarrow CH_4 + H_2O$ $CO_2 + 3H_2 \rightarrow CH_4 + 2H_2O$	ΔH^{298} -206.1 kJ/mol ΔH^{298} -164.9 kJ/mol
Formación de coque a partir de metano	$CH_4 \rightarrow H_2 + C$	ΔH^{298} 74.8 kJ/mol
Reacción de Boudouard	$2CO \rightarrow CO_2 + C$	ΔH^{298} -171.5 kJ/mol
Reacción de desplazamiento de agua (WGS, Water gas shift)	$CO + H_2O \rightarrow H_2 + CO_2$	ΔH^{298} -41.2 kJ/mol

La reacción de reformado está acompañada por dos reacciones de gran importancia, la reacción de desplazamiento de agua (WGS, Water Gas Shift), y la reacción de metanación. El equilibrio de la reacción de reformado se favorece a altas temperaturas, mientras que la reacción WGS se desplaza hacia la producción de CO y H₂O a altas temperaturas, disminuyendo la concentración de hidrógeno. La reacción de metanación también influye en la distribución de productos, especialmente a bajas temperaturas, donde se dan las condiciones favorables para que esta se verifique. La composición de los productos finales, estará gobernada por el equilibrio entre estas dos reacciones [33].

La composición en el equilibrio para los productos del reformado de etanol con vapor en función de la temperatura, se indica en la **figura 1.3**. A baja temperatura se observan (metano y dióxido de carbono) como los principales productos de la reacción, sin embargo, al incrementar la temperatura, la composición de metano, dióxido de carbono y agua disminuyen considerablemente, y se incrementa la cantidad de hidrógeno y de monóxido de carbono.

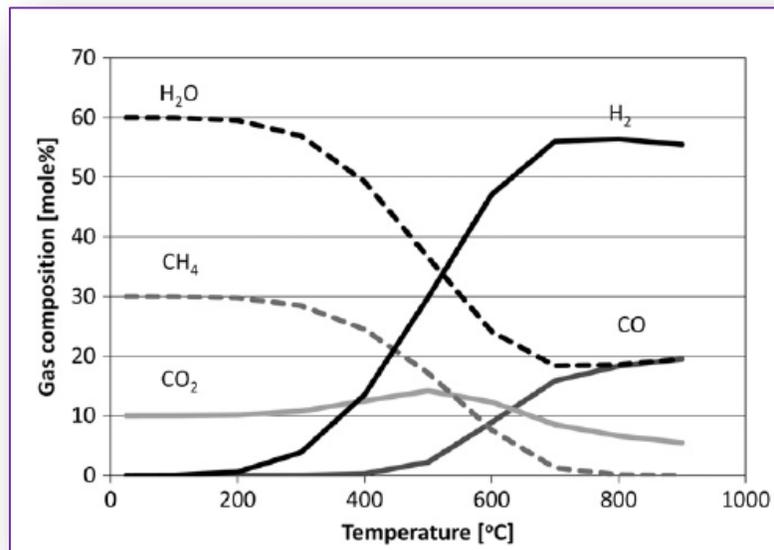


Figura 1.3 Composición de productos en el equilibrio para una mezcla equimolar etanol/agua [33].

De otro lado, no solo la temperatura sino la relación molar agua/etanol afectan el rendimiento a hidrógeno. El comportamiento de estas variables se refleja en la **figura 1.4**, donde es evidente que un incremento de la temperatura y de la relación agua/etanol, favorecen la producción de hidrógeno.

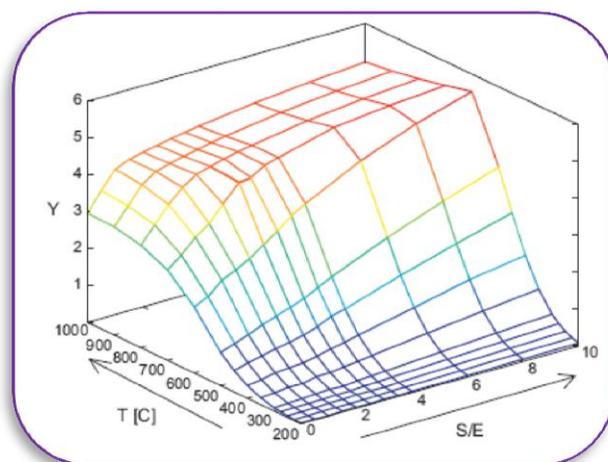
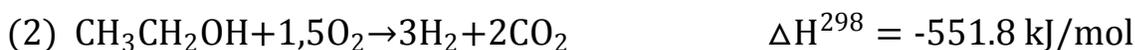


Figura 1.4 Rendimiento a Hidrógeno en el reformado con vapor en función de la temperatura y la composición agua/etanol (S, steam = agua E= etanol) [26].

1.1.2 Reformado parcial oxidativo

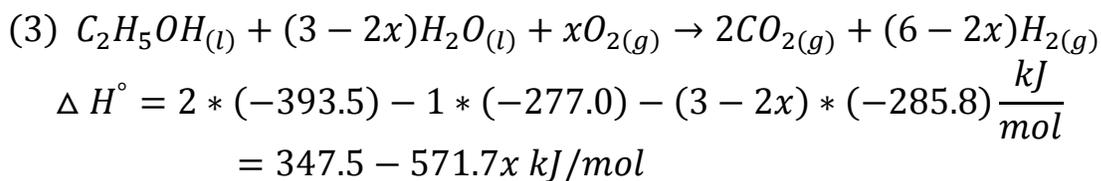
El reformado parcial oxidativo (POX, partial oxidation) de etanol es otra alternativa para la obtención de hidrógeno como se muestra en la reacción 2 [31].



El POX es una reacción exotérmica, con tiempos de respuesta muy rápidos y con un diseño de reactor compacto apropiado para celdas de combustión en vehículos. No obstante, el bajo rendimiento a hidrógeno en comparación con el reformado con vapor se presenta como su principal desventaja [34-36].

1.1.3 Reformado con vapor oxidativo

El reformado con vapor oxidativo de etanol (OSR, oxidative steam reforming) combina el reformado con vapor y el reformado parcial oxidativo en un solo reactor siguiendo la reacción 3 [26].

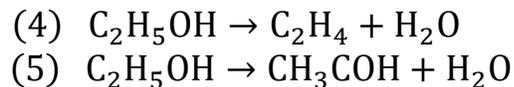
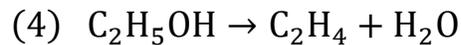


El calor generado en la oxidación parcial promueve la reacción endotérmica del reformado con vapor [37]; la relación oxígeno/etanol (O/E) determina el carácter endotérmico o exotérmico de la reacción [26]. La adición de agua y oxígeno en la reacción pueden maximizar la producción de hidrógeno y minimizar la cantidad de

monóxido de carbono en el proceso exotérmico [38]; igualmente, la adición de oxígeno contribuye a la reducción de especies carbonáceas [39].

En el caso particular donde las condiciones de operación se ajustan para aproximarse al balance térmico, la reacción OSR se denomina reformado autotérmico (ATR, autothermal reforming) [5,37,40].

En el reformado autotérmico, el etanol puede ser transformado a través de dos reacciones principales: la deshidratación (reacción 4) o la deshidrogenación (reacción 5)



Si la transformación se lleva a cabo a través de la reacción 4, el etileno producido se adsorbe fuertemente sobre los sitios activos del catalizador conduciendo a la formación de coque vía polimerización. Si por el contrario se favorece la producción de acetaldehído (reacción 5), este actúa como un producto intermediario que puede transformarse en productos como CH_4 , CO , CO_2 e H_2 por descomposición, reformado con vapor o a través de la reacción WGS. La deshidrogenación es la ruta más favorable para la generación de hidrógeno en este reformado de etanol [41].

De otra parte, el efecto de la temperatura y de la relación molar agua/etanol en el rendimiento a hidrógeno en el reformado autotérmico del etanol se indica en la **figura 1.5**.

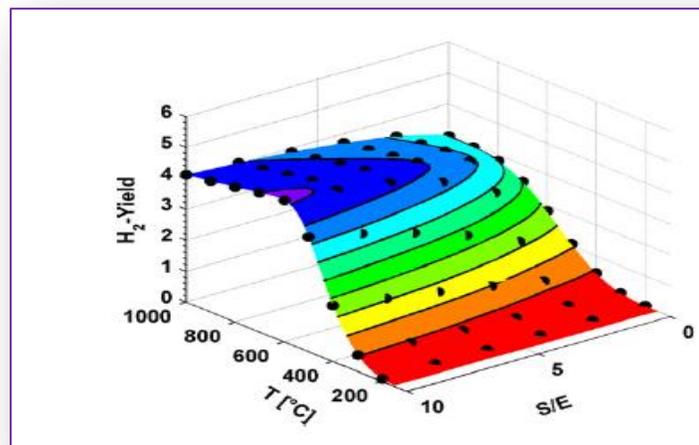


Figura 1.5 Rendimiento a H_2 (mol H_2 /mol etanol) en el reformado autotérmico. Relación molar oxígeno/etanol = 0.5 [42]

Es evidente que el rendimiento a hidrógeno disminuye al disminuir la temperatura y la relación agua/etanol.

La distribución general de productos en la reacción de reformado autotérmico se indica en la **figura 1.6** donde se revela el rápido incremento en producción de hidrógeno en temperaturas superiores a 500°C. Se evidencia igualmente la formación de especies carbonáceas (C_s) a temperaturas < 700°C, las cuales son atribuidas a la reacción de Boudouard (tabla 1.1) y a la directa formación de estas a partir de hidrocarburos.

De otro lado, la mayor cantidad de metano se obtiene a 200°C y luego disminuye con el incremento de la temperatura, hasta alcanzar un valor mínimo hacia los 700°C, en razón a que en estas condiciones se favorece el reformado [43].

De las tres reacciones posibles para sintetizar H_2 por reformado catalítico de etanol, ésta última vía ha sido la menos estudiada en literatura. En tal sentido, este trabajo contribuye con el estudio de esta reacción como promisoría para la producción de hidrógeno a partir de etanol.

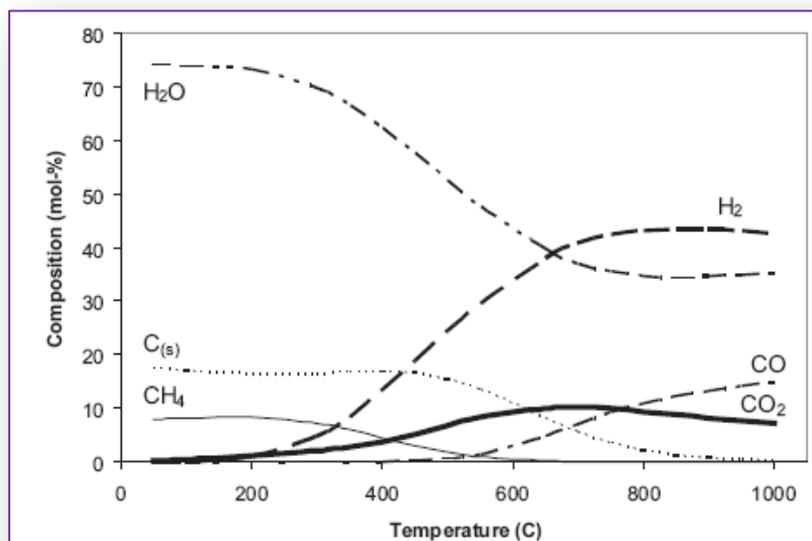


Figura 1.6 Composición de productos en el equilibrio para la reacción de reformado autotérmico en función de la temperatura.

Relación molar agua/etanol = 2 y relación molar oxígeno/etanol = 0.2 [43].

2. Catalizadores para la producción de hidrógeno por reformado de etanol con vapor

Los catalizadores empleados en la reacción de reformado con vapor incluyen óxidos, metales de transición, mezcla de metales y metales nobles soportados.

Los sistemas catalíticos empleados en los procesos de reformado deben cumplir con los siguientes requerimientos: (i) Producción selectiva de H_2 , (ii) deshidrogenación de etanol, (iii) rompimiento del enlace C-C de las especies para producir CO y CH_4 , (iv) reformado

de productos C_1 para generar hidrógeno, (v) inhibición de las reacciones que conducen a la formación de coque [4,31].

2.1 Catalizadores de metales nobles soportados

Los catalizadores de metales nobles han sido empleados en la reacción de reformado con vapor en razón a su alta actividad catalítica. Entre el grupo de metales nobles soportados, el Rh aparece como el metal más activo en el reformado con vapor de etanol [4]. Liguras et al. [44] reportan el desempeño catalítico de Rh, Ru, Pt, Pd sobre diferentes soportes (Al_2O_3 , MgO, TiO_2) variando el contenido metálico entre 0 y 5 %p/p. Los catalizadores de Rh son significativamente más activos y selectivos en el reformado de etanol que los de Pt, Ru y Pd empleando la misma cantidad de fase activa. Breen et al. [6] estudian igualmente la actividad catalítica de Rh, Pd y Pt sobre diferentes soportes y señalan el siguiente orden de actividad $Rh > Pd > Ni = Pt$, destacando el desempeño catalítico del Rh sobre alúmina. Sin embargo, Cavallaro [45] reporta la desactivación del catalizador de Rh/Al_2O_3 , y relaciona la disminución de la actividad catalítica con la presencia del soporte, ya que la acidez de éste promueve una alta concentración de etileno en el lecho catalítico, lo que conduce a la formación de carbono “whiskers”.

La **tabla 1.2** resume algunos de los catalizadores de metales nobles que han sido reportados para esta reacción.

Tabla 1.2 Catalizadores de metales nobles en la reacción de reformado con vapor de etanol.

Catalizador	T (°C) reacción	Relación S:E*	Conversión de etanol	Selectividad H_2 (%)	Ref
Rh(1% p/p)/ γ - Al_2O_3 Pt (1%p/p)/ γ - Al_2O_3 Pd (0,5 %p/p) / γ - Al_2O_3	400-750	3:1	100 100 100	~70 ~45 ~50	[6]
Rh(1% p/p)/ γ - Al_2O_3 Rh(2% p/p)/ γ - Al_2O_3 Ru (1% p/p)/ γ - Al_2O_3 Ru (5% p/p)/ γ - Al_2O_3 Pt (1% p/p)/ γ - Al_2O_3 Pd (1% p/p)/ γ - Al_2O_3	800	3:1	100 100 42 100 60 55	~95 ~96 ~55 ~96 ~65 ~60	[44]
Rh (3% p/p)/MgO Pd(3%p/p)/MgO	650	4.2:1	99 10	91 70	[46]
Ru (1% p/p)/ CeO_2 Rh (1% p/p)/ CeO_2	450	3:1	>90	57 82	[47]
Rh (1% p/p)/ ZrO_2	400-500	8:1	100	~70	[48]
Rh(5% p/p)/ γ - Al_2O_3	550-650	8.4:1	100	~ 60	[49]

*(S, steam = H_2O , E= CH_3CH_2OH)

Es evidente que la conversión de etanol y la selectividad a hidrógeno varían con la temperatura de reacción y con la relación molar de los reactantes. A pesar de que los catalizadores de metales nobles son muy promisorios para el reformado de etanol, el alto costo de los metales es la principal desventaja para el empleo de estos en la producción de hidrógeno vía reformado catalítico [4,50].

2.2 Catalizadores de metales de transición

Metales de transición como Cu, Co y Ni principalmente, se han reportado como fases activas para el reformado de etanol [4,5,8].

2.2.1 Catalizadores de níquel

Los catalizadores de níquel son ampliamente empleados en la reacción de reformado con vapor de etanol, debido a que es un metal altamente activo en el rompimiento del enlace C-C [5].

Diversos trabajos reportan catalizadores de níquel sobre diferentes soportes. Así por ejemplo, Sun et al. [51] estudian tres catalizadores de níquel, Ni/Y₂O₃, Ni/La₂O₃ y Ni/Al₂O₃, de los cuales el Ni/Y₂O₃ y el Ni/La₂O₃ revelan alta actividad en el reformado de etanol a 250°C, con una conversión de 81.9% y 80.7% y una selectividad a hidrógeno de 43.1% y 49.5% respectivamente. Al incrementar la temperatura a 320°C, la conversión se incrementa a 93.1% y 99.5 % y la selectividad a hidrógeno es de 53.2% y 48.5 % respectivamente. El catalizador Ni/Al₂O₃ reveló la más baja actividad y selectividad.

Fatsikostas et al. [52] igualmente reportan el estudio de catalizadores de níquel sobre La₂O₃, Al₂O₃, YSZ(circonia-itra) y MgO. El Ni/La₂O₃, muestra la mayor actividad y selectividad en la producción de hidrógeno y la mayor estabilidad en el reformado con vapor de etanol.

Óxidos de níquel tipo espinela NiB₂O₄ (B= Al, Fe, Mn) se han estudiado igualmente en el reformado de etanol [53]. La conversión de etanol sobre estos óxidos sin pre tratamiento de reducción es comparable al comportamiento catalítico del Ni/Al₂O₃ pre reducido. El óxido NiAl₂O₄, muestra mayor estabilidad (48 h), mientras que la actividad de NiFe₂O₄ y NiMn₂O₄ es reducida por la formación de depósitos carbonáceos.

Freni et al. [54] reportan el sistema catalítico Ni/MgO, el cual muestra alta selectividad a hidrógeno y dióxido de carbono, atribuido a la baja tendencia de la formación de monóxido de carbono por reacciones de metanación y descomposición de etanol; adicionalmente, la característica básica del soporte, disminuye la formación de coque en el catalizador.

Fatsikostas et al. [55] remarcan el efecto del soporte en los catalizadores de níquel; la Al₂O₃, promueve la reacción de deshidratación mientras que el La₂O₃ favorece la reacción de deshidrogenación. En presencia de alúmina, la formación de coque ocurre a una velocidad más alta y si se lleva a cabo una impregnación de Al₂O₃ con La₂O₃, se reduce significativamente la velocidad de formación de depósitos carbonáceos.

Profeti et al. [56]. evalúan igualmente el sistema Ni/ La₂O₃-Al₂O₃ modificado con metales nobles (Pt y Pd). La presencia de La₂O₃ dispersa en la alúmina, previene la formación de aluminato de níquel inactivo.

Benito et al. [57] estudian la influencia de la fase activa en la reacción de reformado (Ni, Co y Cu) soportados sobre zirconia. Los catalizadores de níquel y cobalto evidencian a 700°C la mayor actividad, logrando 100% de conversión de etanol y ~ 70% de selectividad a hidrógeno.

Otras investigaciones sobre el efecto del soporte en los catalizadores de níquel es desarrollada por Yang et al. [58] quienes reportan que el catalizador de níquel soportado sobre ZnO presenta el mejor desempeño en el reformado de etanol comparado con el metal soportado en La₂O₃, MgO y γ -Al₂O₃.

Coleman et al. [59] evalúan la producción de hidrógeno empleando catalizadores de níquel soportados sobre óxidos mixtos de Mg-Al, revelando mejor actividad y selectividad a H₂ y CO_x que los sistemas catalíticos de níquel soportados sobre óxidos puros. El desempeño catalítico de los materiales es atribuido a la formación de la fase MgAl₂O₄, que reduce la incorporación de níquel en el soporte, y le permite estar en su forma activa. Adicionalmente, la incorporación de Mg y Al en el MgAl₂O modera las propiedades básicas y ácidas del soporte, favoreciendo una mejor actividad, selectividad y estabilidad por disminución de las reacciones que conducen a la producción de subproductos.

2.2.2 Catalizadores de cobalto

Los catalizadores de cobalto soportados son ampliamente estudiados en la literatura dado que favorecen el rompimiento del enlace C-C de las especies formadas en el reformado de etanol [60].

Haga et al. [61] estudian el efecto del soporte (Al₂O₃, SiO₂, MgO, ZrO₂ y C) en catalizadores de cobalto y encuentran que la composición de los productos varía de acuerdo con el soporte empleado; la selectividad a hidrógeno disminuye siguiendo el orden Co/Al₂O₃>Co/ZrO₂>Co/MgO>Co/SiO₂>Co/C. El catalizador Co/Al₂O₃ suprime la reacción de metanación de CO y la descomposición de etanol a metano.

Por el contrario Cavallaro et al. [62], proponen el MgO como el soporte más adecuado en catalizadores de cobalto, siendo el sistema Co (20% p/p)/MgO más estable (baja formación de coque) que el Co/ Al₂O₃.

Batista et al. [63] estudian sistemas catalíticos formados por Co/Al₂O₃ y Co/SiO₂ y resaltan el incremento en la conversión de etanol al incrementar el contenido de cobalto en los catalizadores. La formación de etileno se alcanza con bajos contenidos de cobalto. El catalizador Co/Al₂O₃ es el más eficiente en la eliminación del monóxido de carbono durante la reacción.

El método de síntesis (sol-gel, impregnación y sol-gel-impregnación) en la preparación de los catalizadores Co/Al₂O₃ y Co/SiO₂ es evaluado por Koddouri et al. [64]; la selectividad a hidrógeno y la distribución de productos dependen del método de preparación y del soporte empleado. El catalizador Co/SiO₂, sintetizado por el método sol-gel disminuye drásticamente la formación de metano pero incrementa la producción de acetaldehído.

De otro lado, el estudio de catalizadores de cobalto (1% p/p) preparados por impregnación de Co₂(CO)₈ sobre diferentes soportes (MgO, γ -Al₂O₃, SiO₂, TiO₂, V₂O₅,

ZnO, La₂O₃, CeO₂, y Sm₂O₃) reporta que el Co/ZnO tiene el mejor desempeño catalítico: 100% de conversión de etanol y selectividad a hidrógeno 73,8 % y 24,2 % a CO₂ [65].

Llorca et al. [66] evalúan el efecto de la adición de sodio como promotor en Co/ZnO; la presencia del promotor se relaciona con un aumento significativo en el desempeño catalítico en términos de rendimiento a hidrógeno y estabilidad, en comparación con materiales no promovidos. Una disminución en la formación de depósitos carbonáceos está relacionada con la presencia de sodio en el catalizador [66].

Song et al. [67] estudian catalizadores de cobalto soportado sobre γ -Al₂O₃, TiO₂, ZrO₂. Los resultados de reacción y quimisorción con hidrógeno indican que el catalizador soportado sobre ZrO₂ presenta la mejor dispersión y la mayor actividad catalítica

3. Catalizadores para la producción de hidrógeno por reformado parcial oxidativo de etanol

3.1 Catalizadores de metales nobles

El estudio de los catalizadores para reformado parcial oxidativo de etanol ha sido ampliamente desarrollado por Mattos et al. [35] quienes evalúan el efecto de la naturaleza de los soportes en catalizadores de platino (Pt/Al₂O₃, Pt/ZrO₂, Pt/CeO₂ y Pt/Ce_{0,50}Zr_{0,50}O₂). La distribución de productos se relaciona con las propiedades redox de los catalizadores; en aquellos donde existe alta capacidad de almacenamiento de oxígeno (Pt/CeO₂ y Pt/Ce_{0,50}Zr_{0,50}O₂), se favorece la formación de especies acetato que se puede descomponer a CH₄ y/o oxidarse a CO₂ vía carbonato. La baja capacidad de almacenamiento de O₂ del sólido Pt/ZrO₂ conduce a la alta formación de especies etoxi, las cuales pueden deshidrogenarse o desorberse como acetaldehído. Para el catalizador Pt/Al₂O₃, la producción de ácido acético esta relacionada con el carácter ácido del soporte.

En otro estudio, Mattos et al. [36] evalúan la naturaleza del sitio metálico (Co, Pt, Pd) soportado en CeO₂. Igualmente la distribución de productos varía con la naturaleza del metal. El catalizador Co/CeO₂ favorece la producción de acetaldehído mientras que el Pd/CeO₂ y el Pt/CeO₂ producen principalmente metano. Co y Pt conducen a la formación de especies etoxi que pueden deshidrogenarse para producir acetaldehído, mientras que el Pd favorece principalmente la formación de especies acetato.

Lima et al. [68] evalúan el comportamiento catalítico de Pt/CeZrO₂ en los 3 tipos de reformado de etanol y señalan el efecto benéfico del oxígeno en la estabilidad del catalizador desde el punto de vista de la conversión de etanol. No obstante, en el reformado parcial oxidativo se afecta negativamente la selectividad a hidrógeno dado que una fracción significativa de este se puede oxidar a agua.

Hsu et al. [69] reportan el estudio de catalizadores de platino, Pt/Al₂O₃, Pt/ZnO preparados por impregnación y Pt/ZrO₂, preparado por sol-gel. La selectividad a hidrógeno incrementa con la dispersión de las partículas, encontrando el mejor desempeño catalítico con el Pt/ZrO₂, con una conversión de etanol de 51% y selectividad a hidrógeno de 97% a 370 K, empleando una relación molar etanol/oxígeno 1/1.

3.2 Catalizadores de metales de transición

El empleo de catalizadores de níquel para la oxidación parcial de etanol ha sido estudiado por Liguras et al. [70]. El catalizador Ni/La₂O₃ soportado sobre el monolito de cordierita evidencia buen desempeño catalítico y excelente estabilidad a pesar de la formación de depósitos carbonáceos. El catalizador de Ni soportado sobre zirconia-alumina se reporta como el material que conduce a los mejores resultados catalíticos. Rodriguez et al. [71] reportan catalizadores de níquel-alúmina sobre monolitos de cordierita, los catalizadores presentan alta dispersión de γ -Al₂O₃ y el NiO sobre la superficie de la cordierita puede ser efectivo en la deshidrogenación de etanol y favorece la producción de hidrogeno a altas temperaturas. Al incrementar la temperatura se logra el 100% de conversión de etanol y se favorece la reacción de desplazamiento de agua (WGS, water gas shift). Se evidencia la presencia de carbono filamentosos sobre el catalizador después de varios días de reacción causando la degradación de la estructura monolítica. El estudio de catalizadores de cobalto [72] sobre este mismo tipo de monolitos muestran la baja relación CO₂/CO en los productos, sugiriendo que el equilibrio de la reacción WGS limita la cantidad de hidrógeno producido. El catalizador no muestra desactivación después de 30 horas de reacción, no obstante, se evidencia la presencia de depósitos carbonáceos en el material.

4. Catalizadores para reformado oxidativo de etanol (OSR) o autotérmico (ATR)

4.1 Catalizadores de metales nobles

Los principales catalizadores de metales nobles reportados en la reacción OSR se resumen en la [tabla 1.3](#).

Tabla 1.3 Catalizadores de metales nobles y condiciones de reacción en el OSR

Catalizador	Reacción	Temperatura (°C)	O ₂ /CH ₃ CH ₂ OH/H ₂ O	Ref
Pt/Al ₂ O ₃ modificado con Ce y La	OSR	575-716	0.36/1/2.28	[27]
Rh/CeO ₂	ATR	350-800	0.5-2/1/3	[38]
Rh/ZrO ₂ Pt/ZrO ₂ RhPt/ZrO ₂	ATR	400-900	0.2/1/2	[43]
Pd/SiO ₂ Pd/ZnO	OSR	275-450	0.5/1/13	[73]
Ir, Ru, Rh, Pd Soportes Al ₂ O ₃ , CeO ₂ , ZrO ₂ y La ₂ O ₃	OSR ATR	400-700 640 y 650	0.83/1/3 0.9-1.4/1/2	[74]

Rh/CeO ₂	ATR	327-727	0.6/1/1.8	[75]
Rh/Al ₂ O ₃	ATR	650	0.19/1/4.2	[76]
Rh (5%)/Al ₂ O ₃	ATR	650	0,2-1.1/1	[77]

De acuerdo con el estudio de estabilidad (24 horas) para la reacción ATR a 700°C, reportado por Gutierrez et al. [43], el catalizador Rh/ZrO₂ es activo solo durante las 15 primeras horas de reacción; la conversión de etanol disminuye a 95% al final del ensayo. Con el catalizador Pt/ZrO₂, la conversión de etanol se mantiene en un 64% durante todo el ensayo. Para los dos catalizadores, la producción de hidrógeno disminuye después de 6 horas de reacción. La desactivación de los catalizadores puede ser atribuida a la deposición de especies carbonáceas, sinterización de la fase activa y encapsulación de los sitios metálicos en el soporte. Durante la reacción ATR, las especies metálicas se encapsulan dentro del soporte y la superficie activa es reducida, causando una disminución en la producción de hidrógeno. La sinterización de la fase activa es la responsable de la disminución del área activa en el catalizador Pt/ZrO₂, lo cual se relaciona con una baja producción de hidrógeno.

Chen et al. [74] reportan en un estudio de estabilidad (40 horas) para el catalizador Ru(5)/La₂O₃ en la reacción de reformado autotérmico entre 600 y 650°C, una disminución del 10% en la conversión de etanol y 5 % en la producción de hidrógeno.

Cavallaro et al [77] resaltan que empleando el catalizador Rh/Al₂O₃ en la reacción ATR, la selectividad se ve afectada por la sinterización después de 100 horas de reacción, cambiando la selectividad de los productos y disminuyendo el rendimiento a H₂.

4.2 Catalizadores de metales de transición

Óxidos mixtos de CuNiZnAl preparados a partir de precursores tipo hidrotalcita han sido empleados por Velu et al. [40] para el reformado oxidativo de etanol. A una temperatura de reacción de 300°C, empleando el catalizador CuNiC-3 (relación atómica Cu:Ni:Zn:Al 0.93:2.99:0.81:1) y después de 3 horas de reacción, la conversión más alta de etanol es ~ 95% con un rendimiento a H₂ de 2.8 moles/mol de etanol. Los catalizadores con alto contenido de Cu favorecen la deshidrogenación de etanol a acetaldehído. La adición de Ni favorece el rompimiento del enlace C-C produciendo CO, CO₂ y CH₄.

Hung et al. [41] reportan catalizadores de Ni-Ce/Al₂O₃ y Ni-Ce-Fe/Al₂O₃ preparados por impregnación para la reacción ATR de etanol a 600°C. Los autores resaltan el efecto promotor de los metales Fe y Ce en la conversión de etanol y la selectividad a hidrógeno respecto al catalizador de níquel convencional (Ni/Al₂O₃). El catalizador Ni-Ce-Fe/Al₂O₃ restringe la ruta de deshidratación de etanol e incrementa la actividad de transformación del acetaldehído a través de las rutas de descomposición, reformado con vapor, oxidación parcial y reacción de desplazamiento de agua.

Otros sistemas catalíticos como Ni/MgO y Ni/CeO son estudiados en el reformado ATR de etanol a 650°C. La cantidad de coque formado en condiciones ATR es menor que la

obtenida en el reformado con vapor de etanol. La presencia de oxígeno contribuye principalmente a la remoción de especies carbonáceas formadas durante la reacción y mantiene limpia la superficie de Ni, evitando la desactivación del catalizador [78].

Óxidos tipo perovskitas (LaMnO_3 , LaFeO_3 , LaCoO_3 , LaNiO_3) preparados por el método de combustión son investigados en la reacción de reformado autotérmico [79]. El catalizador LaNiO_3 se resalta como el sistema más activo y selectivo a H_2 . Comparado con el catalizador $\text{Ni/La}_2\text{O}_3$ preparado por impregnación, el catalizador de níquel derivado de perovskita es más activo, estable y selectivo a hidrógeno, lo que se atribuye a la buena dispersión de níquel en el LaNiO_3 . De Lima et al. [80] igualmente estudian catalizadores derivados de óxidos tipo perovskitas, $\text{La}_{1-x}\text{Ce}_x\text{NiO}_3$, ($x = 0, 0.05, 0.1, 0.4, 0.7$ y 1.0) en la producción de hidrógeno por reformado con vapor oxidativo de etanol. Los catalizadores son activos y selectivos a hidrógeno; la deposición de carbono se presenta en todos los catalizadores excepto en $\text{La}_{0.90}\text{Ce}_{0.10}\text{NiO}_3$ lo que se atribuye al tamaño de las partículas de níquel.

Fierro et al. [81] estudian catalizadores de Ni (11% y 20%)/ Al_2O_3 y bimetálicos para OSR; el catalizador Ni 20%/ Al_2O_3 muestra alta selectividad a hidrógeno y buen desempeño catalítico en el intervalo de temperatura de 650°C a 800°C. El catalizador Ni 11%/ Al_2O_3 , muestra baja selectividad a hidrógeno debido a la producción de etileno, etano y acetaldehído. A 650°C el catalizador Ni (20%)Cu(0.6%)/ Al_2O_3 produce un ligero incremento en la selectividad de hidrógeno debido a la reacción de reformado de metano. Entre 650°C y 750°C, la adición de Cr, Fe y Zn disminuye la producción de hidrógeno comparado con el catalizador de referencia (Ni 20%/ Al_2O_3). A 800°C la producción de hidrógeno disminuye en el siguiente orden Ni-Zn>Ni-Fe>Ni-Cr>Ni>Ni-Cr.

El catalizador CoMgAlFeO [41] derivado de precursores tipo hidrotalcita se reporta como un sistema promisorio en la reacción ATR. La conversión de etanol es cercana al 100 % con un rendimiento a H_2 igual a 3.2 mol/mol etanol después de 30 horas de reacción. El buen desempeño catalítico es atribuido a la estabilidad de las especies de cobalto, alta área superficial y al efecto sinérgico entre Fe y Co.

El efecto del tamaño de las partículas de cobalto en la reacción OSR es investigado para catalizadores de cobalto sobre nanofibras de carbono [82]. Partículas con tamaño < 4 nm, muestran cantidades significativas de acetaldehído y baja cantidad de hidrógeno con respecto a catalizadores con tamaño de partícula más grande. Los autores atribuyen este resultado a la dificultad del rompimiento del enlace C-C sobre partículas de cobalto pequeñas dentro de las condiciones OSR debido a alto grado de oxidación de las partículas durante la reacción.

De acuerdo con los estudios de Sun et al.[83] para la reacción ATR, a 527 °C, y con una relación oxígeno/etanol (O/E) = 0.25 y relación agua/ etanol (S/E) entre 1 y 10, el rendimiento a hidrógeno varía entre 1.5 y 4.3. Al incrementar la relación O/E, a un valor de 0.75 y empleando las mismas condiciones (S/E y temperatura) el rendimiento a H_2 disminuye encontrándose en el intervalo de 1.3 a 3.6. De otro lado, manteniendo la relación O/E igual a 0,75 y la relación S/E entre 1 y 10, e incrementando la temperatura a 727°C, el rendimiento a hidrógeno aumenta y se encuentra entre 2.9 y 4.0.

4.3. Óxidos mixtos a partir de compuestos tipo hidrotalcita

Los compuestos tipo hidrotalcita pertenecen al grupo de hidróxidos dobles laminares (LDH, layered double hydroxides) que forman parte de la familia de arcillas aniónicas naturales y sintéticas [10].

La hidrotalcita está estructuralmente relacionada con la brucita $Mg(OH)_2$; las láminas de brucita consisten de octaedros que comparten sus bordes en el cual, el catión Mg^{2+} se encuentra coordinado octaédricamente por 6 grupos OH; el reemplazo parcial de cationes Mg^{2+} por cationes Al^{3+} conduce a la formación de la hidrotalcita, generándose una carga parcial positiva ($Mg_3Al(OH)_8^+$) que es compensada por aniones carbonato $(CO_3)_{1/2} \cdot 2H_2O^-$ que se localizan en la región interlaminares [14].

La representación esquemática de la estructura hidrotalcita se indica en la **figura 1.7** [11,84].

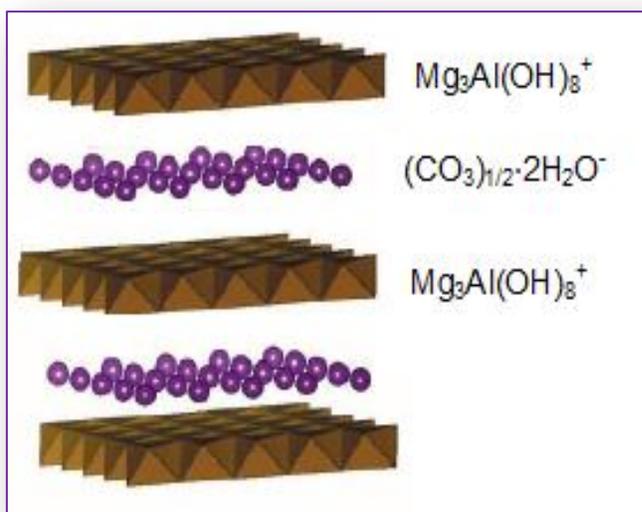


Figura 1.7 Representación esquemática de una hidrotalcita

La mayoría de los materiales tipo hidrotalcita están basados en la combinación de cationes divalentes y trivalentes, y pueden representarse a través de la fórmula general $M^{II}_{1-x}M^{III}_x(OH)_2^{x+}(A^{n-})_{x/n} \cdot mH_2O$ donde M^{II} representa el metal divalente, M^{III} el metal trivalente y A^{n-} el anión interlaminares. El valor de x representa la relación $M^{III}/(M^{III}+M^{II})$ el cual se encuentra comprendido entre 0.2 y 0.4 para fases puras de hidróxidos dobles laminares. Valores que no estén en este intervalo conducen a la formación de hidróxidos u óxidos libres del catión en exceso, mezclados con la fase hidrotalcita [11].

Diferentes cationes divalentes y trivalentes pueden formar hidróxidos dobles laminares por reemplazo total o parcial de Mg^{II} y Al^{III} en la lámina tipo brucita. Entre los cationes divalentes se encuentran Fe, Co, Ni, Mg, Cu, Zn, Mn, etc y entre los trivalentes están el Al, Ga, Cr, entre otros [11,14].

El requerimiento más importante para estos cationes es que su radio no sea muy diferente al del Mg^{II} y el Al^{III} respectivamente. Cationes tetravalentes como Zr^{4+} y Sn^{4+} también se han incorporado en la lámina brucita [14].

Estos materiales han sido ampliamente investigados debido a sus aplicaciones, entre otras, como catalizadores y soportes catalíticos, en síntesis orgánica, foto degradación de residuos orgánicos, control de emisiones de gases de efecto invernadero y producción de hidrógeno [10-13].

Cuando son sometidos a procesos de calcinación las hidrotalcitas permiten obtener óxidos mixtos con altas áreas superficiales, elevada dispersión de la fase metálica, propiedades básicas, estabilidad térmica y capacidad de reconstrucción de la estructura laminar o efecto memoria, lo que permite la reconstrucción de la estructura de la hidrotalcita original cuando se pone en contacto el producto resultante del tratamiento térmico, con soluciones acuosas que contengan varios aniones [9,14,15].

La estabilización del metal activo dentro de una estructura de este tipo, permite incrementar la temperatura de reacción del reformado de etanol y al mismo tiempo, evita la sinterización del metal e incrementa la selectividad a hidrógeno. Así, la incorporación del metal activo dentro de una matriz de óxidos mixtos, puede ser una estrategia interesante para estabilizar el centro metálico o sitio activo del catalizador [3].

En la literatura aparecen algunos reportes [40,85,86] donde se emplean este tipo de materiales como sistemas catalíticos para el reformado oxidativo de etanol o ATR.

5. Síntesis de precursores tipo hidrotalcita por coprecipitación e hidrólisis de urea

La coprecipitación y la hidrólisis de urea son métodos empleados en la síntesis de precursores tipo hidrotalcita [14]. La coprecipitación es el método de síntesis más ampliamente utilizado y en el que se permite la síntesis de un gran número de hidróxidos dobles laminares, con aniones CO_3^{2-} , Cl^- o NO_3^- , en su espacio interlaminar. En este el pH de la síntesis se mantiene constante por la adición simultánea de una solución básica y la solución de los metales [9,10,14].

La hidrólisis de urea o precipitación homogénea es una metodología donde el material hidrotalcita es generada lentamente por la descomposición in situ de la urea, evitándose la sobresaturación durante el mezclado de los reactivos, reduciendo el número de núcleos formados, y generando así, precursores con mayor tamaño y más cristalinos que los obtenidos por otras metodologías. Esta metodología es aplicada en la obtención de hidrotalcitas con aniones carbonato en su estructura [10].

La optimización de las variables (temperatura, tiempo de síntesis, concentración de urea, relación urea/metal) en la metodología de la hidrólisis de urea, permite la obtención de hidrotalcitas altamente cristalinas y uniformes [87]. La obtención de partículas uniformes por esta metodología se logra por la liberación lenta de los iones hidroxilo provenientes de la descomposición de la urea en la solución de las sales metálicas [88]. La hidrólisis lenta conduce a un bajo grado de sobresaturación durante la precipitación, resultando en una disminución de la velocidad de nucleación. Por el contrario, en la metodología de la coprecipitación convencional a pH constante, la precipitación de los hidróxidos se inicia

inmediatamente con la primera gota de la solución básica que es adicionada sobre la solución de los cationes (o viceversa) y así, la nucleación y el crecimiento de las partículas ocurren simultáneamente conduciendo a la formación de partículas con una distribución amplia de tamaño de partícula [89].

Cuando se emplea una base retardante, como agente precipitante (urea), el paso de nucleación puede separarse del paso de crecimiento de las partículas, y esto conduce a una distribución estrecha en el tamaño de partícula [14,90]. Este comportamiento puede resultar muy conveniente en la preparación de catalizadores donde el tamaño y la distancia interpartícula son parámetros críticos.

6. Conclusiones

Las principales evidencias reportadas en la literatura pueden resumirse en los siguientes aspectos:

- El reformado autotérmico de etanol es una ruta altamente selectiva hacia la producción de hidrógeno que minimiza la velocidad de formación de depósitos carbonáceos sobre el catalizador [34].
- Con el propósito de lograr altas conversiones de etanol y favorecer la selectividad a hidrógeno a través del reformado de etanol, diferentes sólidos, óxidos de metales de transición y metales nobles soportados, han sido preparados empleando diferentes metodologías de síntesis [8].
- El cobalto y el níquel han sido reportados como fases activas para la producción de hidrógeno a través del reformado de etanol debido a la capacidad que poseen para el rompimiento del enlace C-C [4,5,8].
- Óxidos mixtos preparados a partir de compuestos tipo hidrotalcita se destacan en la literatura por presentar entre otros, propiedades básicas y alta estabilidad térmica, en razón a la incorporación de la fase activa en la estructura del óxido y a la alta dispersión alcanzada para la fase metálica [3].
- La metodología de síntesis de hidrotalcita por hidrólisis de urea parece una ruta conveniente para la obtención de óxidos mixtos activos y selectivos en el reformado autotérmico de etanol.

6. Referencias

1. Yolcular, S. Hydrogen Production for Energy Use in European Union Countries and Turkey. *Energy Sources, Part A: Recovery, Utilization, and Environmental Effects*, **2009**. 31(15): 1329-1337.
2. Holladay, J. D.; Hu, J.; King, D. L.; Wang, Y. An overview of hydrogen production technologies. *Catalysis Today*, **2009**. 139(4): 244-260.
3. Guil-López, R.; Navarro, R. M.; Peña, M. A.; Fierro, J. L. G. Hydrogen production by oxidative ethanol reforming on Co, Ni and Cu ex-hydrotalcite catalysts. *International Journal of Hydrogen Energy*, **2011**. 36(2): 1512-1523.
4. Bshish, A.; Yaakob, Z.; Narayanan, B.; Ramakrishnan, R.; Ebshish, A. Steam-reforming of ethanol for hydrogen production. *Chemical Papers*, **2011**. 65(3): 251-266.

5. Ni, M.; Leung, D. Y. C.; Leung, M. K. H. A review on reforming bio-ethanol for hydrogen production. *International Journal of Hydrogen Energy*, **2007**. 32(15): 3238-3247.
6. Breen, J. P.; Burch, R.; Coleman, H. M. Metal-catalysed steam reforming of ethanol in the production of hydrogen for fuel cell applications. *Applied Catalysis B: Environmental*, **2002**. 39(1): 65-74.
7. Aprêtre, F.; Descorme, C.; Duprez, D. Bio-ethanol catalytic steam reforming over supported metal catalysts. *Catalysis Communications*, **2002**. 3(6): 263-267.
8. Haryanto, A.; Fernando, S.; Murali, N.; Adhikari, S. Current Status of Hydrogen Production Techniques by Steam Reforming of Ethanol: A Review. *Energy & Fuels*, **2005**. 19(5): 2098-2106.
9. Cavani, F.; Trifirò, F.; Vaccari, A. Hydrotalcite-type anionic clays: Preparation, properties and applications. *Catalysis Today*, **1991**. 11(2): 173-301.
10. Auerbach, S. M.; Carrado, K. A.; Dutta, P. K. *Layered double hydroxides. Handbook of Layered Materials*. M. Dekker. **2004**. New York:
11. Xu, Z. P.; Zhang, J.; Adebajo, M. O.; Zhang, H.; Zhou, C. Catalytic applications of layered double hydroxides and derivatives. *Applied Clay Science*, **2011**. 53(2): 139-150.
12. Daza, C. E.; Moreno, S.; Molina, R. Co-precipitated Ni–Mg–Al catalysts containing Ce for CO₂ reforming of methane. *International Journal of Hydrogen Energy*, **2011**. 36(6): 3886-3894.
13. Daza, C. E.; Gallego, J.; Moreno, J. A.; Mondragón, F.; Moreno, S.; Molina, R. CO₂ reforming of methane over Ni/Mg/Al/Ce mixed oxides. *Catalysis Today*, **2008**. 133-135(0): 357-366.
14. Forano, C.; Hibino, T.; Leroux, F.; Taviot-Guého, C., *Chapter 13.1 Layered Double Hydroxides*, in *Developments in Clay Science*, B. K. G. T. Faïza Bergaya, Gerhard L., Editors. **2006**, Elsevier. 1021-1095.
15. Basile, F.; Benito, P.; Fornasari, G.; Vaccari, A. Hydrotalcite-type precursors of active catalysts for hydrogen production. *Applied Clay Science*, **2010**. 48(1-2): 250-259.
16. International Energy Outlook 2011. *International Energy Agency (IEA)*, **2011**. [http://www.eia.gov/forecasts/ieo/pdf/0484\(2011\).pdf](http://www.eia.gov/forecasts/ieo/pdf/0484(2011).pdf) access date 18/09/2012
17. World energy outlook 2011 resumen ejecutivo. *International Energy Agency (IEA)*, **2011** http://www.worldenergyoutlook.org/media/weowebiste/2011/es_spanish.pdf access date 18/09/2012
18. Mazloomi, K.; Gomes, C. Hydrogen as an energy carrier: Prospects and challenges. *Renewable and Sustainable Energy Reviews*, **2012**. 16(5): 3024-3033.
19. Fayaz, H.; Saidur, R.; Razali, N.; Anuar, F. S.; Saleman, A. R.; Islam, M. R. An overview of hydrogen as a vehicle fuel. *Renewable and Sustainable Energy Reviews*, **2012**. 16(8): 5511-5528.
20. Ayalur Chattanathan, S.; Adhikari, S.; Abdoulmoumine, N. A review on current status of hydrogen production from bio-oil. *Renewable and Sustainable Energy Reviews*, **2012**. 16(5): 2366-2372.
21. Balat, M. Potential importance of hydrogen as a future solution to environmental and transportation problems. *International Journal of Hydrogen Energy*, **2008**. 33(15): 4013-4029.
22. Abbasi, T.; Abbasi, S. A. 'Renewable' hydrogen: Prospects and challenges. *Renewable and Sustainable Energy Reviews*, **2011**. 15(6): 3034-3040.

23. Moharana, M. K.; Peela, N. R.; Khandekar, S.;Kunzru, D. Distributed hydrogen production from ethanol in a microfuel processor: Issues and challenges. *Renewable and Sustainable Energy Reviews*, **2011**. 15(1): 524-533.
24. Ewan, B. C. R.;Allen, R. W. K. A figure of merit assessment of the routes to hydrogen. *International Journal of Hydrogen Energy*, **2005**. 30(8): 809-819.
25. Bartels, J. R.; Pate, M. B.;Olson, N. K. An economic survey of hydrogen production from conventional and alternative energy sources. *International Journal of Hydrogen Energy*, **2010**. 35(16): 8371-8384.
26. Díaz, F.;Gracia, F. Steam reforming of ethanol for hydrogen production: Thermodynamic analysis including different carbon deposits representation. *Chemical Engineering Journal*, **2010**. 165(2): 649-657.
27. Navarro, R. M.; Álvarez-Galván, M. C.; Sánchez-Sánchez, 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 Catalysis B: Environmental*, **2005**. 55(4): 229-241.
28. Llorca, J.; de la Piscina, P. R. r.; Dalmon, J.-A.; Sales, J.;Homs, N. s. CO-free hydrogen from steam-reforming of bioethanol over ZnO-supported cobalt catalysts: Effect of the metallic precursor. *Applied Catalysis B: Environmental*, **2003**. 43(4): 355-369.
29. Bion, N.; Epron, F.;Duprez, D., *Bioethanol reforming for H₂ production. A comparison with hydrocarbon reforming*, in *Catalysis*. **2010**, The Royal Society of Chemistry.1-55.
30. Cheekatamarla, P. K.;Finnerty, C. M. Reforming catalysts for hydrogen generation in fuel cell applications. *Journal of Power Sources*, **2006**. 160(1): 490-499.
31. Navarro, R. M.; Peña, M. A.;Fierro, J. L. G. Hydrogen Production Reactions from Carbon Feedstocks: Fossil Fuels and Biomass. *Chemical Reviews*, **2007**. 107(10): 3952-3991.
32. Lu, P.-J.; Chen, T.-S.;Chern, J.-M. Reaction network and kinetic analysis of ethanol steam reforming over a Ru/Al₂O₃ catalyst. *Catalysis Today*, **2011**. 174(1): 17-24.
33. Trane, R.; Dahl, S.; Skjøth-Rasmussen, M. S.;Jensen, A. D. Catalytic steam reforming of bio-oil. *International Journal of Hydrogen Energy*, **2012**. 37(8): 6447-6472.
34. de Lima, S. M.; da Silva, A. M.; da Costa, L. O. O.; Graham, U. M.; Jacobs, G.; Davis, B. H.; Mattos, L. V.;Noronha, F. B. Study of catalyst deactivation and reaction mechanism of steam reforming, partial oxidation, and oxidative steam reforming of ethanol over Co/CeO₂ catalyst. *Journal of Catalysis*, **2009**. 268(2): 268-281.
35. Mattos, L. V.;Noronha, F. B. Partial oxidation of ethanol on supported Pt catalysts. *Journal of Power Sources*, **2005**. 145(1): 10-15.
36. Mattos, L. V.;Noronha, F. B. The influence of the nature of the metal on the performance of cerium oxide supported catalysts in the partial oxidation of ethanol. *Journal of Power Sources*, **2005**. 152(0): 50-59.
37. Haynes, D. J.;Shekhawat, D., *Chapter 6 - Oxidative Steam Reforming*, in *Fuel Cells: Technologies for Fuel Processing*. **2011**, Elsevier: Amsterdam.129-190.
38. Deluga, G. A.; Salge, J. R.; Schmidt, L. D.;Verykios, X. E. Renewable hydrogen from ethanol by autothermal reforming. *Science (New York, N.Y.)*, **2004**. 303(5660): 993-7.

39. Iulianelli, A.; Longo, T.; Liguori, S.; Seelam, P. K.; Keiski, R. L.; Basile, A. Oxidative steam reforming of ethanol over Ru–Al₂O₃ catalyst in a dense Pd–Ag membrane reactor to produce hydrogen for PEM fuel cells. *International Journal of Hydrogen Energy*, **2009**. 34(20): 8558-8565.
40. Velu, S.; Satoh, N.; Gopinath, C. S.; Suzuki, K. Oxidative Reforming of Bio-Ethanol Over CuNiZnAl Mixed Oxide Catalysts for Hydrogen Production. *Catalysis Letters*, **2002**. 82(1): 145-152.
41. Huang, L.; Xie, J.; Chen, R.; Chu, D.; Hsu, A. Fe Promoted Ni–Ce/Al₂O₃; in Auto-Thermal Reforming of Ethanol for Hydrogen Production. *Catalysis Letters*, **2009**. 130(3): 432-439.
42. Grashinsky, C.; Giunta, P.; Amadeo, N.; Laborde, M. Thermodynamic analysis of hydrogen production by autothermal reforming of ethanol. *International Journal of Hydrogen Energy*, **2012**. 37(13): 10118-10124.
43. Gutierrez, A.; Karinen, R.; Airaksinen, S.; Kaila, R.; Krause, A. O. I. Autothermal reforming of ethanol on noble metal catalysts. *International Journal of Hydrogen Energy*, **2011**. 36(15): 8967-8977.
44. Liguras, D. K.; Kondarides, D. I.; Verykios, X. E. Production of hydrogen for fuel cells by steam reforming of ethanol over supported noble metal catalysts. *Applied Catalysis B: Environmental*, **2003**. 43(4): 345-354.
45. Cavallaro, S. Ethanol Steam Reforming on Rh/Al₂O₃ Catalysts. *Energy & Fuels*, **2000**. 14(6): 1195-1199.
46. Frusteri, F.; Freni, S.; Spadaro, L.; Chiodo, V.; Bonura, G.; Donato, S.; Cavallaro, S. H₂ production for MC fuel cell by steam reforming of ethanol over MgO supported Pd, Rh, Ni and Co catalysts. *Catalysis Communications*, **2004**. 5(10): 611-615.
47. Erdöhelyi, A.; Raskó, J.; Kecskés, T.; Tóth, M.; Dömök, M.; Baán, K. Hydrogen formation in ethanol reforming on supported noble metal catalysts. *Catalysis Today*, **2006**. 116(3): 367-376.
48. Diagne, C.; Idriss, H.; Kiennemann, A. Hydrogen production by ethanol reforming over Rh/CeO₂–ZrO₂ catalysts. *Catalysis Communications*, **2002**. 3(12): 565-571.
49. Cavallaro, S.; Chiodo, V.; Freni, S.; Mondello, N.; Frusteri, F. Performance of Rh/Al₂O₃ catalyst in the steam reforming of ethanol: H₂ production for MCFC. *Applied Catalysis A: General*, **2003**. 249(1): 119-128.
50. Moon, D. Hydrogen Production by Catalytic Reforming of Liquid Hydrocarbons. *Catalysis Surveys from Asia*, **2011**. 15(1): 25-36.
51. Sun, J.; Qiu, X.-P.; Wu, F.; Zhu, W.-T. from steam reforming of ethanol at low temperature over , and catalysts for fuel-cell application. *International Journal of Hydrogen Energy*, **2005**. 30(4): 437-445.
52. Fatsikostas, A. N.; Kondarides, D. I.; Verykios, X. E. Production of hydrogen for fuel cells by reformation of biomass-derived ethanol. *Catalysis Today*, **2002**. 75(1–4): 145-155.
53. Muroyama, H.; Nakase, R.; Matsui, T.; Eguchi, K. Ethanol steam reforming over Ni-based spinel oxide. *International Journal of Hydrogen Energy*, **2010**. 35(4): 1575-1581.
54. Freni, S.; Cavallaro, S.; Mondello, N.; Spadaro, L.; Frusteri, F. Steam reforming of ethanol on Ni/MgO catalysts: H₂ production for MCFC. *Journal of Power Sources*, **2002**. 108(1–2): 53-57.
55. Fatsikostas, A. N.; Verykios, X. E. Reaction network of steam reforming of ethanol over Ni-based catalysts. *Journal of Catalysis*, **2004**. 225(2): 439-452.

56. Profeti, L. P. R.; Dias, J. A. C.; Assaf, J. M.; Assaf, E. M. Hydrogen production by steam reforming of ethanol over Ni-based catalysts promoted with noble metals. *Journal of Power Sources*, **2009**. 190(2): 525-533.
57. Benito, M.; Padilla, R.; Rodríguez, L.; Sanz, J. L.; Daza, L. Zirconia supported catalysts for bioethanol steam reforming: Effect of active phase and zirconia structure. *Journal of Power Sources*, **2007**. 169(1): 167-176.
58. Yang, Y.; Ma, J.; Wu, F. Production of hydrogen by steam reforming of ethanol over a Ni/ZnO catalyst. *International Journal of Hydrogen Energy*, **2006**. 31(7): 877-882.
59. Coleman, L. J. I.; Epling, W.; Hudgins, R. R.; Croiset, E. Ni/Mg–Al mixed oxide catalyst for the steam reforming of ethanol. *Applied Catalysis A: General*, **2009**. 363(1–2): 52-63.
60. Llorca, J.; Homs, N.; Ramirez de la Piscina, P. In situ DRIFT-mass spectrometry study of the ethanol steam-reforming reaction over carbonyl-derived Co/ZnO catalysts. *Journal of Catalysis*, **2004**. 227(2): 556-560.
61. Haga, F.; Nakajima, T.; Miya, H.; Mishima, S. Catalytic properties of supported cobalt catalysts for steam reforming of ethanol. *Catalysis Letters*, **1997**. 48(3): 223-227.
62. Cavallaro, S.; Mondello, N.; Freni, S. Hydrogen produced from ethanol for internal reforming molten carbonate fuel cell. *Journal of Power Sources*, **2001**. 102(1–2): 198-204.
63. Batista, M. S.; Santos, R. K. S.; Assaf, E. M.; Assaf, J. M.; Ticianelli, E. A. High efficiency steam reforming of ethanol by cobalt-based catalysts. *Journal of Power Sources*, **2004**. 134(1): 27-32.
64. Kaddouri, A.; Mazzocchia, C. A study of the influence of the synthesis conditions upon the catalytic properties of Co/SiO₂ or Co/Al₂O₃ catalysts used for ethanol steam reforming. *Catalysis Communications*, **2004**. 5(6): 339-345.
65. Llorca, J.; Homs, N. s.; Sales, J.; de la Piscina, P. R. r. Efficient Production of Hydrogen over Supported Cobalt Catalysts from Ethanol Steam Reforming. *Journal of Catalysis*, **2002**. 209(2): 306-317.
66. Llorca, J.; Homs, N. s.; Sales, J.; Fierro, J.-L. G.; Ramírez de la Piscina, P. Effect of sodium addition on the performance of Co–ZnO-based catalysts for hydrogen production from bioethanol. *Journal of Catalysis*, **2004**. 222(2): 470-480.
67. Song, H.; Zhang, L.; Watson, R. B.; Braden, D.; Ozkan, U. S. Investigation of bio-ethanol steam reforming over cobalt-based catalysts. *Catalysis Today*, **2007**. 129(3-4): 346-354.
68. de Lima, S. M.; da Cruz, I. O.; Jacobs, G.; Davis, B. H.; Mattos, L. V.; Noronha, F. B. Steam reforming, partial oxidation, and oxidative steam reforming of ethanol over Pt/CeZrO₂ catalyst. *Journal of Catalysis*, **2008**. 257(2): 356-368.
69. Hsu, S.-N.; Bi, J.-L.; Wang, W.-F.; Yeh, C.-T.; Wang, C.-B. Low-temperature partial oxidation of ethanol over supported platinum catalysts for hydrogen production. *International Journal of Hydrogen Energy*, **2008**. 33(2): 693-699.
70. Liguras, D. K.; Goundani, K.; Verykios, X. E. Production of hydrogen for fuel cells by catalytic partial oxidation of ethanol over structured Ni catalysts. *Journal of Power Sources*, **2004**. 130(1–2): 30-37.
71. Rodrigues, C. P.; Schmal, M. Nickel–alumina washcoating on monoliths for the partial oxidation of ethanol to hydrogen production. *International Journal of Hydrogen Energy*, **2011**. 36(17): 10709-10718.

72. Rodrigues, C. P.; da Silva, V. T.; Schmal, M. Partial oxidation of ethanol over cobalt oxide based cordierite monolith catalyst. *Applied Catalysis B: Environmental*, **2010**. 96(1–2): 1-9.
73. Casanovas, A.; Llorca, J.; Homs, N.; Fierro, J. L. G.; Ramírez de la Piscina, P. Ethanol reforming processes over ZnO-supported palladium catalysts: Effect of alloy formation. *Journal of Molecular Catalysis A: Chemical*, **2006**. 250(1–2): 44-49.
74. Chen, H.; Yu, H.; Tang, Y.; Pan, M.; Yang, G.; Peng, F.; Wang, H.; Yang, J. Hydrogen production via autothermal reforming of ethanol over noble metal catalysts supported on oxides. *Journal of Natural Gas Chemistry*, **2009**. 18(2): 191-198.
75. Cai, W.; Wang, F.; Van Veen, A. C.; Provendier, H.; Mirodatos, C.; Shen, W. Autothermal reforming of ethanol for hydrogen production over an Rh/CeO₂ catalyst. *Catalysis Today*, **2008**. 138(3–4): 152-156.
76. Vesselli, E.; Comelli, G.; Rosei, R.; Freni, S.; Frusteri, F.; Cavallaro, S. Ethanol auto-thermal reforming on rhodium catalysts and initial steps simulation on single crystals under UHV conditions. *Applied Catalysis A: General*, **2005**. 281(1–2): 139-147.
77. Cavallaro, S.; Chiodo, V.; Vita, A.; Freni, S. Hydrogen production by auto-thermal reforming of ethanol on Rh/Al₂O₃ catalyst. *Journal of Power Sources*, **2003**. 123(1): 10-16.
78. Frusteri, F.; Freni, S.; Chiodo, V.; Donato, S.; Bonura, G.; Cavallaro, S. Steam and auto-thermal reforming of bio-ethanol over MgO and Ni supported catalysts. *International Journal of Hydrogen Energy*, **2006**. 31(15): 2193-2199.
79. Chen, H.; Yu, H.; Peng, F.; Yang, G.; Wang, H.; Yang, J.; Tang, Y. Autothermal reforming of ethanol for hydrogen production over perovskite LaNiO₃. *Chemical Engineering Journal*, **2010**. 160(1): 333-339.
80. de Lima, S. M.; da Silva, A. M.; da Costa, L. O. O.; Assaf, J. M.; Mattos, L. V.; Sarkari, R.; Venugopal, A.; Noronha, F. B. Hydrogen production through oxidative steam reforming of ethanol over Ni-based catalysts derived from La_{1-x}Ce_xNiO₃ perovskite-type oxides. *Applied Catalysis B: Environmental*, **2012**. 121–122(0): 1-9.
81. Fierro, V.; Akdim, O.; Provendier, H.; Mirodatos, C. Ethanol oxidative steam reforming over Ni-based catalysts. *Journal of Power Sources*, **2005**. 145(2): 659-666.
82. da Silva, A. L. M.; Mattos, L. V.; den Breejen, J. P.; Bitter, J. H.; de Jong, K. P.; Noronha, F. B. Oxidative steam reforming of ethanol over carbon nanofiber supported Co catalysts. *Catalysis Today*, **2011**. 164(1): 262-267.
83. Sun, S.; Yan, W.; Sun, P.; Chen, J. Thermodynamic analysis of ethanol reforming for hydrogen production. *Energy*, **2012**. 44(1): 911-924.
84. Ma, R.; Liu, Z.; Takada, K.; Iyi, N.; Bando, Y.; Sasaki, T. Synthesis and Exfoliation of Co²⁺-Fe³⁺ Layered Double Hydroxides: An Innovative Topochemical Approach. *Journal of the American Chemical Society*, **2007**. 129(16): 5257-5263.
85. Huang, L.; Liu, Q.; Chen, R.; Chu, D.; Hsu, A. T. Layered double hydroxide derived Co_{0.3}Mg_{2.7}Al_{1-x}Fe_xO_{4.5±δ} catalysts for hydrogen production via auto-thermal reforming of bio-ethanol. *Catalysis Communications*, **2010**. 12(1): 40-45.
86. Muñoz, M.; Moreno, S.; Molina, R. Synthesis of Ce and Pr-promoted Ni and Co catalysts from hydrotalcite type precursors by reconstruction method. *International Journal of Hydrogen Energy*, **2012**. 37(24): 18827-18842.

87. Berber, M. R.; Hafez, I. H.; Minagawa, K.; Katoh, M.; Mori, T.; Tanaka, M. Uniform nanoparticles of hydrotalcite-like materials and their textural properties at optimized conditions of urea hydrothermal treatment. *Journal of Molecular Structure*, **2013**. 1033(0): 104-112.
88. Matijevic, E. Preparation and properties of uniform size colloids. *Chemistry of Materials*, **1993**. 5(4): 412-426.
89. Benito, P.; Labajos, F. M.; Rives, V. Uniform Fast Growth of Hydrotalcite-like Compounds. *Crystal Growth & Design*, **2006**. 6(8): 1961-1966.
90. Adachi-Pagano, M.; Forano, C.; Besse, J.-P. Synthesis of Al-rich hydrotalcite-like compounds by using the urea hydrolysis reaction-control of size and morphology. *Journal of Materials Chemistry*, **2003**. 13(8): 1988-1993.

Capítulo II

Óxidos mixtos a partir de precursores tipo hidrotalcita

Este capítulo describe la síntesis de los precursores tipo hidrotalcita a través de dos metodologías, coprecipitación e hidrólisis de urea. Se presentan los esquemas de síntesis y los parámetros evaluados en cada uno de ellos: composición de la fase activa y naturaleza del sitio metálico (Co, Ni).

1. Introducción

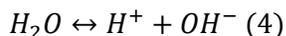
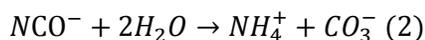
Diferentes métodos de síntesis se emplean en la obtención de hidrotalcitas dentro de los cuales se encuentran: la coprecipitación, la hidrólisis de urea, precipitación a pH variable, tratamiento hidrotérmico, reconstrucción, entre otros [1].

La coprecipitación es el método más ampliamente empleado en la obtención de óxidos mixtos a partir de precursores tipo hidrotalcita. En dicha síntesis se emplea el carbonato de potasio como agente precipitante a pH constante, y se adiciona simultáneamente la solución básica (NaOH, KOH y NH₄OH) y la solución de la mezcla de los metales formadores de la estructura hidrotalcita [1].

Durante esta síntesis, todos los cationes precipitan simultáneamente manteniendo una relación metal-metal establecida por la disolución inicial de los reactivos [2]. El pH de precipitación para los hidróxidos de los metales más comunes que constituyen los materiales tipo hidrotalcita varía entre 8 y 10. A valores de pH muy elevados ocurre la disolución del aluminio seguida por la de los otros metales [3].

De otro lado, la metodología de hidrólisis de urea es otra ruta para la obtención de hidrotalcitas. La urea es una base Brønsted débil (pK_b =13,8), altamente soluble en agua y cuya velocidad de hidrólisis puede ser controlada por la temperatura de reacción [4].

La precipitación ocurre a través de la descomposición térmica de la base. La hidrólisis procede en dos pasos: la formación del cianato de amonio (reacción 1) como paso limitante de la velocidad, y la hidrólisis del cianato para formar el carbonato de amonio (reacción 2)



Los aniones OH⁻ (reacción 3) asociados a los productos de descomposición de la urea y a la disociación del agua, son los responsables de la precipitación de los hidróxidos de los cationes que componen la estructura hidrotalcita [5].

Las propiedades de los precursores obtenidos por esta vía, como cristalinidad, distribución de tamaño de partícula y área específica, se ven afectadas por una variedad de factores entre los que se tienen el pH, la temperatura, el tiempo de envejecimiento, la naturaleza de los metales, la fracción molar M²⁺/M³⁺ y la relación molar entre la urea y los cationes en la solución (urea/ΣM⁺) [5,6]

La homogeneidad de los precipitados obtenidos por la hidrólisis de la urea es más elevada que la de los obtenidos por el método convencional de coprecipitación, puesto que no hay gradientes en la concentración entre el precipitado y la solución [7]. Contrario al método de coprecipitación convencional, durante la descomposición térmica de la urea se generan iones OH⁻ in situ, que evitan concentraciones locales no homogéneas en la solución [8].

La metodología de hidrólisis de urea se destaca en la obtención de hidrotalcitas con un mayor grado de cristalinidad y una distribución estrecha de tamaño de partícula, en comparación con la metodología de coprecipitación [4,9,10]. Sin embargo, esta metodología requiere un mayor tiempo de síntesis que el empleado en la coprecipitación [8].

2. Síntesis de catalizadores

La **tabla 2.1** muestra los parámetros evaluados en la síntesis de los catalizadores: metodología de síntesis (coprecipitación e hidrólisis de urea), naturaleza del sitio activo (Ni, Co y la mezcla Ni-Co) y la composición de la fase activa (entre 5 y 20% para la serie de catalizadores con níquel y 5-10% para los catalizadores de cobalto).

Estas variables se estudiaron con el propósito de determinar su efecto sobre las características estructurales, texturales, básicas y oxido reductoras de los catalizadores, y para alcanzar el mejor catalizador en la reacción de reformado autotérmico de etanol.

Tabla 2.1 Parámetros evaluados en la síntesis de los catalizadores

Variable	Metodología	
	Hidrólisis de la urea	Coprecipitación
Cantidad de Níquel	5%	5%
	10%	10%
	15%	15%
	20%	20%
Selección de la cantidad apropiada de Ni*	Sólido A	Sólido C
Cantidad de Cobalto	5%	5%
	10%	10%
Selección de la de la cantidad apropiada de Co*	Sólido B	Sólido D
Óxido mixto Co-Ni	Con la cantidad elegida como la más apropiada A y B	Con la cantidad elegida como la más apropiada C y D

Para la selección de las cantidades de metal de transición apropiadas, se emplearon criterios relacionados con las propiedades fisicoquímicas (características texturales, estructurales y óxido reductoras) y catalíticas (mayor actividad y/o selectividad en el reformado autotérmico de etanol)

2.1 Síntesis de catalizadores a partir de precursores tipo hidrotalcita obtenidos por coprecipitación

La síntesis de los precursores se llevó a cabo empleando la metodología de coprecipitación simultánea [11]. La relación molar M^{2+}/M^{3+} se mantuvo en 3 con el fin de garantizar la obtención de la estructura hidrotalcita [1,3,12]. El esquema de síntesis se describe en la **figura 2.1**.

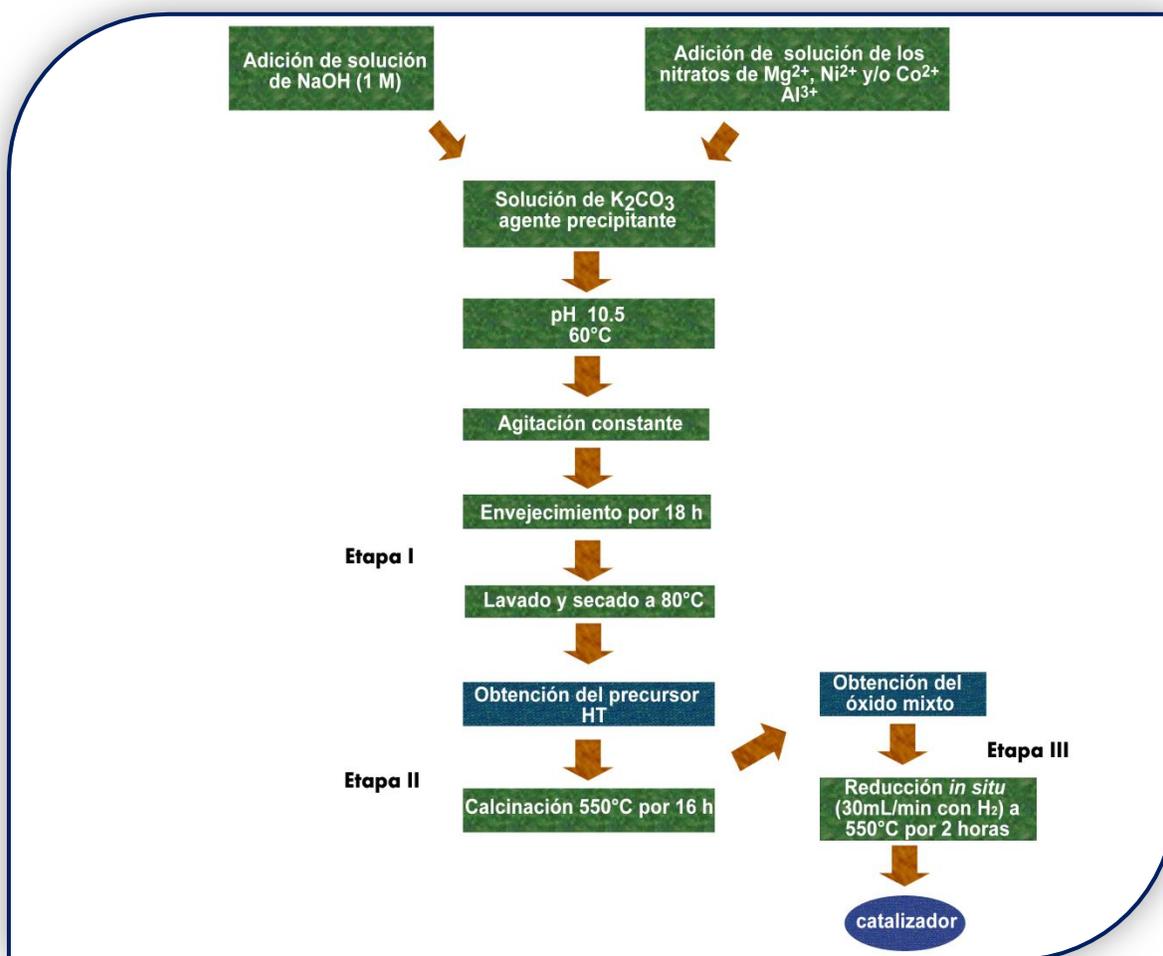


Figura 2.1 Síntesis de catalizadores a partir de hidrotalcitas obtenidas por coprecipitación.

2.2 Síntesis de catalizadores a partir de precursores tipo hidrotalcita obtenida por hidrólisis de urea

La síntesis de hidrotalcita se llevó a cabo empleando la metodología de hidrólisis de urea, manteniendo la relación molar M^{2+}/M^{3+} en 3 y la relación urea/ $M^{2+} + M^{3+} = 3.3$ [4,6,13]. El esquema de síntesis se describe en la **figura 2.2**.

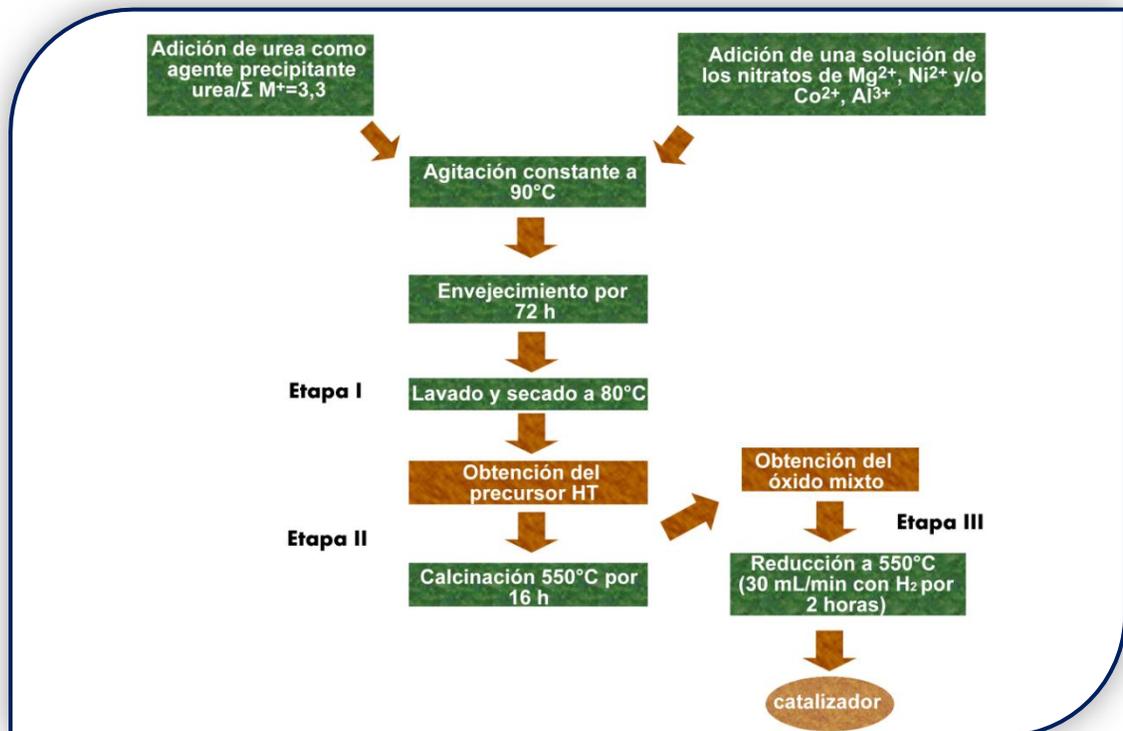


Figura 2.2 Síntesis de catalizadores a partir de hidrotalcita obtenidas por hidrólisis de urea

En los esquemas de las **figuras 2.1 y 2.2** aparecen tres etapas: La etapa I comprende la síntesis del precursor hidrotalcita, la etapa II hace referencia a la descomposición térmica a 550°C para obtener el respectivo óxido mixto, y finalmente en la etapa III, la reducción de dicho óxido a 550°C por dos horas para obtener el catalizador.

2.3. Síntesis de hidrotalcita asistida con microondas (MW)

La radiación microondas pertenece a la porción del espectro electromagnético con longitudes de onda de 1mm a 1m, lo cual corresponde a frecuencias comprendidas entre 300 MHz and 300 GHz. Su interacción con materiales produce reorientación de los dipolos en materiales dieléctricos (calentamiento dieléctrico) y conducción iónica si existen iones en el medio. En procesos térmicos convencionales, la energía es transferida por mecanismos de conducción, convección o radiación desde la superficie del vaso hacia material. En contraste, la energía de las microondas es liberada

directamente al material a través de la interacción molecular con el campo magnético. En la transferencia de calor convencional, la energía es transferida debido a gradientes térmicos; en el calentamiento por microondas, se transforma la energía electromagnética en energía térmica [14].

Con el propósito de disminuir los tiempos de síntesis de la hidrotalcita en la metodología de hidrólisis de urea (72 h), el reemplazo de un calentamiento convencional por uno con microondas, en principio, aumenta la cinética de cristalización y adicionalmente conduce a un mejoramiento en las propiedades básicas del sólido final [15].

El principal efecto de la radiación microondas es el incremento de la velocidad de cristalización de los sólidos en razón a que se mejora el mecanismo de disolución/re-cristalización (maduración de Ostwald). Se alcanza un orden en la dirección de apilamiento, reportándose picos de difracción más agudos e intensos después de un envejecimiento asistido por microondas.

El mecanismo de interacción entre el gel y la radiación microondas aún no es muy claro. Dos interacciones diferentes han sido propuestas. La generación de agua activa que es capaz de disolver mejor los sólidos que cuando se emplea la vía térmica convencional con lo que se mejoran los procesos de maduración de Ostwald y, considerando a los hidróxidos dobles laminares como eficientes absorbentes de radiación MW y la naturaleza cargada de la red, los grupos hidroxilo de las láminas y la presencia de agua y aniones en la región interlaminar, se propone una mejor interacción de la estructura con el campo electromagnético [16].

Es así como en este trabajo, en la metodología de hidrólisis de urea se aplicó radiación microondas en la etapa de envejecimiento hasta la obtención del precursor hidrotalcita. De esta manera, el precipitado se obtuvo después de aplicar radiación microondas durante 30 minutos a una potencia de 50 W y manteniendo una temperatura de 90°C. El precursor obtenido se calcinó a 550°C por 16 h para alcanzar el respectivo óxido mixto.

3. Conclusiones

La **tabla 2.2** resume los sólidos sintetizados en este trabajo con la correspondiente nomenclatura que se empleará a lo largo del documento.

Tabla 2.2 Sólidos sintetizados por coprecipitación e hidrólisis de urea

Sólido	Fase Activa (% másico)
Sólidos con Níquel por coprecipitación	
*HT-NiMgAl-5-cop / +OM-NiMgAl-5-cop	5
HT-NiMgAl-10-cop / OM-NiMgAl-10-cop	10
HT-NiMgAl-15-cop/ OM-NiMgAl-15-cop	15

HT-NiMgAl-20-cop/ OM-NiMgAl-20-cop	20
Sólidos con Níquel por hidrólisis de urea	
HT-NiMgAl-5-U / OM-NiMgAl-5-U	5
HT-NiMgAl-10-U / OM-NiMgAl-10-U	10
HT-NiMgAl-15-U/ OM-NiMgAl-15-U	15
HT-NiMgAl-20-U/ OM-NiMgAl-20-U	20
Sólidos con Cobalto por coprecipitación	
HT-CoMgAl-5-cop/ OM-CoMgAl-5-cop	5
HT-CoMgAl-10-cop/ OM-CoMgAl-10-cop	10
HT-CoMgAl-5-U/ OM-CoMgAl-5-U	5
Sólidos con Cobalto por hidrólisis de urea	
HT-CoMgAl-10-U/ OM-CoMgAl-10-U	10
Sólidos con Níquel-Cobalto por coprecipitación	
HT-NiCoMgAl-10-cop / OM-NiMgAl-10-cop	10 (Ni) 10(Co)
Sólidos con Níquel-Cobalto por hidrólisis de urea	
HT-NiCoMgAl-10-U / OM-NiMgAl-10-U	10 (Ni) 10(Co)
Sólido con Níquel por hidrólisis de urea y asistido con microondas	
HT-NiMgAl-10-U-MW / OM-NiMgAl-10-U-MW	10

*HT (precursor hidrotalcita), + OM (óxido mixto)
cop (coprecipitación), U (hidrólisis de urea), MW (microondas)

4. Referencias

1. Forano, C.; Hibino, T.; Leroux, F.;Taviot-Guého, C., *Chapter 13.1 Layered Double Hydroxides*, in *Developments in Clay Science*, B. K. G. T. Faiza Bergaya.Gerhard L., Editors. **2006**, Elsevier.1021-1095.
2. Auerbach, S. M.; Carrado, K. A.;Dutta, P. K., *Layered double hydroxides. Handbook of Layered Materials*. **2004**.
3. Cavani, F.; Trifirò, F.;Vaccari, A. Hydrotalcite-type anionic clays: Preparation, properties and applications. *Catalysis Today*, **1991**. 11(2): 173-301.

4. Costantino, U.; Marmottini, F.; Nocchetti, M.; Viviani, R. New Synthetic Routes to Hydrotalcite-Like Compounds – Characterisation and Properties of the Obtained Materials. *European Journal of Inorganic Chemistry*, **1998**. 1998(10): 1439-1446.
5. Fernández, Y.; Menéndez, J. A.; Arenillas, A.; Fuente, E.; Peng, J. H.; Zhang, Z. B.; Li, W.; Zhang, Z. Y. Microwave-assisted synthesis of CuO/ZnO and CuO/ZnO/Al₂O₃ precursors using urea hydrolysis. *Solid State Ionics*, **2009**. 180(26-27): 1372-1378.
6. Berber, M. R.; Hafez, I. H.; Minagawa, K.; Katoh, M.; Mori, T.; Tanaka, M. Uniform nanoparticles of hydrotalcite-like materials and their textural properties at optimized conditions of urea hydrothermal treatment. *Journal of Molecular Structure*, **2013**. 1033(0): 104-112.
7. Turco, M.; Bagnasco, G.; Costantino, U.; Marmottini, F.; Montanari, T.; Ramis, G.; Busca, G. Production of hydrogen from oxidative steam reforming of methanol: I. Preparation and characterization of Cu/ZnO/Al₂O₃ catalysts from a hydrotalcite-like LDH precursor. *Journal of Catalysis*, **2004**. 228(1): 43-55.
8. Inayat, A.; Klumpp, M.; Schwioger, W. The urea method for the direct synthesis of ZnAl layered double hydroxides with nitrate as the interlayer anion. *Applied Clay Science*, **2011**. 51(4): 452-459.
9. Adachi-Pagano, M.; Forano, C.; Besse, J.-P. Synthesis of Al-rich hydrotalcite-like compounds by using the urea hydrolysis reaction-control of size and morphology. *Journal of Materials Chemistry*, **2003**. 13(8): 1988-1993.
10. Arai, Y.; Ogawa, M. Preparation of Co–Al layered double hydroxides by the hydrothermal urea method for controlled particle size. *Applied Clay Science*, **2009**. 42(3-4): 601-604.
11. Daza, C. E.; Gallego, J.; Moreno, J. A.; Mondragón, F.; Moreno, S.; Molina, R. CO₂ reforming of methane over Ni/Mg/Al/Ce mixed oxides. *Catalysis Today*, **2008**. 133-135(0): 357-366.
12. Xu, Z. P.; Zhang, J.; Adebajo, M. O.; Zhang, H.; Zhou, C. Catalytic applications of layered double hydroxides and derivatives. *Applied Clay Science*, **2011**. 53(2): 139-150.
13. Guil-López, R.; Navarro, R. M.; Peña, M. A.; Fierro, J. L. G. Hydrogen production by oxidative ethanol reforming on Co, Ni and Cu ex-hydrotalcite catalysts. *International Journal of Hydrogen Energy*, **2011**. 36(2): 1512-1523.
14. Thostenson, E. T.; Chou, T. W. Microwave processing: fundamentals and applications. *Composites Part A: Applied Science and Manufacturing*, **1999**. 30(9): 1055-1071.
15. Benito, P.; Labajos, F. M.; Rives, V. Microwaves and layered double hydroxides: A smooth understanding. *Pure and Applied Chemistry*, **2009**. 81(8): 1459–1471.
16. Benito, P.; Labajos, F. M.; Rocha, J.; Rives, V. Influence of microwave radiation on the textural properties of layered double hydroxides. *Microporous and Mesoporous Materials*, **2006**. 94(1-3): 148-158.

Capítulo III

Caracterización de precursores y óxidos mixtos

Este capítulo describe y analiza la información obtenida de las diferentes técnicas empleadas en la caracterización de los precursores y óxidos mixtos sintetizados. El conjunto de técnicas comprende la caracterización química, estructural, textural, morfológica y el comportamiento básico y oxidoreductor de los materiales.

1. Introducción

El conocimiento de las principales propiedades fisicoquímicas de los precursores y los óxidos mixtos obtenidos por las dos metodologías empleadas en este trabajo, se logró a través del empleo de diversas técnicas de caracterización. En tal sentido, se emplearon técnicas para realizar el análisis químico, estudio estructural, morfológico, básico, óxido reductor y textural de los materiales.

El estudio estructural de los precursores y óxidos mixtos se llevó a cabo por difracción de rayos X (DRX); la determinación del contenido de los metales níquel y/o cobalto, magnesio y aluminio se realizó por absorción atómica; la caracterización morfológica de los óxidos mixtos se realizó por microscopía electrónica de barrido (SEM); el comportamiento básico de los materiales se estudió por desorción a temperatura programada con dióxido de carbono (TPD-CO₂); el comportamiento oxidoreductor de los óxidos mixtos fue evaluado por reducción con hidrógeno a temperatura programada (TPR-H₂), y la caracterización textural de los materiales, fue llevada a cabo a través de las isothermas de adsorción y desorción de nitrógeno.

2. Técnicas de caracterización

2.1 Análisis químico

La composición química de los precursores se determinó por absorción atómica para lo cual, las muestras fueron inicialmente sometidas a digestión ácida para luego ser analizadas en un espectrómetro de absorción atómica marca Termo Electron Corporation, serie: S series AA (Japón) Corporación técnica JICA.

2.2 Difracción de rayos X (DRX)

La estructura de los precursores y de los óxidos mixtos fue evaluada por Difracción de Rayos X en un difractómetro marca PANalytical provisto de un ánodo de cobre ($\lambda=1.54056\text{\AA}$); los difractogramas fueron registrados en valores 2θ entre 8° y 80° y con tamaño de paso de 0.02° . Los difractogramas de las muestras fueron comparados con los registrados en la base de datos JCPDS (Joint Committee of Powder Diffraction Standards).

2.3 Área superficial específica

Para la determinación de las propiedades texturales de los óxidos mixtos se empleó un sortómetro ASAP 2020 Micromeritics. Las muestras fueron desgasificadas a 350°C por 4 horas al vacío, y el área superficial se determinó por adsorción de N₂ a -196°C empleando el modelo BET.

2.4 Desorción de dióxido de carbono a temperatura programada (TPD-CO₂)

La basicidad de los catalizadores fue estudiada mediante TPD-CO₂ usando un CHEMBET 3000 QUANTACHROME equipado con un detector de conductividad térmica. 100 mg de óxido mixto fueron desgasificados a 400°C durante 1 hora en flujo de He (50 mL min^{-1}) y luego enfriado a temperatura ambiente. La cantidad de CO₂ adsorbida fue determinada mediante la inyección de pulsos ($400\mu\text{L}$) y el monitoreo de las áreas de las

señales, hasta obtener saturación total. La desorción fue realizada desde temperatura ambiente hasta 500°C bajo un flujo de He (50mLmin⁻¹) con una rampa de temperatura de 10°Cmin⁻¹.

2.5 Reducción con hidrógeno a temperatura programada (TPR-H₂)

El comportamiento reductor de los óxidos mixtos fue evaluado en un equipo CHEMBET 3000 QUANTACHROME equipado con un detector de conductividad térmica. Previo al análisis, las muestras fueron desgasificadas a 400°C por 1 hora en atmosfera de Argón. Las muestras son reducidas desde temperatura ambiente hasta 900°C con una rampa de calentamiento (10°C/min) y empleando un flujo de H₂/Ar de 30 mL/min (10 % v/v) [1,2].

2.6 Microscopía electrónica de barrido (SEM)

Las imágenes de los óxidos mixtos obtenidos por las dos metodologías fueron tomadas en un microscopio electrónico de barrido JEOL JSM 5910 LV con filamento de tungsteno y detectores BES y SEI.

3. Resultados y análisis

3.1 Análisis Químico

La composición química de los precursores hidrotalcita se resume en la **tabla 3.1**

Tabla 3.1 Porcentaje de fase activa y relaciones molares de los precursores tipo hidrotalcita

Sólido	% Ni y/o Co ^a	(Ni ²⁺ y/o Co ²⁺ - Mg ²⁺)/Al ³⁺
HT-NiMgAl-5-cop	4.8	3.3
HT-NiMgAl-5-U	6.0	1.9
HT-NiMgAl-10-cop	9.0	3.0
HT-NiMgAl-10-U	13	1.9
HT-NiMgAl-15-cop	14	3.3
HT-NiMgAl-15-U	17	1.9
HT-NiMgAl-20-cop	19	3.1
HT-NiMgAl-20-U	23	1.9
HT-NiCoMgAl-10cop	10 / 10 ^a	2.8
HT-NiCoMgAl-10-U	9.0/ 7.7 ^a	2.0
HT-CoMgAl-5-cop	8.1	2.6
HT-CoMgAl-5-U	6.3	2.4
HT-CoMgAl-10-cop	9.9	2.7
HT-CoMgAl-10-U	9.0	2.3

^a Porcentaje de Cobalto

Los sólidos sintetizados por la metodología de coprecipitación revelan una composición másica y una relación molar M^{2+}/M^{3+} dentro de los valores esperados, lo cual refleja la efectiva incorporación de los metales (Ni y/o Co Mg y Al) dentro de la estructura hidrotalcita.

Por el contrario, las hidrotalcitas sintetizadas por hidrólisis de urea muestran porcentajes másicos ligeramente superiores a los esperados, y una relación molar M^{2+}/M^{3+} menor a 3. La disminución del contenido de magnesio en sólidos obtenidos por esta metodología ha sido señalada por algunos autores [3-7] quienes sugieren la pérdida de Mg^{2+} en razón al bajo pH (8.5) empleado durante la síntesis, lo que ocasiona una pérdida del contenido de este metal en la estructura.

3.2 Difracción de rayos X de las hidrotalcitas y de los óxidos mixtos

Los perfiles de difracción de los precursores tipo hidrotalcita de Ni y Ni-Co, HT-NiMgAl y HT-NiCoMgAl, obtenidas por las dos metodologías de síntesis se muestran en la **figura 3.1** y los difractogramas para la serie de cobalto, HT-CoMgAl, se muestran en la **figura 3.2**.

Los sólidos sintetizados por las dos metodologías revelan las señales características de la estructura tipo hidrotalcita en 2θ 11° , 24° , 35° , 39° , 44° , 60° y 62° correspondientes a los planos 003, 006, 012, 015, 018, 110 y 113 respectivamente [8,9]. No se evidencia la presencia de fases segregadas lo que indica la efectiva incorporación de Ni^{2+} , Co^{2+} y Al^{3+} en las láminas brucíticas del material final. Es importante resaltar que sin importar la naturaleza del metal modificante de la estructura HT (Ni, Co) o la mezcla de los mismos (Ni-Co), se llega a la estructura final tipo hidrotalcita sin segregación de otras fases.

Los precursores obtenidos empleando la metodología de hidrólisis de urea muestran señales más definidas que los obtenidos por coprecipitación. Este resultado se asocia al tiempo de síntesis que al ser más prolongado en la metodología de hidrólisis de urea, favorece la cristalinidad de la estructura hidrotalcita [8].

Los parámetros cristalográficos de las hidrotalcitas se presentan en la **tabla 3.2**. En una lámina tipo brucita, el parámetro de celda "a" corresponde a la distancia catión-catión, y normalmente, tiene un valor entre 0.30-0.31 nm [10]. El parámetro c ($c = 2.34$) [10,11] relaciona el espesor de la lámina brucita con el espaciado interlaminar, y depende de la naturaleza del anión empleado en la síntesis del precursor [12].

Los parámetros calculados para los sólidos sintetizados en este trabajo están de acuerdo con los reportes de literatura, lo que confirma la obtención de la estructura hidrotalcita independiente de la metodología de síntesis empleada.

Mediante la hidrólisis de urea, la hidrotalcita se forma gradualmente, lo que contribuye a la obtención de una mayor cristalinidad y con frecuencia, un incremento en el tamaño de partícula de los precursores en comparación con la obtenida por otras metodologías de síntesis donde el tiempo de preparación es más corto [8,10].

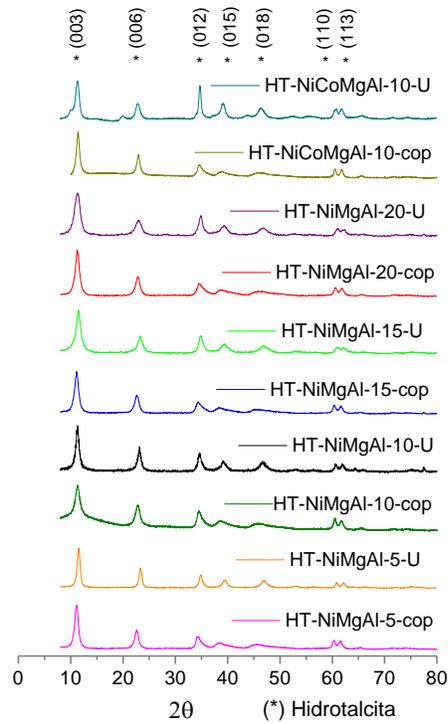


Figura 3.1 Perfiles de difracción de rayos X de hidrotalcitas. Serie HT-NiMgAl y HT-NiCoMgAl

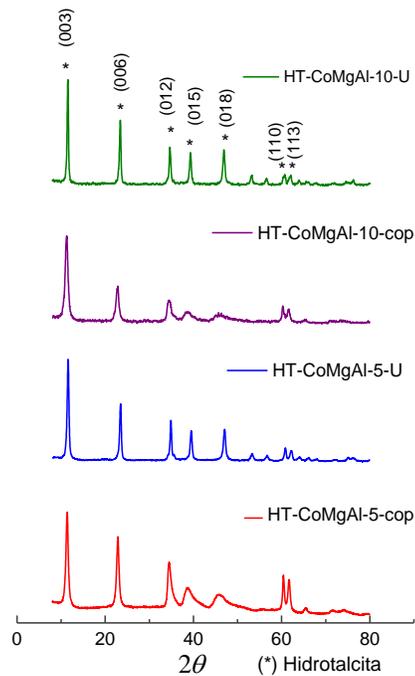


Figura 3.2 Perfiles de difracción de rayos X de hidrotalcitas. Serie HT-CoMgAl

Tabla 3.2 Parámetros cristalográficos a y c y tamaño de partícula de los precursores

Sólido	a (nm) ^a	c (nm) ^b	D _p (±3 nm) ^c
HT-NiMgAl-5-cop	0.307	2.39	9
HT-NiMgAl-5-U	0.304	2.30	12
HT-NiMgAl-10-cop	0.307	2.39	7
HT-NiMgAl-10-U	0.304	2.28	11
HT-NiMgAl-15-cop	0.306	2.39	8
HT-NiMgAl-15-U	0.304	2.31	8
HT-NiMgAl-20-cop	0.305	2.35	8
HT-NiMgAl-20-U	0.304	2.36	6
HT-NiCoMgAl-10-cop	0.306	2.32	10
HT-NiCoMgAl-10-U	0.305	2.35	10
HT-CoMgAl-5-cop	0.306	2.32	13
HT-CoMgAl-5-U	0.304	2.30	17
HT-CoMgAl-10-cop	0.307	2.36	11
HT-CoMgAl-10-U	0.307	2.30	23

^a Parámetro a = $2d_{(110)}$

^b Parámetro c = $3/2(d_{(003)}+2d_{(006)})$

^c Tamaño de partícula determinado por la ecuación de Scherrer, empleando el plano d_{003}

Los perfiles de difracción de los óxidos mixtos de Ni, Ni-Co y Co, OM-NiMgAl, OM-NiCoMgAl y OM-CoMgAl obtenidos por la calcinación de los respectivos precursores se muestran en la **figura 3.3**. La **figura 3.3a** muestra las señales propias del NiO (JCPDS 00-047-1049), las cuales se solapan con las señales asociadas a la fase periclase MgO (JCPDS 00-045-0946) [13,14]. El desplazamiento de las señales a bajo ángulo hacia un mayor valor de $^{\circ}2\theta$ al aumentar el contenido de fase activa (Ni) por las dos metodologías evidencia la presencia de NiO segregado en la superficie y confirma la formación de la solución sólida NiO-MgO como se reporta en la literatura [4,13]

La **figura 3.3b**, indica la presencia de las fases Co_3O_4 (JCPDS 00-042-1467), Co_2AlO_4 (JCPDS 00-038-0814), CoAl_2O_4 (JCPDS 00-044-0160) y MgO (JCPDS 00-045-0946); la similitud entre las señales de difracción de las espinelas de cobalto, no permite diferenciar entre las diversas estructuras posibles [13,15]. En el sólido OM-CoMgAl-5-Cop se aprecian las señales de MgO y no son evidentes las reflexiones de las fases espinelas de cobalto. Jiang et al. [15] y Ribert et al.[16] resaltan la formación de las fases espinelas de cobalto al incrementar el contenido de fase activa en sólidos sintetizados por coprecipitación.

De otro lado, no se evidencia una diferencia entre los difractogramas de los sólidos con presencia de las 2 fases activas de Ni y Co, OM-NiCoMgAl (**figura 3.3 c**) y el de los óxidos mono metálicos de Ni o Co, en razón a que en los precursores (hidrotalcita), los metales (Ni^{2+} , Co^{2+} , Mg^{2+} , Al^{3+}) se encuentran dentro en una única red cristalina (no hay segregación de fases) [17].

La **figura 3.4** muestra el perfil de difracción de los óxidos mixtos reducidos en un ambiente 10 % v/v H₂/Ar a 550°C por 2 horas.

En la **figura 3.4a** se presentan los difractogramas de los óxidos de níquel reducidos, donde aparecen las reflexiones del NiO y MgO, junto con las señales de Ni metálico en $^{\circ}2\theta$ 44.4, 51.7 y 76.1 correspondiente a los planos 100, 200 y 220 respectivamente [18]. Es evidente que por las dos metodologías estudiadas la señal de níquel metálico solo se aprecia claramente en los catalizadores con un contenido de fase superior al 10 %.

La **figura 3.4b** muestra los perfiles de difracción de los óxidos de cobalto reducidos, donde aparecen las señales de óxidos de cobalto, fase periclase y cobalto metálico. Las señales en $^{\circ}2\theta$ 44.2, 51.5 y 75.9 (JCDPS 00-015-0806) son reportadas para las reflexiones de cobalto metálico [19]. En esta serie de catalizadores, la señal de la fase metálica solo se aprecia en el sólido OM-CoMgAl-10-U. Huang et al.[20] reportan la ausencia de estas señales en óxidos mixtos de cobalto obtenidos a partir de precursores tipo hidrotalcita.

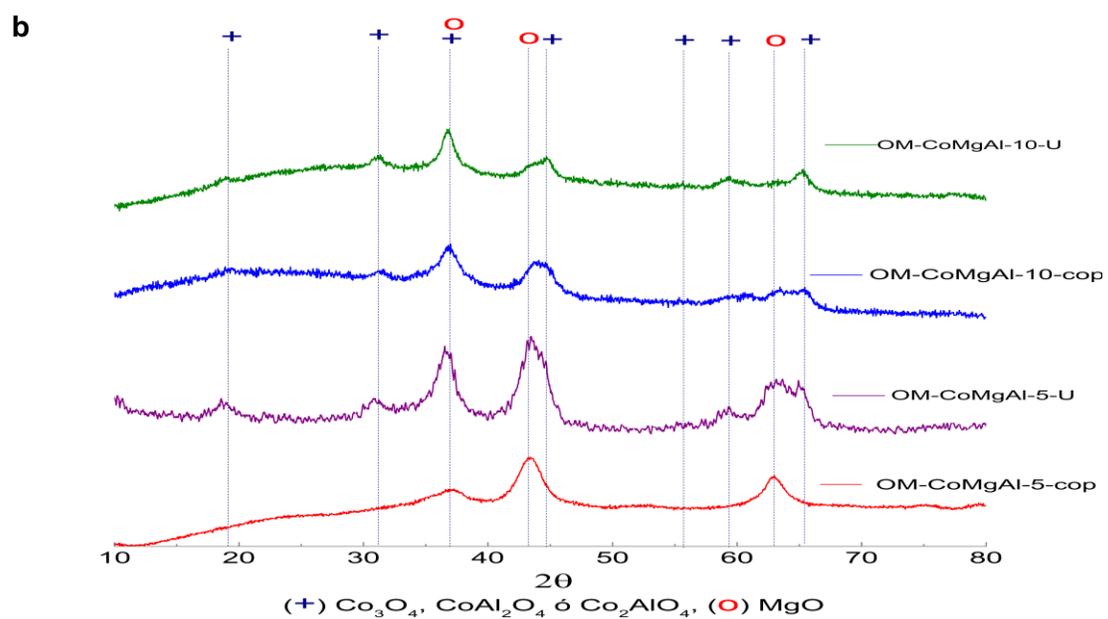
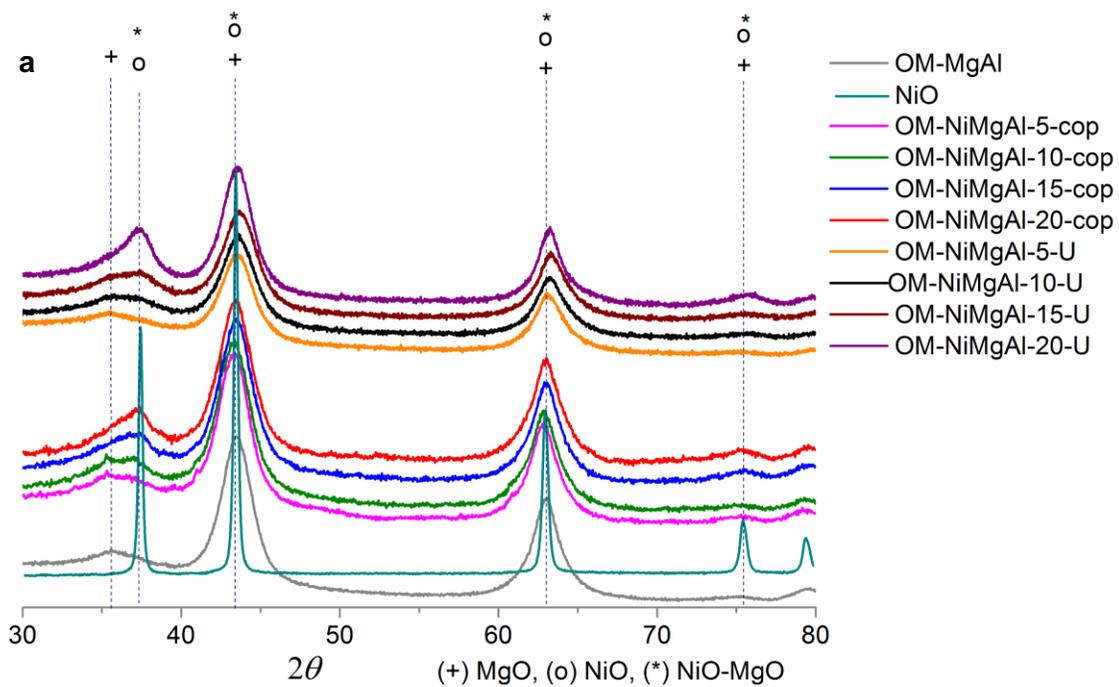
Es igualmente evidente que las señales metálicas de los sólidos OM-CoMgAl-5 cop, OM-CoMgAl-5-U y OM-CoMgAl-10-cop, ausentes en DRX corresponden a los sólidos que por TPR, muestran las mayores temperaturas de reducción como se discutirá más adelante (**figura 3.13**).

La **figura 4c** muestra los difractogramas de la mezcla de los óxidos de Ni y Co reducidos. Los sólidos sintetizados con las dos metodologías evaluadas muestran las señales de los óxidos monometálicos. No obstante, las reflexiones de Ni⁰ y Co⁰ solo se aprecian en el sólido sintetizado por hidrólisis de urea.

Los parámetros cristalográficos y el tamaño de partícula de los óxidos mixtos OM-NiMgAl, OM-NiCoMgAl y OM-CoMgAl y de los catalizadores (óxidos reducidos) se indican en la **tabla 3.3**. El tamaño de partícula de todos los óxidos mixtos se encuentra en el rango de 3 a 7 nm.

El parámetro cristalográfico de los óxidos mixtos es menor que al reportado para el MgO ($a=0.4213$ nm) [21], lo que puede deberse a la incorporación de Ni²⁺ dentro de la estructura de la periclase, MgO [22]. La disminución de este parámetro se hace más evidente en los sólidos sintetizados por la metodología de hidrólisis de urea.

De otro lado, los tamaños de partícula de los catalizadores se encuentran en el intervalo de 3-5 nm. Sin embargo, el sólido con mayor porcentaje de fase activa obtenido por la metodología de coprecipitación, OM-NiMgAl-20-cop, refleja un incremento significativo en el tamaño de partícula (12 nm) en comparación con el mismo obtenido por la hidrólisis de la urea (5 nm), lo que evidencia que por esta última metodología, se favorece la formación de partículas mucho más pequeñas, incluso con altos contenidos de fase activa. El parámetro de red obtenido para los óxidos mixtos de cobalto es similar a los reportados para las fases Co₃O₄ (0.808 nm) y CoAl₂O₄ (0.810 nm) [23].



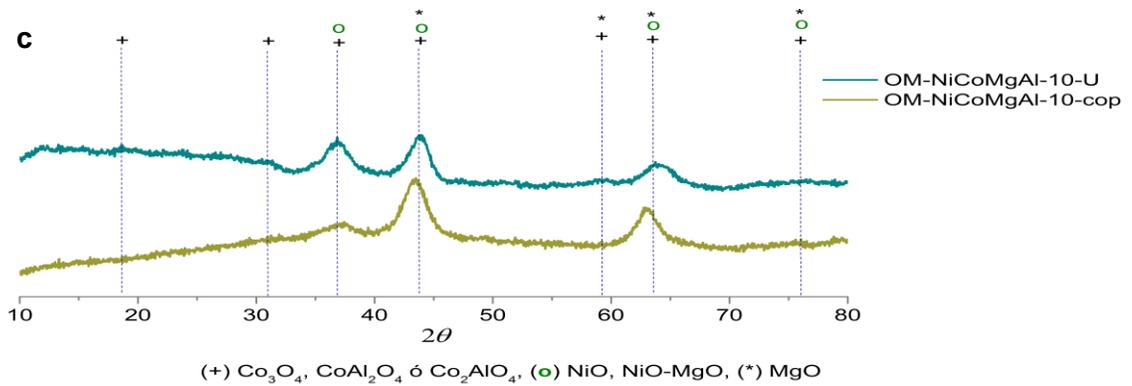
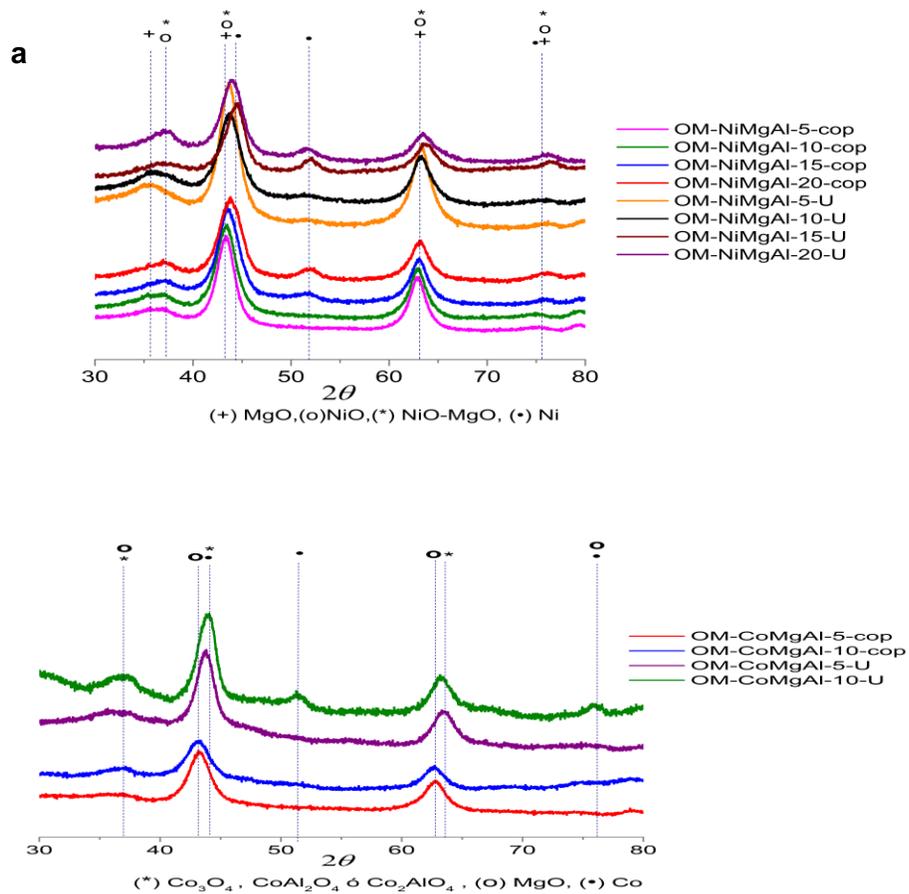


Figura 3.3 Difractogramas de los óxidos mixtos (a) OM-NiMgAl, (b) OM-CoMgAl y (c) OM-NiCoMgAl



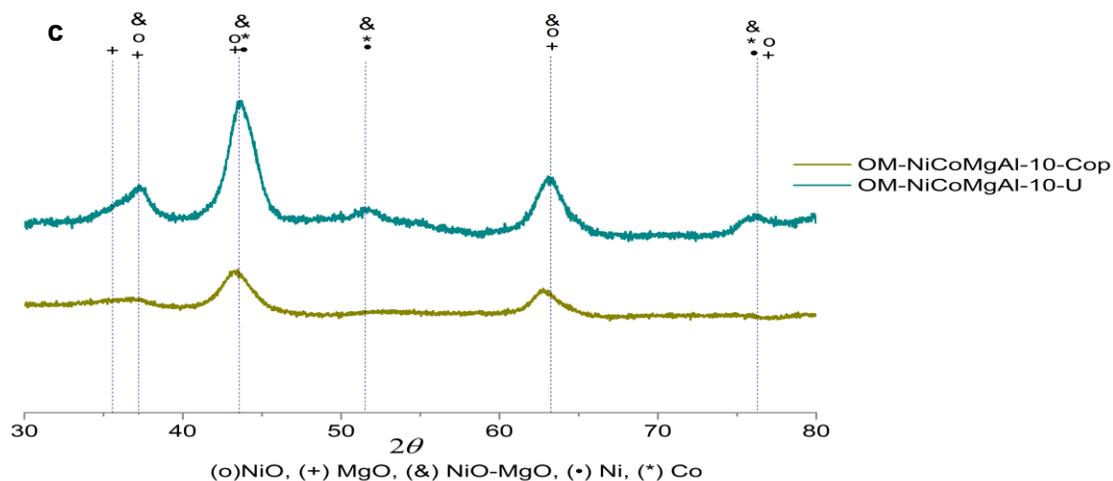


Figura 3.4 Difractogramas de los óxidos mixtos reducidos (a) OM-NiMgAl, (b) OM-CoMgAl y (c) OM-NiCoMgAl

Tabla 3.3 Parámetros cristalográficos y tamaño de partícula de los óxidos mixtos y de los óxidos reducidos

Sólido	a (nm) ^a	D _p (nm) ^b	D _p (nm) ^c
OM-NiMgAl-5-cop	0.420	4	nd
OM-NiMgAl-5-U	0.417	3	nd
OM-NiMgAl-10-cop	0.420	4	nd
OM-NiMgAl-10-U	0.415	3	nd
OM-NiMgAl-15-cop	0.420	4	5
OM-NiMgAl-15-U	0.414	3	5
OM-NiMgAl-20-cop	0.420	4	12
OM-NiMgAl-20-U	0.415	3	5
OM-NiCoMgAl-10-cop	0.417	4	nd
OM-NiCoMgAl-10-U	0.411	4	7
OM-CoMgAl-5-cop	---	3	nd
OM-CoMgAl-5-U	0.808	4	nd
OM-CoMgAl-10-cop	0.809	6	nd
OM-CoMgAl-10-U	0.810	7	8

^a Parámetro a, empleando la reflexión d_{200} de la fase periclasa o d_{311} de la fase Co_3O_4

^b D_p Para los óxidos mixtos, determinado por la ecuación de Scherrer empleando la reflexión 44 en $^{\circ}2\theta$

^c D_p Para los óxidos reducidos, determinado por la ecuación de Scherrer empleando el plano 200 nd no determinado por ausencia de la señal

3.3 Propiedades texturales

Las isothermas de los óxidos de níquel preparados por la metodología de coprecipitación e hidrólisis de urea se muestran en las **figuras 3.5 y 3.6** respectivamente.

Todos los óxidos mixtos de Ni presentan isothermas tipo IV características de sólidos mesoporosos [14,24]. La forma del ciclo de histéresis para los sólidos de la **figura 3.5** es tipo H2, característica de poros en forma de “tintero”, lo que hace referencia a poros con boca mucho más angosta que el interior del poro [24,25]. No obstante, con la presencia de los dos metales modificantes en la estructura, sólido OM-NiCoMgAl-10-cop, el comportamiento es diferente, y se presenta una histéresis tipo H1 que, de acuerdo a la clasificación IUPAC, es asignada a poros homogéneos y de tamaño regular [24].

Los sólidos sintetizados por hidrólisis de urea (**figura 3.6**) presentan una histéresis tipo H3 característica de poros en forma de rendija con agregados de partículas planas [24-26]. Este mismo comportamiento es observado para los óxidos mixtos de cobalto sintetizados por la metodología de hidrólisis de urea (**Figura 3.7**).

De otro lado, se aprecia un cambio en el tipo de histéresis de los óxidos de cobalto sintetizados por coprecipitación al variar el contenido metálico; el sólido OM-CoMgAl-5-cop presenta una histéresis tipo H1 mientras que el sólido OM-CoMgAl-10-cop se ajusta a una histeresis H2, cuyo comportamiento puede atribuirse a la presencia mayoritaria de la fase periclasa en el sólido con menor contenido de cobalto.

Los principales parámetros texturales determinados para los óxidos mixtos, son resumidos en la **tabla 3.4**, en donde en general, el área específica BET para la serie de sólidos OM-NiMgAl es muy similar e independiente de la metodología de síntesis empleada y del contenido de fase activa presente (5-20%) [27].

De otro lado, se observa que el tamaño de poro aumenta con el contenido de fase activa, (níquel 5-15%). Seo et al. [28] atribuyen dicho comportamiento al corrimiento del inicio del ciclo de histéresis hacia presiones elevadas cuando aumenta el contenido de fase activa, sugiriendo un incremento en el tamaño de poro. Dicho incremento se hace más evidente en los sólidos sintetizados por hidrólisis de urea.

Por las dos metodologías de síntesis los materiales con un mayor contenido de níquel (OM-NiMgAl-20) muestran una disminución en el tamaño de poro y en el volumen de meso poro. En óxidos mixtos de níquel se ha reportado que estos parámetros texturales pueden aumentar o disminuir con el contenido de fase activa sin que se defina una tendencia particular [18,27].

De otro lado, la incorporación de Co en la estructura de los sólidos OM-NiCoMgAl-10-cop y OM-NiCoMgAl-10-U, ocasiona una disminución importante del área específica lo cual puede atribuirse a la formación de fases tipo espinela de cobalto que conducen a la disminución de los parámetros texturales [15,29,30].

Los sólidos que contienen solo cobalto como fase activa, OM-CoMgAl, obtenidos por las dos metodologías, presentan áreas específicas relativamente menores que los óxidos

mixtos de níquel, lo cual corresponde con el comportamiento que sigue el mismo orden y que ha sido reportado por Pérez-Ramírez et al.[31] y Kannan et al.[32]

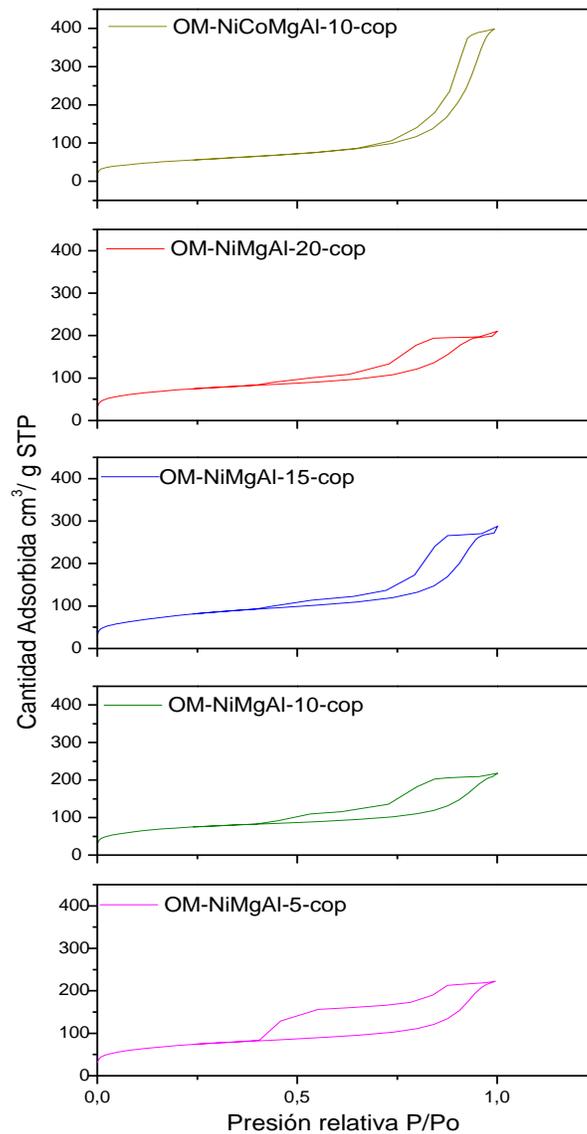


Figura 3.5 Isothermas de adsorción-desorción de óxidos mixtos de Ni y NiCo obtenidos por coprecipitación.

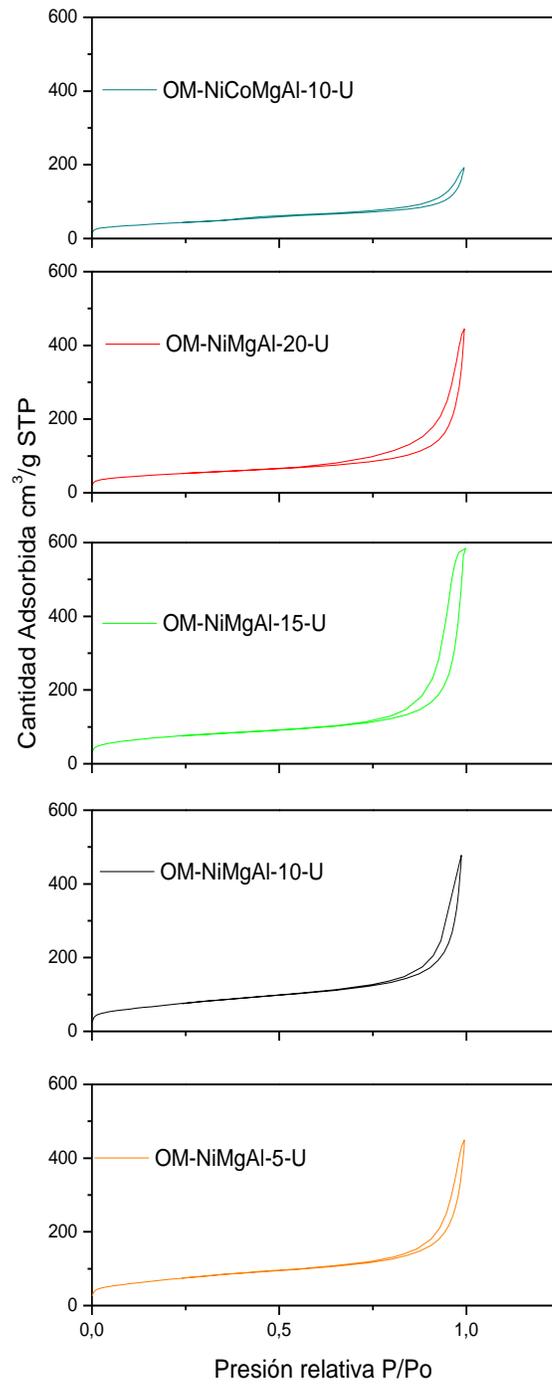


Figura 3.6 Isothermas de adsorción-desorción de óxidos mixtos de Ni y NiCo obtenidos por hidrólisis de urea

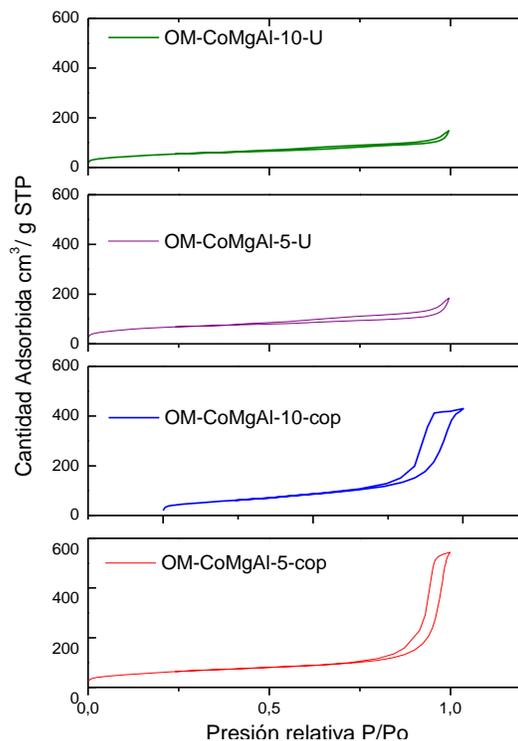


Figura 3.7 Isothermas de adsorción-desorción de óxidos mixtos de Co obtenidos por coprecipitación e hidrólisis de urea.

Tabla 3.4 Parámetros texturales y basicidad de los óxidos mixtos

Sólido	S_{BET} ($\pm 10 \text{ m}^2/\text{g}$)	Tamaño de poro (nm) ⁺	Volumen mesoporo cm^3/g	CO_2 adsorbido ($\pm 10 \text{ }\mu\text{mol/g}$)
OM-NiMgAl-5-cop	238	4.4	0.36	143
OM-NiMgAl-5-U	249	14.0	0.58	148
OM-NiMgAl-10-cop	240	6.4	0.30	130
OM-NiMgAl-10-U	255	16.7	0.78	122
OM-NiMgAl-15-cop	249	7.5	0.39	79
OM-NiMgAl-15-U	247	21.4	0.85	72
OM-NiMgAl-20-cop	240	6.4	0.27	25
OM-NiMgAl-20-U	248	17.6	0.60	49
OM-NiCoMgAl-10-cop	185	13.5	0.61	180
OM-NiCoMgAl-10-U	144	9,1	0.26	112
OM-CoMgAl-5-cop	212	19.7	0.81	153
OM-CoMgAl-5-U	222	7.4	0.21	110
OM-CoMgAl-10-cop	206	10.9	0.65	102
OM-CoMgAl-10-U	180	6.7	0.17	87

⁺ Tamaño de poro promedio estimado desde la isoterma de desorción y empleando el método BJH

3.4 Desorción de CO₂, basicidad:

Los resultados de desorción de CO₂ para cada uno de los sólidos se resumen en la **tabla 3.4**. La basicidad total de los sólidos incrementa con la relación molar Mg/Al (disminución del contenido de níquel y/o cobalto). Wang et al.[33] reportan esta misma tendencia para óxidos mixtos de níquel derivados de hidrotalcitas empleando relaciones molares Mg/Al en el intervalo 1.6-1.8. Igualmente Wu et al. [34] reportan el incremento gradual de la basicidad para el sistema Mg_xAlO variando la relación Mg/Al entre 1.54 y 2.93.

Los sitios básicos fuertes en los óxidos mixtos han sido relacionados con la presencia de aniones O²⁻ en la superficie; la introducción de Al³⁺ dentro de la red de MgO, resulta en la disminución de la densidad y fortaleza de estos sitios en comparación con el MgO puro [35,36].

Los sólidos sintetizados por las dos metodologías revelan cantidades similares de CO₂ adsorbido, lo que en principio indicaría, que no hay un efecto de la metodología de síntesis sobre las propiedades básicas del material final.

3.5 TPR-H₂

Los perfiles de reducción a temperatura programada de los óxidos mixtos de níquel se indican en las **figuras 3.8 y 3.9**. La temperatura de reducción de los óxidos mixtos es más alta que la obtenida para el NiO másico (423°C). La presencia de los iones Mg²⁺ y Al³⁺, ocasiona una disminución considerable de la reducibilidad de Ni²⁺ [1,37]. Todos los óxidos mixtos de níquel, evidencian un pico de máxima reducción entre 700 y 900°C, el cual corresponde a la reducción del NiO que se encuentra en fuerte interacción con la matriz de óxidos de Mg y Al [1,38]. No aparecen picos de reducción a bajas temperaturas (T < 600°C) lo que implica la ausencia de NiO libre y en consecuencia, revela la incorporación de los mismos en la matriz MgAl. En ambas series de sólidos se obtiene una disminución de la temperatura de reducción al incrementar la cantidad de níquel en el sólido; este comportamiento puede atribuirse a la disminución de la interacción del Ni con la matriz oxidica MgAl, cuando éste se encuentra en mayor concentración lo que obviamente, facilita su reducción posterior. Este resultado ha sido reportado igualmente por otros autores [4,37,39].

De otro lado, los óxidos obtenidos desde HT por hidrólisis de urea, presentan temperaturas de máxima reducción ligeramente menores que los obtenidos por coprecipitación, lo que indicaría que la hidrólisis de la urea, favorece las propiedades óxido-reductoras del material. De igual forma, el sólido mixto de Ni y Co, OM-NiCoMgAl-U presenta una menor temperatura de reducción que el mismo, sintetizado por coprecipitación.

Los perfiles de reducción de la serie de sólidos de Co, OM-CoMgAl, se indican en la **figura 3.10**. Se observan dos zonas de reducción, la primera situada a temperaturas bajas, en el intervalo de 100-500°C, y la segunda zona de reducción, situada a altas temperaturas en el intervalo de 750-950°C. Las señales de la primera zona (100-550°C) corresponden a la reducción de Co₃O₄ superficial y a la reducción de especies Co³⁺/Co²⁺ en interacción débil con la matriz de óxidos de magnesio y aluminio[13]. Por el contrario,

la señal en la segunda zona corresponde a la reducción de Co_3O_4 que se encuentra en fuerte interacción con la matriz de óxidos de Mg y Al [15].

Las temperaturas de reducción de las dos zonas disminuyen con el contenido de carga activa. En el intervalo de baja temperatura los perfiles de reducción de los sólidos preparados por coprecipitación presentan señales de reducción a una menor temperatura que los sólidos sintetizados con urea. Sin embargo, el pico de máxima reducción de los sólidos sintetizados con coprecipitación, registra temperaturas mucho más elevadas que las de los sólidos sintetizados con urea. Este comportamiento sugiere que la metodología de síntesis por hidrólisis de urea, favorece la reducibilidad de las especies de Co_3O_4 presentes en la matriz oxidica.

La baja reducibilidad obtenida en algunos catalizadores de cobalto estaría asociada a la alta tendencia de estos iones hacia la formación de fases espinelas [30].

De otra parte, el perfil de reducción del sólido mixto de Ni y Co, OM-NiCoMgAl-10-cop muestra la baja contribución de especies de cobalto a bajas temperaturas ($T < 600^\circ\text{C}$), tal como se evidencia en el perfil del sólido OM-CoMgAl-10-cop. El pico de máxima reducción se obtiene a una temperatura más baja (848°C) que la obtenida para los sólidos simples de níquel, OM-NiMgAl-10-cop (855°C) y de cobalto OM-CoMgAl-10-cop (902°C), lo que puede atribuirse a que parte de la superficie del primero se enriquece con átomos de níquel y cobalto, los cuales son más accequibles a la reducción que aquellos que se encuentran en la masa (bulk) [17].

Por otra parte, la incorporación de níquel y cobalto en las láminas brucíticas a través de la metodología de hidrólisis de urea, ocasiona un aumento en la temperatura de máxima reducción comparada con la obtenida en los sólidos simples OM-NiMgAl-10-U y OM-CoMgAl-10-U. La alta temperatura de reducción se asocia a la reducción de especies con alta interacción con la matriz oxidica, y/o a la incorporación de estructuras espinélicas dentro de la masa del sólido [40].

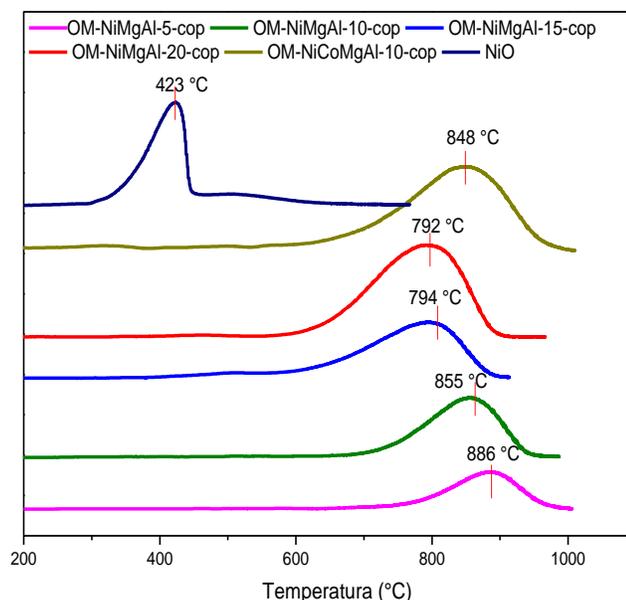


Figura 3.8 TPR- H_2 de OMNiMgAl y OMNiCoMgAl obtenidos por coprecipitación

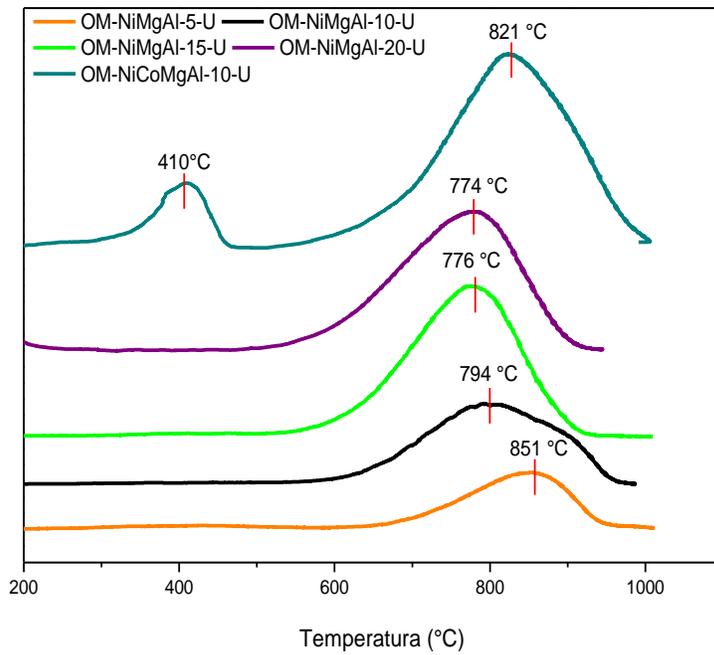


Figura 3.9 TPR-H₂ de OMNiMgAl y OMNiCoMgAl obtenidos por hidrólisis de la urea

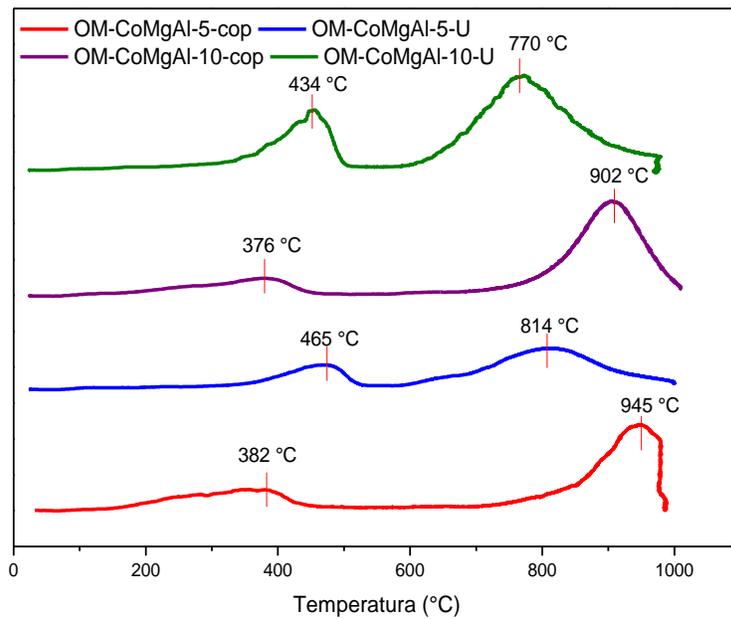


Figura 3.10 TPR-H₂ de óxidos mixtos de cobalto obtenidos por coprecipitación e hidrólisis de urea

Los consumos de hidrógeno obtenidos en la reducción de los óxidos mixtos se indican en la **tabla 3.5**

Tabla 3.5 Consumo de hidrógeno en el análisis TPR-H₂

Sólido	Consumo H ₂ (±0,3 mmol/g) experimental	Consumo H ₂ (mmol/g) ⁺ teórico
OM-NiMgAl-5-cop	1.10	0.82
OM-NiMgAl-5-U	1.37	1.02
OM-NiMgAl-10-cop	2.31	1.53
OM-NiMgAl-10-U	3.13	2.21
OM-NiMgAl-15-cop	2.43	2.38
OM-NiMgAl-15-U	4.07	2.90
OM-NiMgAl-20-cop	4.44	3.23
OM-NiMgAl-20-U	6.32	3.92
OM-NiCoMgAl-10-cop	4.70	3.20
OM-NiCoMgAl-10-U	7.70	3.71
OM-CoMgAl-5-cop	1.73	1.37
OM-CoMgAl-5-U	1.49	1.06
OM-CoMgAl-10-cop	2.28	1.67
OM-CoMgAl-10-U	2.9	1.50

⁺Valor calculado asumiendo la reducción completa según $\text{NiO} + \text{H}_2 \rightarrow \text{Ni}^0 + \text{H}_2\text{O}$, $\text{Co}_3\text{O}_4 \rightarrow \text{CoO} \rightarrow \text{Co}^0$

Evidentemente en las series de Ni y Co OM-NiMgAl- (5-20%), OM-CoMgAl-(5-10%) por las dos metodologías estudiadas, al incrementar el contenido de fase activa, el consumo de hidrógeno aumenta. Sin embargo, en general, los óxidos mixtos obtenidos por hidrólisis de urea presentan mayores consumos de hidrógeno que los sintetizados por la metodología de coprecipitación, lo que indicaría nuevamente que el empleo de dicha metodología, mejora los procesos reductivos de los óxidos finales obtenidos.

Li et. al [41] reportan que la adición de urea en la síntesis de los sólidos NiMoAl, causa la migración de óxidos de molibdeno y níquel a la superficie del catalizador, lo que contribuye a la mejorara de la reducibilidad de los sólidos (corrimiento de las señales de reducción a menor temperatura y mayor consumo de hidrógeno).

De otro lado, el consumo de hidrógeno experimental es ligeramente superior al calculado, el cual es determinado a partir de la estequiometría de la reacción de reducción y del conocimiento de la composición elemental del material, lo que sugiere, la completa reducción del NiO en los sólidos, y la probable intervención del H₂ spillover que resulta más importante en los óxidos mixtos obtenidos a través de la metodología de hidrólisis de urea [41].

3.6 SEM

La **figura 3.11** muestra las imágenes de microscopía electrónica SEM, (magnificación x 1.500) para dos sólidos de níquel representativos de cada una de las metodologías evaluadas. La figura (a) revela la formación de un sólido con vértices definidos mientras que la figura (b), evidencia la formación de un sólido conformado por agregados muy pequeños.

La morfología del sólido sintetizado por hidrólisis de urea se asemeja a la señalada por Want et.al [42] en precursores tipo hidrotalcita, la cual es descrita como una acumulación de partículas primarias.

Evidentemente a través de las dos metodologías de síntesis, se obtienen óxidos con diferente morfología y los tamaños de partícula que se obtienen empleando la hidrólisis de urea, son más pequeños y homogéneos que los obtenidos por el método de coprecipitación.

La obtención de partículas uniformes a través de la hidrólisis de urea se logra por la liberación lenta de los iones hidroxilo provenientes de la descomposición de la urea en la solución de las sales metálicas [43]. La hidrólisis lenta conduce a un bajo grado de sobresaturación durante la precipitación, lo que resulta en una disminución de la velocidad de nucleación.

Cuando se emplea una base retardante como agente precipitante (urea), el paso de nucleación puede separarse del paso de crecimiento de las partículas y esto conduce a una distribución estrecha en el tamaño de partícula del material final [3].

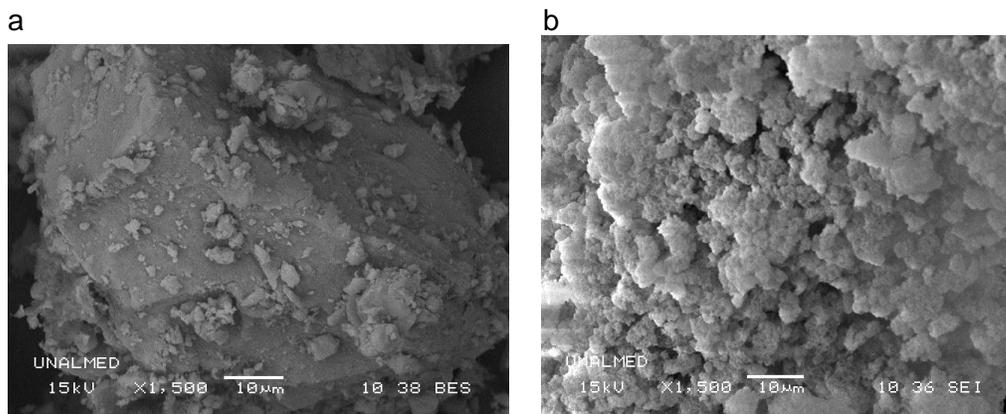


Figura 3.11 Imagen SEM (a) OM-NiMgAl-20-cop (b) OM-NiMgAl-20-U.

3.7 Síntesis de hidrotalcita por hidrólisis de urea asistida con microondas.

Con el fin de evaluar la posible reducción del tiempo de síntesis en la metodología de hidrólisis de la urea en la obtención del precursor hidrotalcita, se sintetizó el sólido HT-

NiMgAl-20 pero con la intervención de la radiación microondas durante el tiempo de envejecimiento, por una duración de 30 minutos.

En la **figura 3.12** aparece se muestra el difractograma del precursor hidrotalcita HT-NiMgAl-20-MW-U y del óxido mixto correspondiente OM-NiMgAl-20-MW-U. Las señales del precursor corresponden a las reflexiones características de la fase hidrotalcita, mostrando la efectiva obtención de la estructura laminar en un tiempo de síntesis mucho menor al empleado en la síntesis de hidrólisis de urea convencional.(72 h).

Las señales en el difractograma correspondiente al óxido mixto, pertenecen a las fases NiO y MgO tal y como se discutió en los sólidos obtenidos en la síntesis convencional.

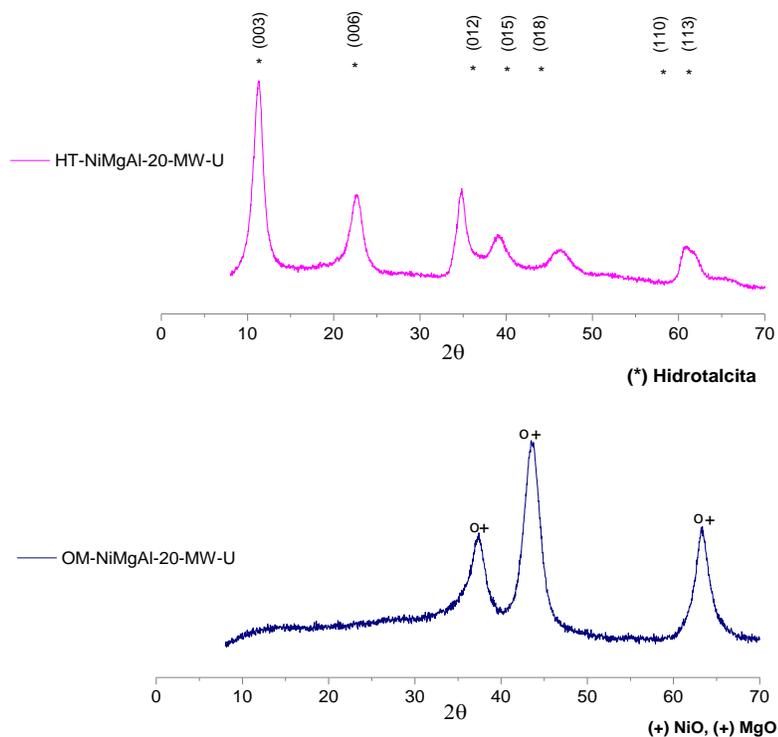


Figura 3.12 Difractograma de HT-NiMgAl-20-MW-U y OM-Ni NiMgAl-20-MW-U

La composición química y los parámetros cristalográficos del precursor HT-NiMgAl-20-MW-U se resumen en la **tabla 3.6**

Tabla 3.6 Composición química y parámetros cristalográficos del precursor (HT)

% Ni	(Ni ²⁺ +Mg ²⁺ /Al ³⁺)	a ^a	c ^b	D (nm) ^c
21	1.9	0.306	2.33	6

^a Parámetro a= 2d₍₁₁₀₎

^b Parámetro c= 3/2(d₍₀₀₃₎+2d₍₀₀₆₎)

^c Tamaño de partícula determinado por la ecuación de Scherrer, empleando el plano d₀₀₃

donde se aprecia que el porcentaje de níquel es similar al esperado, y que al igual que en los sólidos sintetizados por el método convencional, la relación M²⁺/M³⁺ es menor a 3. Igualmente los parámetros cristalográficos son similares a los calculados para los precursores de níquel obtenidos durante 72 horas de síntesis convencional (**tabla 3.2**).

Tabla 3.7 Tamaños de partícula del óxido mixto, y del catalizador. Análisis TPR-H₂ (consumo de hidrógeno) y propiedades texturales del óxido mixto.

a ^a (nm)	Dp (nm) ^b	D (nm) ^c	Consumo de hidrógeno mmol/g	Consumo de hidrógeno* mmol/g	S _{BET} (m ² /g)	Tamaño de poro (nm)	Vp (cm ³ /g)
0.415	3	5	4.97	3.57	192	8.05	0.46

^a Parámetro a, empleando la reflexión d₂₀₀ de la fase periclase

^b Dp Determinado para el óxido mixto por la ecuación de Scherrer empleando la reflexión en °2θ 44

^c Dp Determinado para el óxido mixto reducido por la ecuación de Scherrer empleando el plano 200

* Valor teorico

El parámetro cristalográfico y el tamaño de partícula tanto del óxido como del catalizador (óxido reducido), son similares al calculado para el mismo sólido sintetizado por la metodología de hidrólisis de urea convencional (OM-NiMgAl-20-U, **tabla 3.3**).

De otro lado, el perfil de reducción del óxido OM-NiMgAl-20-MW-U se muestra en la **figura 3.13**, donde se observa que la temperatura máxima de reducción es superior a la del sólido equivalente OM-NiMgAl-20-U, revelando que la síntesis asistida con microondas conduce a la obtención de sólidos con características similares a las obtenidas en la misma, pero con un tiempo de síntesis mucho mayor.

Los parámetros texturales del óxido mixto obtenido bajo la intervención del microondas OM-NiMgAl-20-MW-U (**tabla 3.7**) reflejan valores menores a los obtenidos para el sólido OM-NiMgAl-20-U, (**tabla 3.4**). Este comportamiento indica que el tiempo de envejecimiento tiene un efecto importante en tales características; así, una disminución considerable del tiempo de síntesis modifica –disminuye-propiedades texturales como el área superficial, el tamaño de poro y el volumen mesoporoso que puede ser el origen de una mayor temperatura de reducción. No obstante, el desempeño catalítico no es afectado por estas propiedades (ver figura 4.4, capítulo IV).

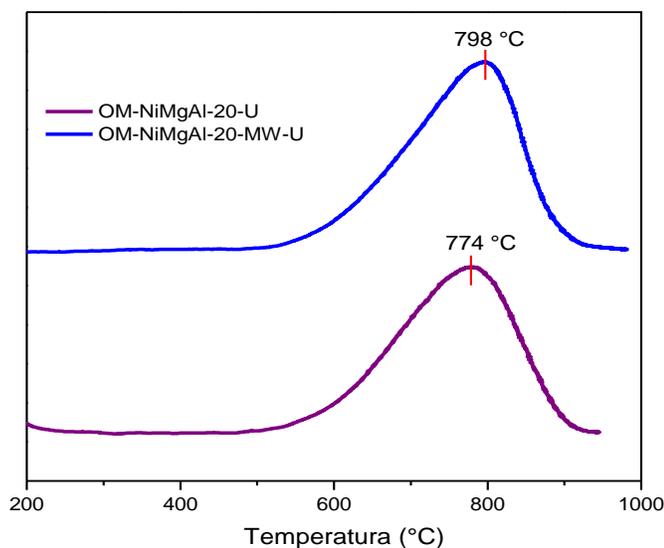


Figura 3.13 TPR-H₂ de OM-NiMgAl-20-MW-U y OM-NiMgAl-20-U

4. Conclusiones

A través de las dos metodologías de síntesis de hidrotalcitas se logra la obtención exitosa de los precursores de Ni y/o Co y sus respectivos óxidos mixtos.

En las dos metodologías estudiadas se evidenció el efecto de la variación del contenido metálico a través de la disminución de la temperatura de reducción y la basicidad al aumentar el contenido de fase activa.

La metodología de hidrólisis de urea proporciona catalizadores con mejores propiedades en la reducción, parámetros texturales más importantes y menor tamaño de partícula.

El empleo de la radiación microondas reduce considerablemente el tiempo de síntesis (de 72 h a 30 min) en la metodología de hidrólisis de urea, y resulta en catalizadores con propiedades estructurales y oxido reductoras semejantes a la de los sólidos preparados a través de la síntesis convencional.

5. Referencias

1. Daza, C. E.; Gallego, J.; Moreno, J. A.; Mondragón, F.; Moreno, S.; Molina, R. CO₂ reforming of methane over Ni/Mg/Al/Ce mixed oxides. *Catalysis Today*, **2008**. 133-135(0): 357-366.
2. Daza, C. E.; Moreno, S.; Molina, R. Co-precipitated Ni–Mg–Al catalysts containing Ce for CO₂ reforming of methane. *International Journal of Hydrogen Energy*, **2011**. 36(6): 3886-3894.
3. Adachi-Pagano, M.; Forano, C.; Besse, J.-P. Synthesis of Al-rich hydrotalcite-like compounds by using the urea hydrolysis reaction-control of size and morphology. *Journal of Materials Chemistry*, **2003**. 13(8): 1988-1993.
4. Cheng, H.; Yue, B.; Wang, X.; Lu, X.; Ding, W. Hydrogen production from simulated hot coke oven gas by catalytic reforming over Ni/Mg(Al)O catalysts. *Journal of Natural Gas Chemistry*, **2009**. 18(2): 225-231.
5. Ogawa, M.; Kaiho, H. Homogeneous Precipitation of Uniform Hydrotalcite Particles. *Langmuir*, **2002**. 18(11): 4240-4242.
6. Seron, A.; Delorme, F. Synthesis of layered double hydroxides (LDHs) with varying pH: A valuable contribution to the study of Mg/Al LDH formation mechanism. *Journal of Physics and Chemistry of Solids*, **2008**. 69(5–6): 1088-1090.
7. García-Sancho, C.; Moreno-Tost, R.; Mérida-Robles, J. M.; Santamaría-González, J.; Jiménez-López, A.; Torres, P. M. Etherification of glycerol to polyglycerols over MgAl mixed oxides. *Catalysis Today*, **2011**. 167(1): 84-90.
8. Oh, J.-M.; Hwang, S.-H.; Choy, J.-H. The effect of synthetic conditions on tailoring the size of hydrotalcite particles. *Solid State Ionics*, **2002**. 151(1-4): 285-291.
9. Bellotto, M.; Rebours, B.; Clause, O.; Lynch, J.; Bazin, D.; Elkaim, E. A Reexamination of Hydrotalcite Crystal Chemistry. *The Journal of Physical Chemistry*, **1996**. 100(20): 8527-8534.
10. Auerbach, S. M.; Carrado, K. A.; Dutta, P. K. *Layered double hydroxides. Handbook of Layered Materials*. **2004**.
11. Evans, D.; Slade, R. T., *Structural Aspects of Layered Double Hydroxides*, in *Layered Double Hydroxides*, X. Duan, Evans D., Editors. **2006**, Springer Berlin Heidelberg. 1-87.
12. Rives, V. Characterisation of layered double hydroxides and their decomposition products. *Materials Chemistry and Physics*, **2002**. 75(1–3): 19-25.
13. Chmielarz, L.; Kuśtrowski, P.; Rafalska-Łasocha, A.; Dziembaj, R. Influence of Cu, Co and Ni cations incorporated in brucite-type layers on thermal behaviour of hydrotalcites and reducibility of the derived mixed oxide systems. *Thermochimica Acta*, **2002**. 395(1-2): 225-236.
14. Hou, Z.; Yashima, T. Meso-porous Ni/Mg/Al catalysts for methane reforming with CO₂. *Applied Catalysis A: General*, **2004**. 261(2): 205-209.
15. Jiang, Z.; Yu, J.; Cheng, J.; Xiao, T.; Jones, M. O.; Hao, Z.; Edwards, P. P. Catalytic combustion of methane over mixed oxides derived from Co–Mg/Al ternary hydrotalcites. *Fuel Processing Technology*, **2010**. 91(1): 97-102.

16. Ribet, S.; Tichit, D.; Coq, B.; Ducourant, B.; Morato, F. Synthesis and Activation of Co–Mg–Al Layered Double Hydroxides. *Journal of Solid State Chemistry*, **1999**. 142(2): 382-392.
17. Zhang, J.; Wang, H.; Dalai, A. K. Development of stable bimetallic catalysts for carbon dioxide reforming of methane. *Journal of Catalysis*, **2007**. 249(2): 300-310.
18. Li, M.; Wang, X.; Li, S.; Wang, S.; Ma, X. Hydrogen production from ethanol steam reforming over nickel based catalyst derived from Ni/Mg/Al hydrotalcite-like compounds. *International Journal of Hydrogen Energy*, **2010**. 35(13): 6699-6708.
19. Gennequin, C.; Safariamin, M.; Siffert, S.; Aboukaïs, A.; Abi-Aad, E. CO₂ reforming of CH₄ over Co–Mg–Al mixed oxides prepared via hydrotalcite like precursors. *Catalysis Today*, **2011**. 176(1): 139-143.
20. Huang, L.; Liu, Q.; Chen, R.; Chu, D.; Hsu, A. T. Layered double hydroxide derived Co_{0.3} Mg_{2.7}Al_{1-x}FexO_{4.5±δ} catalysts for hydrogen production via auto-thermal reforming of bio-ethanol. *Catalysis Communications*, **2010**. 12(1): 40-45.
21. Vaccari, A.; Gazzano, M., *Hydrotalcite-type anionic clays as precursors of high-surface-area Ni/Mg/Al mixed oxides*, in *Studies in Surface Science and Catalysis*, J. M. B. D. P. A. J. G. Poncelet. Grange P., Editors. **1995**, Elsevier. 893-902.
22. Takehira, K.; Shishido, T.; Wang, P.; Kosaka, T.; Takaki, K. Autothermal reforming of CH₄ over supported Ni catalysts prepared from Mg–Al hydrotalcite-like anionic clay. *Journal of Catalysis*, **2004**. 221(1): 43-54.
23. Perez-Ramirez, J.; Mul, G.; Kapteijn, F.; Moulijn, J. A. investigation of the thermal decomposition of Co-Al hydrotalcite in different atmospheres. *Journal of Materials Chemistry*, **2001**. 11(3): 821-830.
24. Sing, K. S. W., Everett, D.H., and Haul, R.A.W. *Reporting physisorption data for gas/solid systems with Special Reference to the Determination of Surface Area and Porosity*. *Pure Appl. Chem.*, **1985**. vol. 57(4): 603-619.
25. Leofanti, G.; Padovan, M.; Tozzola, G.; Venturelli, B. Surface area and pore texture of catalysts. *Catalysis Today*, **1998**. 41(1-3): 207-219.
26. Aschenbrenner, O.; McGuire, P.; Alsamaq, S.; Wang, J.; Supasitmongkol, S.; Al-Duri, B.; Styring, P.; Wood, J. Adsorption of carbon dioxide on hydrotalcite-like compounds of different compositions. *Chemical Engineering Research and Design*, **2011**. 89(9): 1711-1721.
27. Perez-Lopez, O. W.; Senger, A.; Marcilio, N. R.; Lansarin, M. A. Effect of composition and thermal pretreatment on properties of Ni–Mg–Al catalysts for CO₂ reforming of methane. *Applied Catalysis A: General*, **2006**. 303(2): 234-244.
28. Seo, Y.-S.; Jung, Y.-S.; Yoon, W.-L.; Jang, I.-G.; Lee, T.-W. The effect of Ni content on a highly active Ni–Al₂O₃ catalyst prepared by the homogeneous precipitation method. *International Journal of Hydrogen Energy*, **2011**. 36(1): 94-102.
29. He, L.; Berntsen, H.; Ochoa-Fernández, E.; Walmsley, J.; Blekkan, E.; Chen, D. Co–Ni Catalysts Derived from Hydrotalcite-Like Materials for Hydrogen Production by Ethanol Steam Reforming. *Topics in Catalysis*, **2009**. 52(3): 206-217.
30. Latorre, N.; Cazaña, F.; Martínez-Hansen, V.; Royo, C.; Romeo, E.; Monzón, A. Ni-Co-Mg-Al catalysts for hydrogen and carbonaceous nanomaterials production by CCVD of methane. *Catalysis Today*, **2011**. 172(1): 143-151.
31. Pérez-Ramírez, J.; Overeijnder, J.; Kapteijn, F.; Moulijn, J. A. Structural promotion and stabilizing effect of Mg in the catalytic decomposition of nitrous oxide over calcined hydrotalcite-like compounds. *Applied Catalysis B: Environmental*, **1999**. 23(1): 59-72.

32. Kannan, S.; Swamy, C. S. Catalytic decomposition of nitrous oxide on “in situ” generated thermally calcined hydrotalcites. *Applied Catalysis B: Environmental*, **1994**. 3(2–3): 109-116.
33. Wang, Y.-B.; Jehng, J.-M. Hydrotalcite-like compounds containing transition metals as solid base catalysts for transesterification. *Chemical Engineering Journal*, **2011**. 175(0): 548-554.
34. Wu, G.; Wang, X.; Chen, B.; Li, J.; Zhao, N.; Wei, W.; Sun, Y. Fluorine-modified mesoporous Mg–Al mixed oxides: Mild and stable base catalysts for O-methylation of phenol with dimethyl carbonate. *Applied Catalysis A: General*, **2007**. 329(0): 106-111.
35. Wang, D.; Zhang, X.; Wei, W.; Sun, Y. Mg/Al mixed oxides: Heterogeneous basic catalysts for the synthesis of salicylamide from urea and phenol. *Catalysis Communications*, **2012**. 28(0): 159-162.
36. Bolognini, M.; Cavani, F.; Scagliarini, D.; Flego, C.; Perego, C.; Saba, M. Heterogeneous basic catalysts as alternatives to homogeneous catalysts: reactivity of Mg/Al mixed oxides in the alkylation of m-cresol with methanol. *Catalysis Today*, **2002**. 75(1–4): 103-111.
37. Rodrigues, A.; Henriques, C.; Monteiro, J. Influence of Ni content on physico-chemical characteristics of Ni, Mg, Al-Hydrotalcite like compounds. *Materials Research*, **2003**. 6:(563-68).
38. de Souza, G.; Ávila, V. C.; Marcílio, N. R.; Perez-Lopez, O. W. Synthesis Gas Production by Steam Reforming of Ethanol over M-Ni-Al Hydrotalcite-type Catalysts; M=Mg, Zn, Mo, Co. *Procedia Engineering*, **2012**. 42(0): 1805-1815.
39. Salmones, J.; Wang, J. A.; Valenzuela, M. A.; Sánchez, E.; Garcia, A. Pore geometry influence on the deactivation behavior of Ni-based catalysts for simultaneous production of hydrogen and nanocarbon. *Catalysis Today*, **2009**. 148(1–2): 134-139.
40. Chen, L.; Zhu, Q.; Wu, R. Effect of Co–Ni ratio on the activity and stability of Co–Ni bimetallic aerogel catalyst for methane Oxy-CO₂ reforming. *International Journal of Hydrogen Energy*, **2011**. 36(3): 2128-2136.
41. Li, J.; Xia, Z.; Lai, W.; Zheng, J.; Chen, B.; Yi, X.; Fang, W. Hydrodemetallation (HDM) of nickel-5,10,15,20-tetraphenylporphyrin (Ni-TPP) over NiMo/γ-Al₂O₃ catalyst prepared by one-pot method with controlled precipitation of the components. *Fuel*, **2012**. 97(0): 504-511.
42. Wang, Q.; Tay, H. H.; Guo, Z.; Chen, L.; Liu, Y.; Chang, J.; Zhong, Z.; Luo, J.; Borgna, A. Morphology and composition controllable synthesis of Mg–Al–CO₃ hydrotalcites by tuning the synthesis pH and the CO₂ capture capacity. *Applied Clay Science*, **2012**. 55(0): 18-26.
43. Matijevic, E. Preparation and properties of uniform size colloids. *Chemistry of Materials*, **1993**. 5(4): 412-426.

Capítulo IV

Reacción de reformado autotérmico de etanol

Este capítulo describe y analiza la actividad catalítica de los materiales sintetizados en la reacción de reformado autotérmico de etanol, y la caracterización de los catalizadores post reacción.

1. Reacción de reformado autotérmico de etanol

El reformado autotérmico de etanol fue llevado a cabo a 550°C y presión atmosférica empleando un reactor de lecho fijo (D.I 8 mm) y 50 mg de catalizador. Previo a la reacción, el óxido mixto fue reducido *in situ* empleando una corriente de hidrógeno a 550°C por 2 h (activación del catalizador). Se empleó N₂ como estándar interno, una relación molar de los reactantes O₂/CH₃CH₂OH/H₂O = 0.5/1/3 y una velocidad espacial (GHSV) = 1.8 x10⁴ h⁻¹

El esquema del montaje empleado en la reacción de reformado se indica en la **figura 4.1**, donde 0.01 mLmin⁻¹ de solución acuosa de etanol se inyecta continuamente desde una bomba isocrática (PEEK Digital High-Pressure Gradient Piston Pump) y se mezcla con N₂ y aire en un evaporador a 160°C. La mezcla de reactantes pasa a través de un reactor de lecho fijo en un horno horizontal a 550°C, los productos de la reacción son analizados en un cromatógrafo de gases en línea con un reactor.

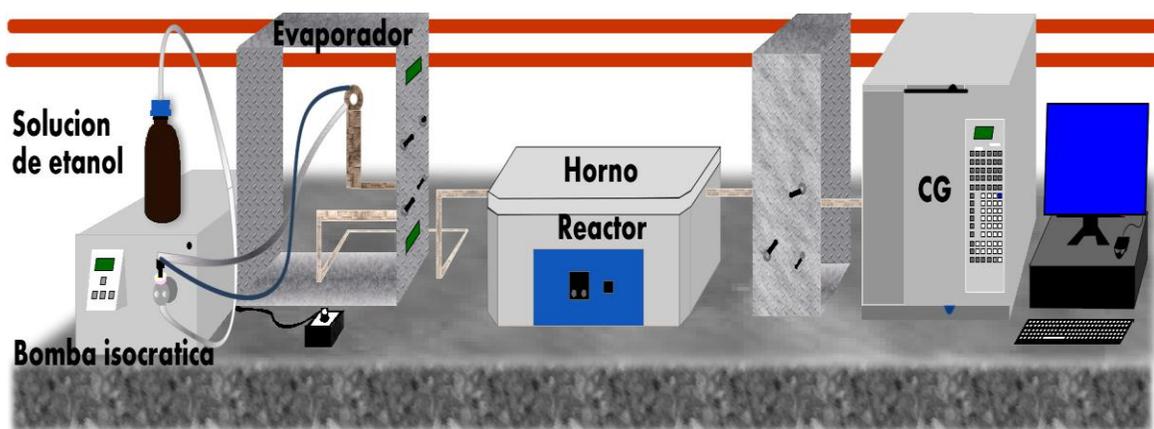


Figura 4.1. Montaje para la reacción de reformado de etanol.

El desempeño catalítico de los sólidos fue evaluado durante 6 horas (ensayo convencional), analizando la composición de los productos a la salida del reactor, mediante un cromatógrafo de gases marca Agilent 7890A provisto de dos columnas: HP-PLOT/U (30 m, 0,535mm x 20µm) y HP-Molesieve 5Å (30 m x 0,535mm x 50µm) y empleando He como gas de arrastre. Los productos de la reacción fueron analizados por 2 detectores, un FID y un TCD. Igualmente, se seleccionaron los materiales con mejor

comportamiento catalítico y se evaluaron en la reacción de reformado durante 100 h de reacción continua, con el objeto de evaluar la estabilidad de los materiales.

Las condiciones de reacción fueron seleccionadas en base a los estudios termodinámicos para el reformado autotérmico reportados en literatura[1-3]. De acuerdo con Grschinsky et al. [1] la producción de hidrógeno se incrementa con la temperatura, y comienza a ser significativa para $T > 327^{\circ}\text{C}$ hasta alcanzar un valor máximo. En cuanto a la cantidad de CO, la adición de oxígeno causa la producción de agua por oxidación total, lo que favorece la reacción WGS (water gas shift reaction) y provoca la disminución de CO. Al incrementar la relación oxígeno/ etanol, la cantidad de CO disminuye porque se favorece aún más la oxidación total. De otro lado, la máxima cantidad de CO_2 se obtiene aproximadamente a una temperatura entre 500°C y 650°C , y se incrementa al aumentar el contenido de agua.

Las relaciones $\text{O}_2/\text{CH}_3\text{CH}_2\text{OH}$ y $\text{H}_2\text{O}/\text{CH}_3\text{CH}_2\text{OH}$ tienen un efecto sobre la concentración de los productos. La cantidad de hidrógeno y monóxido de carbono incrementa con la relación $\text{O}_2/\text{CH}_3\text{CH}_2\text{OH}$ y muestran diferentes tendencias con el incremento de la relación $\text{H}_2\text{O}/\text{CH}_3\text{CH}_2\text{OH}$; la cantidad de monóxido de carbono incrementa al aumentar esta relación. Cuando se emplea una relación $\text{H}_2\text{O}/\text{CH}_3\text{CH}_2\text{OH} = 1$ y se incrementa la relación $\text{O}_2/\text{CH}_3\text{CH}_2\text{OH}$, la cantidad de hidrógeno producida es baja comparada con la obtenida para valores más altos de esta relación. Para otros valores de $\text{H}_2\text{O}/\text{CH}_3\text{CH}_2\text{OH}$ la concentración de hidrógeno incrementa con la relación $\text{O}_2/\text{CH}_3\text{CH}_2\text{OH}$. De otro lado, relaciones altas de $\text{O}_2/\text{CH}_3\text{CH}_2\text{OH}$ suprimen la cantidad de metano formado, pero favorece la formación de monóxido de carbono en condiciones de reformado autotérmico; la formación de depósitos de carbono se desfavorece empleando altas relaciones $\text{O}_2/\text{CH}_3\text{CH}_2\text{OH}$ y $\text{H}_2\text{O}/\text{CH}_3\text{CH}_2\text{OH}$ [4].

La relación molar $\text{O}_2/\text{CH}_3\text{CH}_2\text{OH}/\text{H}_2\text{O}$ y la temperatura elegida (550°C) corresponden a condiciones experimentales que permiten alcanzar un contenido alto de hidrógeno y bajo contenido de monóxido de carbono sin emplear grandes cantidades de agua y elevadas temperaturas, favoreciendo también una disminución de la formación de monóxido de carbono y de depósitos carbonáceos [1],[3].

De otro lado, para el análisis y el reporte de los resultados, la conversión de etanol y la composición de los productos se determinaron teniendo en cuenta las siguientes relaciones:

La conversión de etanol [5] se calculó como se indica en (1)

$$X_{\text{etanol}} = \frac{(n_{\text{etanol}})_i - (n_{\text{etanol}})_x}{(n_{\text{etanol}})_i} \quad (1)$$

Donde $(n_{\text{etanol}})_i$ son las moles iniciales en la corriente de alimentación y $(n_{\text{etanol}})_x$ las moles de etanol sin convertir durante la reacción.

La composición molar de cada producto a la salida del reactor se calculó como se muestra en (2) [5].

$$C_x = \frac{(n_x)_{\text{producido}}}{(n_{\text{total}})_{\text{producido}}} \times 100 \quad (2)$$

(n_x) = moles de x producidos ($x = \text{CO}, \text{CO}_2, \text{H}_2, \text{C}_2\text{H}_4, \text{C}_2\text{H}_6, \text{CH}_4, \text{CH}_3\text{CHO}, \text{CH}_3\text{COCH}_3, \text{CH}_3\text{COOH}$) y (n_{total}) = moles $\text{CO} + \text{CO}_2 + \text{H}_2 + \text{C}_2\text{H}_4 + \text{C}_2\text{H}_6 + \text{CH}_4 + \text{CH}_3\text{CHO} + \text{CH}_3\text{COCH}_3 + \text{CH}_3\text{COOH}$

El rendimiento a hidrógeno se calculó como se indica en (3) [6]

$$R_x = \frac{\text{moles}_x}{\text{mol de etanol}_i} \quad (3)$$

mol_x = moles del producto x, mol de etanol_i = moles iniciales de etanol

2. Caracterización de los catalizadores post-reacción.

2.1 Análisis termogravimétrico (ATG): La cantidad de carbono formado sobre el catalizador se determinó empleando un analizador TGA (SDT Q 600). Los experimentos fueron llevados a cabo en presencia de aire desde temperatura ambiente hasta 1000°C, empleando una rampa de calentamiento de 20°C/min.

2.2 Microscopia electrónica de barrido (SEM):

La morfología del carbono formado sobre los catalizadores fue estudiada usando un equipo JEOL JSM-6460 LV.

3. Resultados

3.1 Desempeño catalítico en la reacción de reformado autotérmico de etanol

3.1.1 Óxidos mixtos de níquel

La composición molar de los productos de reacción a la salida del reactor después de 6 horas de reacción es presentada en las **figuras 4.2 y 4.3** para las dos series de óxidos de níquel sintetizados por las dos metodologías empleadas en este trabajo.

Sin importar la metodología empleada, la conversión de etanol fue de 100% para los catalizadores con un porcentaje de níquel entre 10 y 20%. Los catalizadores fueron altamente selectivos a H_2 y CO_2 .

En las dos series de catalizadores, los sólidos con un porcentaje de níquel entre 10% y 20% presentan como únicos subproductos CH_4 y CO . Por las dos metodologías, los sólidos con menor porcentaje de fase activa (Ni), OM-NiMgAl-5-cop y OM-NiMgAl-5-U producen, aunque en baja proporción, CH_4 , CO , C_2H_4 , C_2H_6 , CH_3CHO , CH_3COCH_3 y CH_3COOH , lo que evidencia la influencia del contenido de fase activa en la selectividad de los productos.

El efecto de la metodología de síntesis se pone de manifiesto en los sólidos con menor porcentaje de níquel. Así el sólido OM-NiMgAl-5-U muestra una composición de subproductos inferior a 1%, mientras que el catalizador OM-NiMgAl-5-cop, muestra una

mayor contribución en la formación de subproductos, principalmente CH_3CHO , y una menor selectividad a hidrógeno.

Para la reacción de reformado autotérmico de etanol empleando catalizadores de Ni-Ce/ Al_2O_3 promovidos con hierro, Huang et.al [7], resaltan la formación de acetaldehído y la baja capacidad de transformación a productos C_1 (CH_4 , CO , CO_2) a H_2 .

Huang et al [8] reportan la transformación de etanol a través de las dos rutas principales de reacción: Deshidratación y deshidrogenación de etanol. La formación de C_2H_4 vía deshidratación conduce a la formación de depósitos carbonáceos y a la desactivación del catalizador a través de la polimerización de etileno. La ruta de deshidrogenación conduce a la formación de acetaldehído el cual se descompone a CO y CH_4 y estos productos, se transforman finalmente a H_2 y CO_2 . De esta forma, la transformación de CH_3COH a productos C_1 , el reformado de CH_4 y la reacción WGSR, contribuyen a la producción de hidrogeno (ver reacciones Tabla 1.1, capítulo I).

De acuerdo con la composición molar de los productos (figura 4.2 y 4.3), en los sólidos con un porcentaje de fase activa entre 10 y 20%, la reacción de reformado se ve favorecida a través de la ruta de deshidrogenación de etanol y de descomposición de acetaldehído.

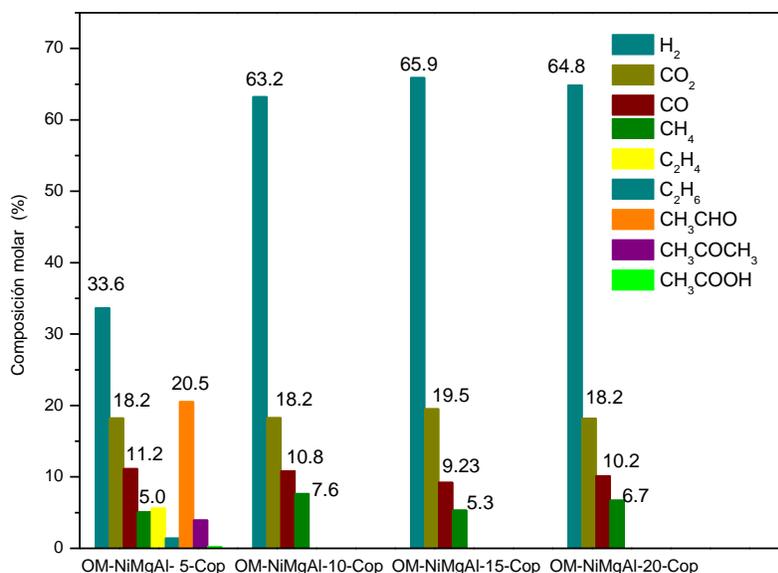


Figura 4.2 Composición molar de productos con catalizadores de níquel obtenidos por coprecipitación.

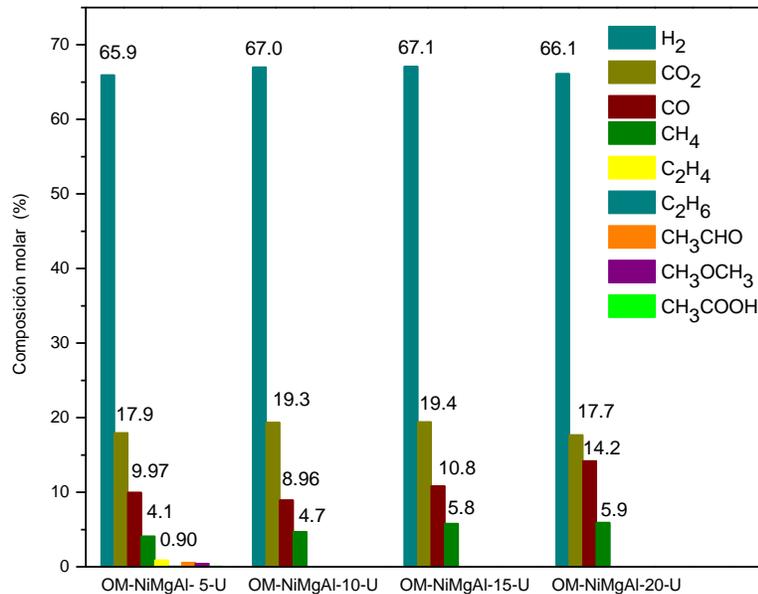


Figura 4.3 Composición molar de productos con catalizadores de níquel obtenidos por hidrólisis de urea

De otro lado, el efecto del incremento del contenido de fase activa en los sólidos sintetizados por coprecipitación se refleja claramente en el rendimiento a H₂ obtenido (1.5, 2.9, 3.2, y 3.0 ± 0.1 mol H₂/mol etanol para 5, 10, 15 y 20% de Ni respectivamente). Dichos resultados son coherentes con reportes anteriores [9,10]

Para los sólidos sintetizados por hidrólisis de urea, el rendimiento a H₂ fue de 2.2, 3.2, 3.3, 2.9, mol H₂/mol etanol para 5, 10, 15 y 20% de Ni respectivamente y 3.1 mol H₂/mol etanol para el catalizador sintetizado en presencia de microondas, OM-NiMgAl-20-MW-U.

Es muy importante resaltar que con el empleo de la metodología de hidrólisis de la urea, 5 % de fase activa es suficiente para obtener excelente selectividad a hidrógeno sin presencia de otros subproductos.

Los rendimientos obtenidos en este trabajo con los catalizadores de níquel que tienen un contenido de fase activa entre 10 y 20%, se ajustan al valor reportado (3.2 mol H₂/mol CH₃CH₂OH) en el estudio termodinámico de Sun et al. [2], lo que muestra que la evaluación catalítica se llevó a cabo en régimen termodinámico.

El conjunto de propiedades fisicoquímicas de los materiales tales como, las propiedades texturales, el carácter ácido-básico y el comportamiento óxido-reductor pueden definir el desempeño de los catalizadores. Es importante resaltar que los sólidos sintetizados mediante la metodología de hidrólisis de urea tienen tamaño de poro y volumen mesoporoso mayor que los obtenidos por coprecipitación, lo que podría contribuir con un mejor desempeño catalítico en los primeros (OM-NiMgAl-U).

Por otra parte, la presencia de sitios ácidos puede promover la deshidratación de etanol hacia la producción de etileno, el cual se descompone para formar depósitos carbonáceos conduciendo a la desactivación del catalizador [11]. Por el contrario, la presencia de sitios básicos promueve la selectividad hacia la producción de acetaldehído por deshidrogenación de etanol [5].

Sin embargo, en la serie de sólidos OM-NiMgAl-cop y OM-NiMgAl-U, el carácter básico es similar, y la principal diferencia entre los sólidos es el comportamiento reductor de los materiales.

Es remarcable que los catalizadores sintetizados a través de hidrotalcitas obtenidas por hidrólisis de urea, favorecen una composición molar a H_2 mayor a la obtenida con los catalizadores sintetizados por coprecipitación. Dicho comportamiento puede relacionarse con el tamaño de la partícula metálica y con la propiedad reductora de los materiales, toda vez que los catalizadores más selectivos, corresponden a los sólidos con mejores propiedades en el proceso de reducción (menor temperatura de reducción y/o mayor consumo de hidrógeno)

3.1.2 Desempeño del catalizador de Ni sintetizado por microondas

La composición de los productos obtenidos en la reacción empleando el catalizador OM-NiMgAl-20-MW-U se indica en la **figura 4.4**. La composición de productos evidencia que el catalizador es altamente selectivo a H_2 y CO_2 , y presenta como únicos subproductos CH_4 y CO .

Comparando el desempeño de este catalizador con el mismo pero sin la intervención de microondas en la síntesis OM-NiMgAl-20-U, se observa que el comportamiento catalítico es muy similar, lo que permite concluir que se pueden obtener catalizadores activos y selectivos en un tiempo de síntesis mucho menor al empleado en la metodología convencional de hidrólisis de urea (72 h).

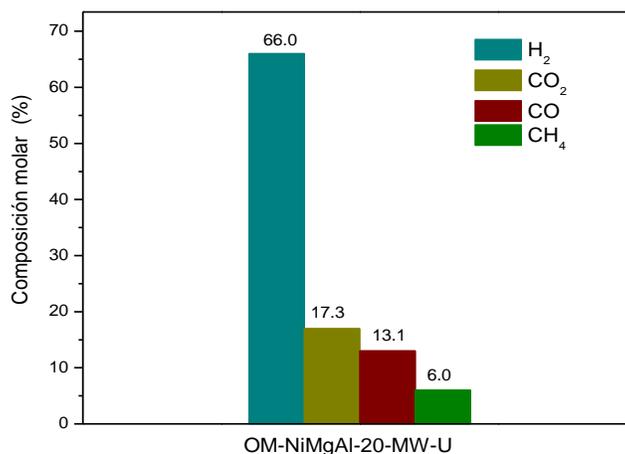


Figura 4.4. Composición molar de productos con el catalizador de níquel obtenido por hidrólisis de urea-microondas (OM-NiMgAl-20-MW-U).

3.1.3 Óxidos mixtos de cobalto

La composición molar de los productos de reacción a la salida del reactor para las dos series de óxidos de cobalto sintetizados por las dos metodologías es presentado en la **figura 4.5**.

Los catalizadores con un contenido de fase activa de 5 % muestran una disminución en la selectividad a hidrógeno comparada con los de 10% de Co. La distribución de productos para el sólido OM-CoMgAl-5-cop, muestra la formación de CO, CH₄, C₂H₄, CH₃COH, CH₃OCH₃ como subproductos. Este catalizador favorece principalmente la formación de acetaldehído a través de la ruta de deshidrogenación de etanol. No obstante, el sólido OM-CoMgAl-5-U muestra como únicos subproductos CO y CH₄.

De otro lado, los catalizadores OM-CoMgAl-10 sintetizados por las dos metodologías son altamente selectivos a los productos principales H₂ y CO₂ y muestran como únicos subproductos CO y CH₄.

Es importante sin embargo, resaltar que los sólidos sintetizados por la metodología de hidrólisis de urea, favorecen una mayor selectividad a hidrógeno que los mismos sólidos obtenidos por coprecipitación. Los rendimientos obtenidos para los catalizadores CoMgAl-5-cop y OM-CoMgAl-10-cop fueron 1.1 y 2.9 mol H₂/mol etanol respectivamente y 3.1 y 3.3 mol H₂/mol etanol para los catalizadores con 5 y 10 % de cobalto pero sintetizados por la metodología de hidrólisis de la urea. A excepción del rendimiento obtenido con el sólido OM-CoMgAl-5cop, los resultados se ajustan al valor reportado para el equilibrio termodinámico.

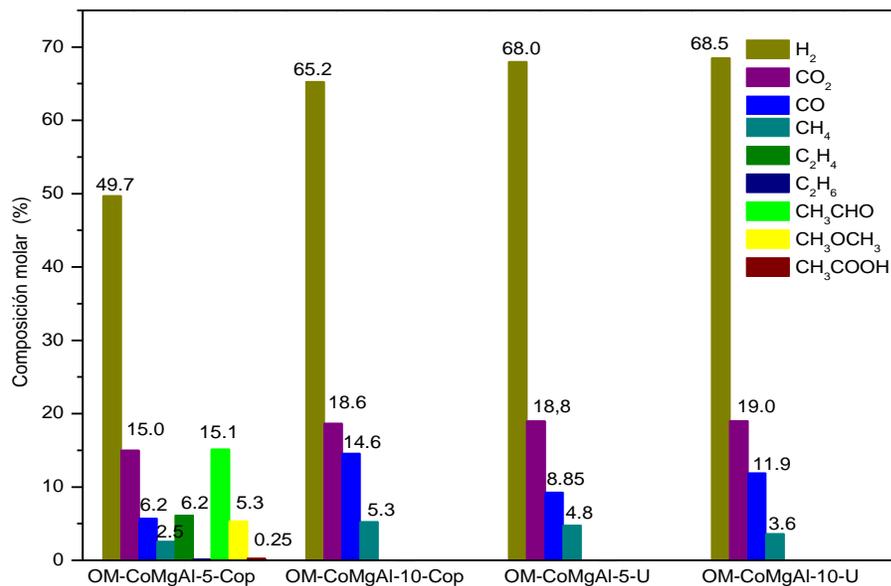


Figura 4.5 Composición molar de los productos de reacción con los catalizadores de cobalto.

Las diferencias en el comportamiento catalítico de los catalizadores de cobalto pueden asociarse a las propiedades óxidos reductoras de los sólidos, toda vez que los catalizadores sintetizados por la metodología de hidrólisis de la urea, presentan como en el caso del Ni menor temperatura de máxima reducción en comparación con la obtenida para los sólidos sintetizados por coprecipitación (figura 3.13, capítulo III)

3.1.4 Desempeño catalítico de los óxidos mixtos de Ni y Co, OM-NiCoMgAl

La composición molar de los productos obtenidos con el catalizador OM-NiCoMgAl-10 sintetizado por las dos metodologías se indica en la **figura 4.6**. Se obtiene H₂ y CO₂ como productos principales y CH₄ y CO como subproductos. En los dos catalizadores la conversión de etanol fue de 100% y el rendimiento a hidrógeno en los dos sólidos es de 3.4 mol H₂/mol etanol.

La presencia de Ni y Co favorece un incremento en la composición molar de hidrógeno en comparación con la obtenida en los catalizadores OM-NiMgAl-10 y OM-CoMgAl-10. Este incremento se hace más evidente en el catalizador OM-NiCoMgAl-10-cop, y puede relacionarse nuevamente con el comportamiento redox del sólido, dado que la incorporación de Ni y Co favorecen la disminución de la temperatura de máxima reducción en comparación con la obtenida con los catalizadores monometálicos (figura 3.8 y 3.10).

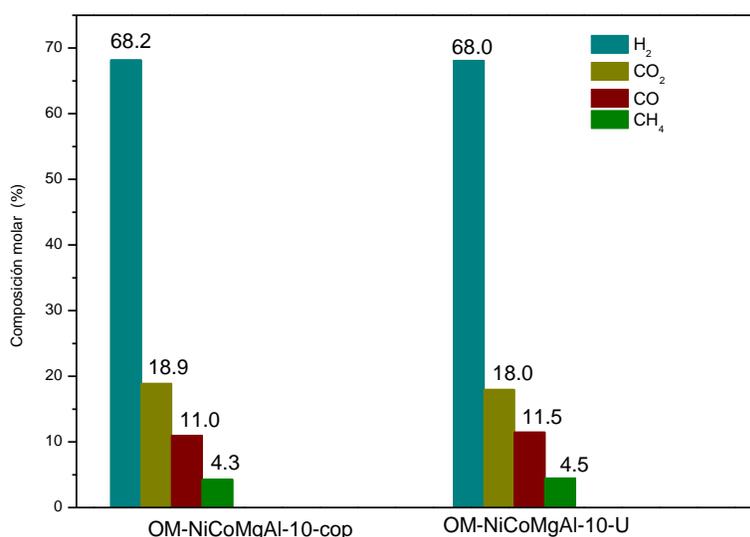


Figura 4.6 Composición molar de los productos de reacción obtenidos con los catalizadores OM-NiCoMgAl-cop y OM-NiCoMgAl-U

3.2 Estabilidad de los catalizadores

Con el objetivo de realizar un estudio preliminar de la estabilidad de los catalizadores y de evaluar si esta propiedad se ve afectada por el método de síntesis, se eligieron como materiales representativos los catalizadores con 10 % de Ni.

La composición de los productos obtenidos después de 100 horas continuas de reacción en las condiciones ya mencionadas. Se indica en la **figura 4.7**. Es evidente la alta selectividad a H_2 y CO_2 , y la producción de CH_4 y CO como subproductos, sin importar la metodología de síntesis. Con los dos catalizadores la conversión de etanol fue de 98%.

Comparando estos resultados con los de los catalizadores evaluados por 6 horas de reacción se refleja la alta actividad y selectividad incluso después de 100 horas de reacción. El rendimiento a hidrógeno para el catalizador OM-NiMgAl-10-cop fue de 3.4 mol H_2 /mol etanol, el cual es superior al obtenido durante la reacción por 6 horas (aumento de 5 % en la composición molar de hidrógeno). De otro lado, se observa una disminución de 4% de metano, mientras que la composición de CO_2 y CO no varía significativamente respecto a la reacción por 6 horas.

Comparando el desempeño del catalizador OM-NiMgAl-10-U por 6 y 100 horas de reacción, se aprecia que la composición en H_2 , CO_2 y CH_4 es similar y solo se verifica una disminución de 3% en la cantidad de CO producido después de 100 horas de reacción. El rendimiento a hidrógeno (3.4 mol H_2 /mol etanol) es similar a obtenido en el ensayo catalítico por 6 horas, lo que muestra nuevamente la alta selectividad al producto buscado, hidrógeno, a pesar del prolongado tiempo de reacción, y refleja claramente la elevada estabilidad de ambos catalizadores.

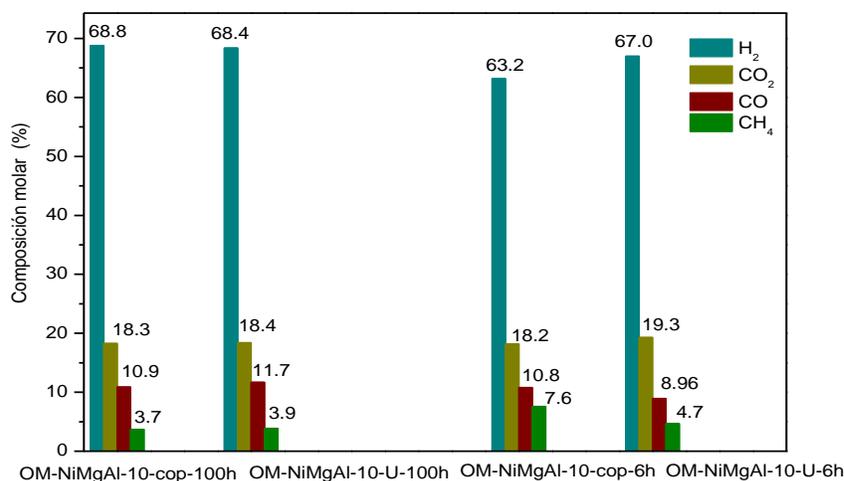


Figura 4.7. Composición molar de los productos después de 6 y 100 horas de reacción para catalizadores de níquel.

3.3 Caracterización de los catalizadores post-reacción

3.3.1 Análisis termogravimétrico (ATG).

Con el propósito de evaluar el carbono formado durante el tiempo convencional de reacción, se seleccionó el sólido con mayor contenido de fase activa OM-NiMgAl-20. Los termogramas correspondientes se muestran en la **figura 4.8**.

En los dos termogramas la máxima pérdida de masa ocurre entre 580 y 595°C. Algunos reportes [12-14] sugieren que a esta temperatura, se lleva a cabo la oxidación de especies de carbono menos reactivas. Es importante resaltar que a pesar de la formación de especies carbonáceas, la actividad catalítica durante las 6 horas de reacción en los dos sólidos fue de 100%. La cantidad de carbono formado fue 28.73% para OM-NiMgAl-20-cop y 19.10% OM-NiMgAl-20-U. Estos resultados sugieren que el catalizador sintetizado a través de la metodología de hidrólisis de urea y con igual contenido de fase activa favorece una menor formación de carbono.

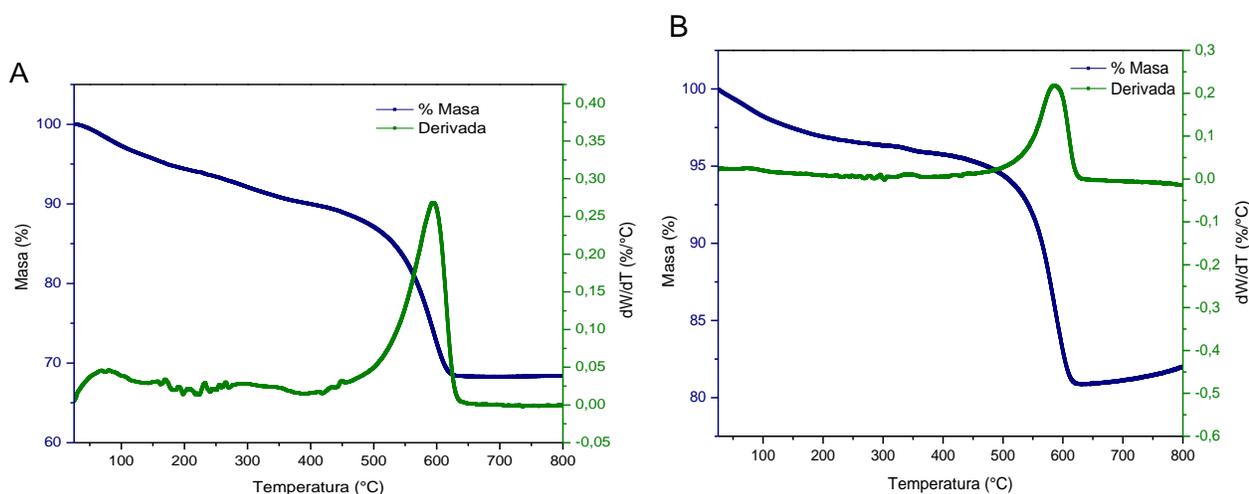


Figura 4.8 TGA para los catalizadores A) OM-NiMgAl-20-cop B) OM-NiMgAl-20-U

Para los catalizadores evaluados después 100 horas de reacción, el análisis termogravimétrico se presenta en la **figura 4.9** donde aparece un evento térmico entre 600 y 700°C, el cual se atribuye a la presencia de depósitos de carbono en forma de filamentos [15,16].

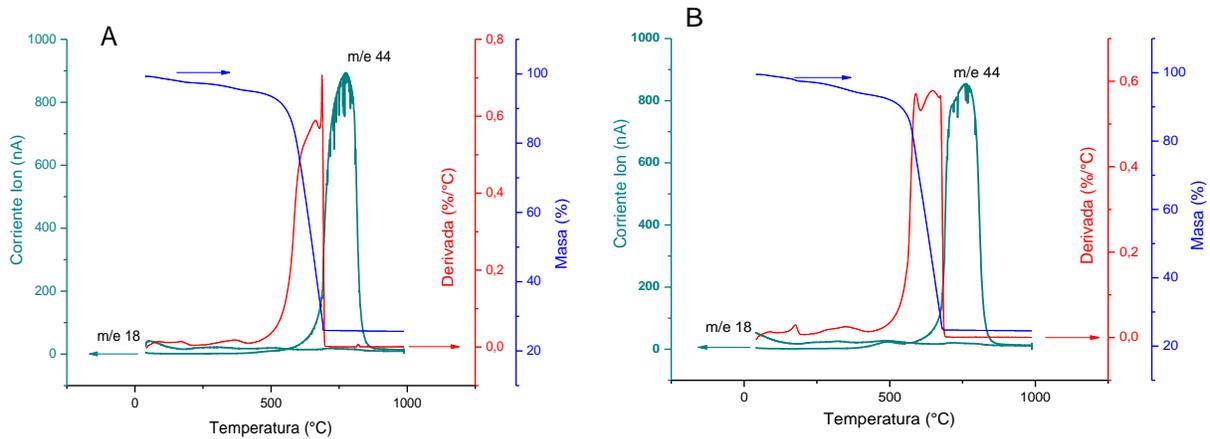


Figura 4.9. TGA de los catalizadores A) OM-NiMgAl-10-cop y B) OM-NiMgAl-10-U después de 100 horas de reacción

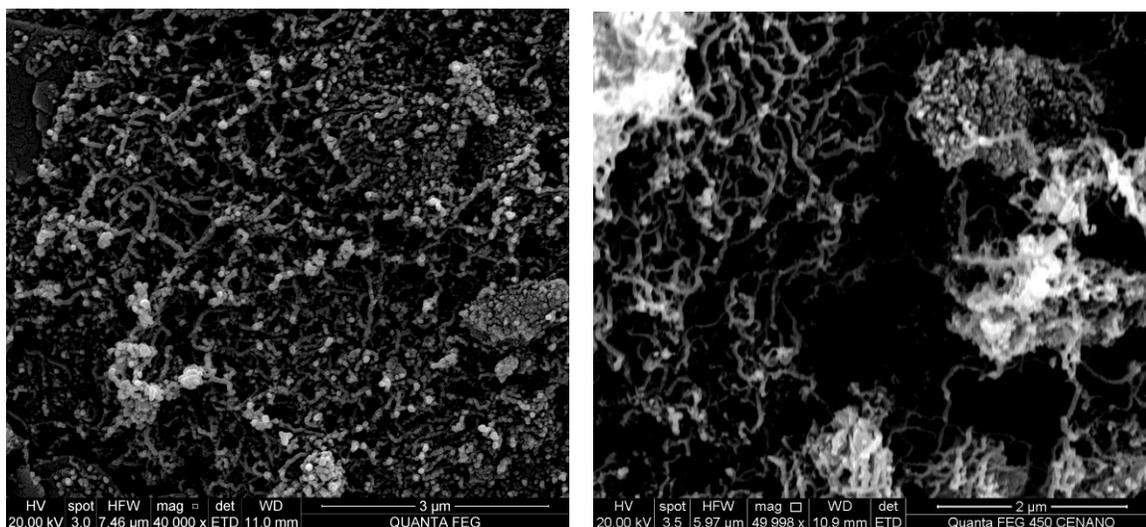
La **tabla 4.1** resume la cantidad de carbono formado en los catalizadores OM-NiMgAl-10-cop y OM-NiMgAl-10-U después de 100 horas de reacción de reformado autotérmico. Los valores muestran que la cantidad de carbono formado en el material es muy similar e independiente de la metodología de síntesis empleada. Este resultado es coherente con el desempeño catalítico (**figura 4.7**) de los materiales el cual es muy similar.

Tabla 4.1 Análisis de estabilidad: Carbono formado después de 100 h de reacción.

Sólido	T (°C) de pérdida de peso	mg C/mg catalizador
OM-NiMgAl-10-cop	687	74.34
OM-NiMgAl-10-U	649	75.52

3.3.2 Microscopía electrónica de barrido (SEM)

La morfología de los catalizadores OM-NiMgAl-10-cop y OM-NiMgAl-10-U después de 100 horas de reacción fue evaluada por SEM (**figura 4.10**). En los dos materiales es evidente la formación de carbono filamentosos. A pesar de la formación de material carbonoso en estos catalizadores, no se presenta desactivación durante el tiempo de reacción evaluado. La formación de ese tipo de carbono no desfavorece la actividad del catalizador [17].



A

B

Figura 4.10. Análisis SEM de los catalizadores después de 100 horas de reacción. A). OM-NiMgAl-10-cop B) OM-NiMgAl-10-U

3.3.3 DRX de los catalizadores después de 100 horas de reacción

En la **figura 4.11** se presenta el difractograma de los catalizadores evaluados después del ensayo de estabilidad. La señal ancha entre 20 y 30 °2θ confirma la formación de carbono en los catalizadores [14,17]. Es importante resaltar que la señal correspondiente a Ni metálico se aprecia incluso después de 100 horas de reacción, lo que permite evidenciar la alta estabilidad de los catalizadores.

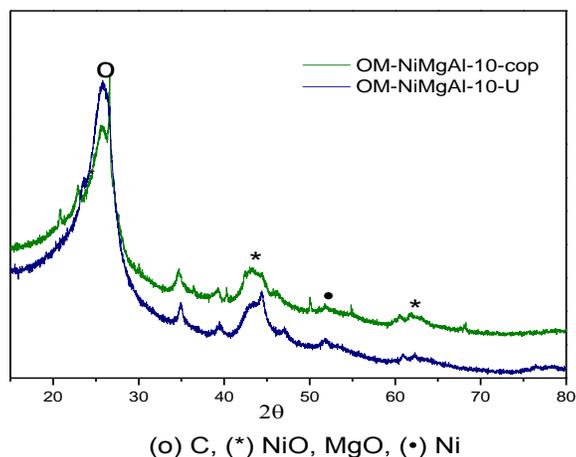


Figura 4.11 Difractograma de los catalizadores OM-NiMgAl-cop después de 100 horas de reacción.

4. Conclusiones

Los óxidos mixtos obtenidos a partir de hidrotalcita de Ni, Co y Ni-Co son excelentes catalizadores de producción de hidrógeno, a través del reformado autotérmico de etanol.

Se obtiene un mejor desempeño catalítico (mayor distribución molar a H₂) después de 6 horas de reacción, con los sólidos sintetizados por hidrólisis de urea, lo que se asocia a un menor y más homogéneo tamaño de partícula metálica.

El sólido sintetizado por hidrólisis de la urea asistida con microondas, que logra una reducción del tiempo de síntesis de 72 h a 30 minutos, conduce igualmente a una eficiente producción de hidrógeno por reformado autotérmico de etanol.

Todos los catalizadores evaluados son estables después de 100 horas de reacción, a pesar de la formación de carbono sobre su superficie.

5. Referencias

1. Grascinsky, C.; Giunta, P.; Amadeo, N.; Laborde, M. Thermodynamic analysis of hydrogen production by autothermal reforming of ethanol. *International Journal of Hydrogen Energy*, **2012**. 37(13): 10118-10124.
2. Sun, S.; Yan, W.; Sun, P.; Chen, J. Thermodynamic analysis of ethanol reforming for hydrogen production. *Energy*, **2012**. 44(1): 911-924.
3. Rabenstein, G.; Hacker, V. Hydrogen for fuel cells from ethanol by steam-reforming, partial-oxidation and combined auto-thermal reforming: A thermodynamic analysis. *Journal of Power Sources*, **2008**. 185(2): 1293-1304.
4. Liu, S.; Zhang, K.; Fang, L.; Li, Y. Thermodynamic Analysis of Hydrogen Production from Oxidative Steam Reforming of Ethanol. *Energy & Fuels*, **2008**. 22(2): 1365-1370.
5. da Silva, A. L. M.; Mattos, L. V.; den Breejen, J. P.; Bitter, J. H.; de Jong, K. P.; Noronha, F. B. Oxidative steam reforming of ethanol over carbon nanofiber supported Co catalysts. *Catalysis Today*, **2011**. 164(1): 262-267.
6. Cavallaro, S.; Chiodo, V.; Vita, A.; Freni, S. Hydrogen production by auto-thermal reforming of ethanol on Rh/Al₂O₃ catalyst. *Journal of Power Sources*, **2003**. 123(1): 10-16.
7. Huang, L.; Xie, J.; Chen, R.; Chu, D.; Hsu, A. Fe Promoted Ni-Ce/Al₂O₃; in Auto-Thermal Reforming of Ethanol for Hydrogen Production. *Catalysis Letters*, **2009**. 130(3): 432-439.
8. Huang, L.; Liu, Q.; Chen, R.; Chu, D.; Hsu, A. T. Layered double hydroxide derived Co_{0.3} Mg_{2.7} Al_{1-x} Fe_x O_{4.5±δ} catalysts for hydrogen production via auto-thermal reforming of bio-ethanol. *Catalysis Communications*, **2010**. 12(1): 40-45.
9. Muñoz, M.; Moreno, S.; Molina, R. Synthesis of Ce and Pr-promoted Ni and Co catalysts from hydrotalcite type precursors by reconstruction method. *International Journal of Hydrogen Energy*, **2012**. 37(24): 18827-18842.

10. Muñoz, M.; Moreno, S.; Molina, R. Promoting effect of Ce and Pr in Co catalysts for hydrogen production via oxidative steam reforming of ethanol. *Catalysis Today, Aprobado*, **2013**.
11. Fierro, V.; Akdim, O.; Provendier, H.; Mirodatos, C. Ethanol oxidative steam reforming over Ni-based catalysts. *Journal of Power Sources*, **2005**. 145(2): 659-666.
12. Yu, X.; Wang, N.; Chu, W.; Liu, M. Carbon dioxide reforming of methane for syngas production over La-promoted NiMgAl catalysts derived from hydrotalcites. *Chemical Engineering Journal*, **2012**. 209(0): 623-632.
13. Serrano-Lotina, A.; Martín, A. J.; Folgado, M. A.; Daza, L. Dry reforming of methane to syngas over La-promoted hydrotalcite clay-derived catalysts. *International Journal of Hydrogen Energy*, **2012**. 37(17): 12342-12350.
14. Srisiriwat, N.; Therdthianwong, S.; Therdthianwong, A. Oxidative steam reforming of ethanol over Ni/Al₂O₃ catalysts promoted by CeO₂, ZrO₂ and CeO₂-ZrO₂. *International Journal of Hydrogen Energy*, **2009**. 34(5): 2224-2234.
15. Galetti, A. E.; Gomez, M. F.; Arrúa, L. A.; Abello, M. C. Hydrogen production by ethanol reforming over NiZnAl catalysts: Influence of Ce addition on carbon deposition. *Applied Catalysis A: General*, **2008**. 348(1): 94-102.
16. Natesakhawat, S.; Watson, R. B.; Wang, X.; Ozkan, U. S. Deactivation characteristics of lanthanide-promoted sol-gel Ni/Al₂O₃ catalysts in propane steam reforming. *Journal of Catalysis*, **2005**. 234(2): 496-508.
17. Carrero, A.; Calles, J. A.; Vizcaíno, A. J. Effect of Mg and Ca addition on coke deposition over Cu-Ni/SiO₂ catalysts for ethanol steam reforming. *Chemical Engineering Journal*, **2010**. 163(3): 395-402.

Capítulo V

Conclusiones Generales

Este trabajo se orientó hacia la comparación de dos metodologías de síntesis, coprecipitación e hidrólisis de urea en la obtención de catalizadores de Ni y/o Co a partir de precursores tipo hidrotalcita que sean activos, selectivos y estables en la reacción de reformado autotérmico de etanol.

En las dos metodologías se evaluó el contenido de fase activa de níquel y cobalto y adicionalmente, se estudió la reducción del tiempo de síntesis a través de la incidencia del microondas en el procedimiento de hidrólisis de urea.

De acuerdo con los objetivos planteados y los resultados obtenidos, este trabajo permitió alcanzar las siguientes conclusiones generales:

Independiente del contenido o naturaleza de fase activa (Ni y/o Co), las dos metodologías conducen a la obtención del precursor hidrotalcita y del óxido mixto deseado.

En los óxidos mixtos de Ni OM-NiMgAl, la formación de níquel metálico tras el proceso de reducción, solo es evidente en sólidos con un contenido superior al 10%. En los óxidos de Co OM-CoMgAl y de Ni-Co OM-NiCoMgAl, la formación de las respectivas fases metálicas solo se evidenció en los materiales sintetizados a través de la metodología de hidrólisis de urea y con contenidos de 10% de Ni y/o Co.

La morfología y los parámetros texturales de los óxidos mixtos de níquel son afectadas por el tipo de metodología. Así la síntesis de hidrólisis de urea conduce a agregados más pequeños y a tamaños y volúmenes de poro más grande, en comparación con los obtenidos en la metodología de coprecipitación.

La metodología de hidrólisis de urea favorece igualmente una mejor reducción frente a la de los óxidos mixtos, disminuyendo la temperatura máxima de reducción y aumentando el consumo de hidrógeno.

La síntesis de hidrólisis de urea asistida con microondas permite reducir de 72 h a 30 minutos el tiempo de envejecimiento en la síntesis del catalizador. La disminución del tiempo afecta ligeramente las propiedades reductoras y texturales del sólido final pero no afecta el desempeño catalítico del material.

Los catalizadores con un contenido de fase activa superior a 5% son altamente selectivos a H_2 y CO_2 y producen CH_4 y CO como únicos subproductos. Los catalizadores de Ni y Co, sintetizados por la metodología de hidrólisis de urea favorecen la selectividad a hidrógeno.

Los catalizadores sintetizados son muy estables y mantienen la actividad y selectividad después de 100 horas de reacción a pesar de la formación de carbono filamentosos en su superficie.

ANEXOS

Producción académica resultante de esta investigación



CATALIZADORES DE NÍQUEL OBTENIDOS DESDE HIDROTALCITA POR COPRECIPITACIÓN E HIDRÓLISIS DE UREA PARA LA PRODUCCIÓN DE HIDRÓGENO POR REFORMADO AUTOTÉRMICO DE ETANOL.

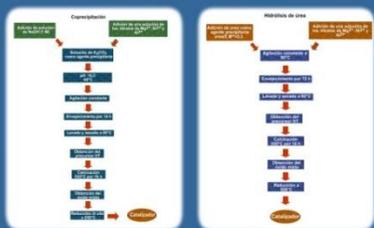


Katerlyne Montañez, Rafael Molina y Sonia Moreno*
Estado Sólido y Catálisis Ambiental (ESCA), Departamento de Química, Facultad de Ciencias Universidad Nacional de Colombia, Carrera 30 No. 45-03, Bogotá D.C., Colombia E-mail: smorenog@unal.edu.co

INTRODUCCIÓN

Los compuestos tipo hidrotalcita son sólidos laminares que estructuralmente están relacionados con la brucita $Mg(OH)_2$ y en la que el reemplazo isomorfo de Mg^{2+} por cationes Al^{3+} , conduce a la generación de una carga parcial positiva $[(Mg_3Al(OH)_3)^+]$ que es compensada por aniones carbonato $[(CO_3)^{2-} \cdot 2H_2O]$ en la región interlaminares [1]. La calcinación de estos precursores permite obtener óxidos mixtos con altas áreas superficiales, buena dispersión de la fase metálica, propiedades básicas, estabilidad térmica y capacidad de reconstrucción de la estructura laminar [2]. Catalizadores de Ni obtenidos a partir de precursores tipo hidrotalcita han revelado buen desempeño catalítico en la reacción de reformado de etanol [3]. En la reacción de reformado se busca alcanzar 100% de conversión de etanol y producir la máxima cantidad posible de H_2 reduciendo la cantidad de subproductos.

Síntesis de catalizadores



PARTE EXPERIMENTAL

Caracterización

Los precursores y los óxidos mixtos fueron caracterizados por difracción de rayos X (DRX), y el comportamiento reductor del metal fue evaluado por TPR- H_2

Test catalítico



Condiciones de reacción: Temperatura de reacción 550°C, reactor de lecho fijo con 50 mg de catalizador, relación molar $O_2/CH_3CH_2OH/H_2O=0,5/1/3$ y $GHSV=1,9 \times 10^{-4} h^{-1}$

RESULTADOS Y ANÁLISIS

Los dos precursores muestran señales características de la fase hidrotalcita sin revelar la presencia de fases segregadas. Sin embargo, el sólido obtenido por hidrólisis de urea muestra señales más agudas e intensas que sugieren mayor cristalinidad.

Los patrones de difracción de los óxidos mixtos, OM NiMgAl-Cop y OMNiMgAl-U revelan señales de NiO que se solapan con las señales propias de la fase periclasa MgO (NiO, JCD: 00-047-1049 y MgO JCD: 00-045-0946

Los perfiles de reducción de los óxidos mixtos muestran dos picos de reducción. El pico situado en el intervalo de 350-450°C corresponde a la reducción de especies NiO de baja interacción con la matriz oxidada. El segundo pico de reducción con un máximo entre 750 y 850°C, corresponde al NiO con fuerte interacción con la matriz de óxidos Mg-Al. El sólido OMNiMgAl-U tiene temperaturas de reducción más bajas y un consumo de hidrógeno (2,98 mmol H_2/g catalizador) ligeramente más elevado que el sólido obtenido por coprecipitación (2,58 mmol H_2/g catalizador) lo que indica que dicha metodología, favorece las propiedades reductoras.

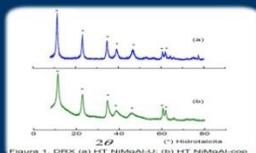


Figura 1. DRX (a) HT-NiMgAl-U; (b) HT-NiMgAl-Cop

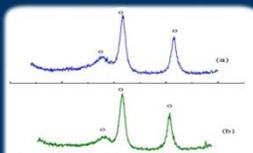


Figura 2. DRX (a) OM-NiMgAl-U; (b) OM-NiMgAl-Cop

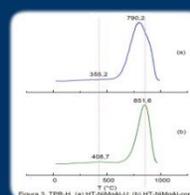


Figura 3. TPR- H_2 (a) HT-NiMgAl-U; (b) HT-NiMgAl-Cop

La figura muestra la selectividad hacia diferentes productos de la reacción. Ambos catalizadores revelan alta selectividad hacia los productos de interés H_2 y CO_2 , y baja selectividad hacia los subproductos CO y CH_4 , y en ambos casos, la composición de subproductos como C_2H_4 , C_2H_6 , C_3H_6O y $C_2H_4O_2$ en la corriente de salida es nula. Sin embargo, el sólido OM-NiMgAl-U presenta mayor selectividad hacia los productos principales de la reacción (H_2 y CO_2), lo que indica que la síntesis por hidrólisis de urea conduce a catalizadores más selectivos que los obtenidos por el método tradicional de coprecipitación. Dicho comportamiento puede asociarse a un menor tamaño de partícula en los materiales obtenidos por hidrólisis de urea lo que favorece las propiedades oxidoreductoras del material [5].

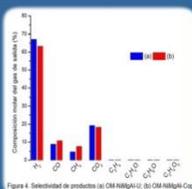


Figura 4. Selectividad de productos (a) OM-NiMgAl-U; (b) OM-NiMgAl-Cop

CONCLUSIONES

El sólido obtenido empleando la metodología de la hidrólisis de urea, revela mejores propiedades reductoras que redundan en un mayor desempeño catalítico y mejor selectividad hacia los productos de interés en la reacción de reformado autotérmico de etanol.

REFERENCIAS

- Xu, Z. P., Zhang, J., Adebajo, M. O., Zhang, H y Zhou, C. Applied Clay Science 53,2 (2011).
- Basile, F., Benito, P., Fornasari, C y Vaccari, A. Applied Clay Science 48, 1-2 (2010).
- Bshish, A., Yaakob, Z., Narayanan, B., Ramabrishnan, R y Bshish, A. Chemical Papers 65,3 (2011).
- Coleman, L. J. I., Epling, W., Hudgins, R. R y Croiset, E. Applied Catalysis A: General 363,1-2 (2009).
- Guil-López, R., Navarro, R. M., Peña, M. A y Fierro, J. L. G. International Journal of Hydrogen Energy 36,2 (2011).

AGRADECIMIENTOS

Los autores agradecen a la DIB UN por el apoyo económico para el desarrollo de ésta investigación a través de los proyectos 15055, 14803 y 11484 y a Colciencias por la financiación mediante el proyecto contrato RC715 de 2009.



VIII SIMPOSIO COLOMBIANO DE CATALISIS VI SIMPOSIO DE QUÍMICA APLICADA

11 al 13 de septiembre - Armenia, Colombia



Catalizadores de cobalto obtenidos por coprecipitación e hidrólisis de urea para la producción de hidrógeno por reformado autotérmico de etanol

Kateryne Montañez Valencia*, Sonia Moreno*, Rafael Molina.
Universidad Nacional de Colombia, Av Cr 30 N 45-03, Departamento de Química, Bogotá, Colombia. Estado Sólido y Catalisis Ambiental-ESCA, Departamento de Química, Facultad de Ciencias.
*smoreno@unal.edu.co

Introducción

Los catalizadores de cobalto son sistemas promisorios para la producción de hidrógeno por reformado de etanol [1,2]. Tales catalizadores pueden ser obtenidos desde precursores tipo hidrotalcita, las cuales corresponden a sólidos laminares cuya estructura se deriva de la sustitución de una fracción de iones divalentes en las láminas de brucita $Mg(OH)_2$, por cationes trivalentes generando láminas cargadas positivamente las cuales son compensadas por aniones interlaminares [3]. La descomposición térmica de dichos precursores, conduce a la obtención de óxidos mixtos activos y selectivos para la reacción de reformado autotérmico de etanol [4,5].

Materiales y Métodos

Los precursores tipo hidrotalcita se sintetizaron a partir de dos metodologías: coprecipitación simultánea [6] e hidrólisis de urea [7]. Los sólidos obtenidos por cada metodología fueron calcinados por 16 horas a $550^\circ C$ para obtener los óxidos mixtos respectivos OM-CoMgAl-cop y OM-CoMgAl-U. Los precursores y los óxidos mixtos fueron caracterizados por difracción de rayos X (DRX) y temperatura programada de reducción con hidrógeno (TPR- H_2). El comportamiento catalítico de los sólidos fue evaluado en la reacción de reformado autotérmico de etanol, la cual se llevó a cabo a $550^\circ C$ empleando un reactor de lecho fijo con 50 mg de catalizador y una relación molar $O_2/CH_3CH_2OH/H_2O = 0.5/1/3$. Previo a la reacción, el catalizador fue reducido in situ a $550^\circ C$ por 2 h.

Resultados y Discusión

En la figura 1 y 2 aparecen los perfiles de difracción de rayos x de los precursores y los óxidos mixtos respectivos. Sin importar la metodología de síntesis, se evidencia la obtención de la fase hidrotalcita (figura 1). Una vez son calcinados los precursores, por las dos metodologías, se revela la presencia de diferentes fases espinélicas de cobalto, Co_3O_4 , $CoAl_2O_4$, Co_2AlO_4 (JCPDS 00-042-1467, 00-044-0160 y 00-038-0814 respectivamente) las cuales se solapan entre sí y con la fase periclusa MgO (JCPDS 00-045-0946) (Figura 2)

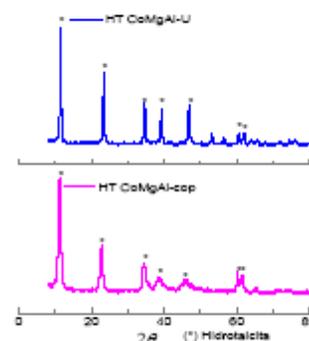


Figura 1. Difractograma de los precursores hidrotalcita

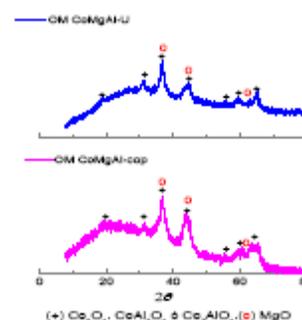


Figura 2. DRX de óxidos mixtos

Los perfiles de reducción de los óxidos mixtos se muestran en la figura 3, donde se aprecian dos zonas de reducción; la zona de baja temperatura, menor a $500^\circ C$, que corresponde a la reducción de especies cobalto superficiales y/o con baja interacción con la matriz oxidica y la zona de alta temperatura que corresponde a la reducción de espinelas de cobalto en fuerte interacción con la matriz $MgAlO$ [8].

El perfil de reducción del catalizador sintetizado por hidrólisis de urea, OM-CoMgAl-U, revela un corrimiento en la temperatura de máxima reducción y un mayor consumo de hidrógeno (2.9 ± 0.3 mmol/g), en comparación con el obtenido por coprecipitación (2.2 ± 0.3 mmol/g). Este comportamiento señala una mejora en las propiedades reductoras del sólido cuando se sintetiza por la metodología de hidrólisis de la urea.

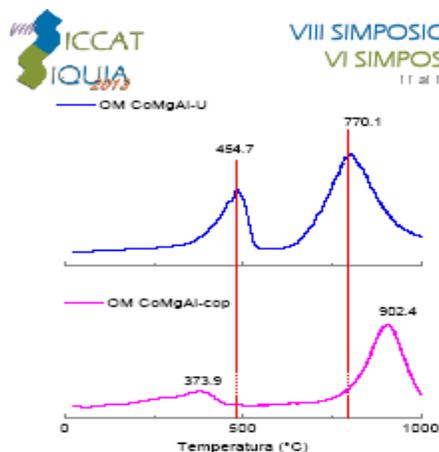


Figura 3. Perfil de reducción de los óxidos mixtos

La figura 4 muestra la selectividad de productos y subproductos obtenidos en la reacción de reformado de etanol. En dos casos, es evidente una alta selectividad hacia la producción de H_2 y CO_2 , y una menor producción de CO y CH_4 que aparecen como únicos subproductos de la reacción.

No obstante, el catalizador sintetizado a través de la metodología de hidrólisis de la urea evidencia una mayor selectividad a H_2 y CO_2 y una menor selectividad hacia la formación de subproductos.

Esta diferencia en el comportamiento catalítico se atribuye a las mejores propiedades reductoras de este material, lo que favorece un mayor desempeño en la reacción de reformado.

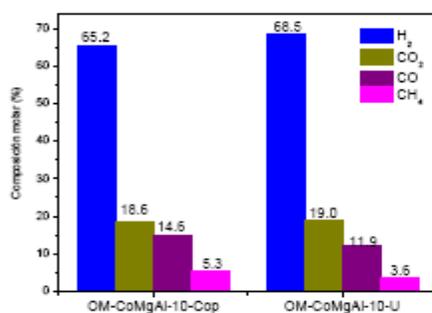


Figura 4. Distribución de productos en la reacción de reformado autotérmico de etanol

Importancia

Este trabajo contribuye al conocimiento sobre metodologías de síntesis hacia la obtención de catalizadores de cobalto activos en el reformado autotérmico de etanol para la producción selectiva de hidrógeno.

Referencias

1. Haryanto, A., Fernando, S., Murali, N. y Adhikari, S. *Energy Fuels* 19, 2098 (2005).
2. Moon, D. *Catalysis Surveys from Asia* 15, 25 (2011).
3. Evans, D. y Slade, R.T., *Structural Aspects of Layered Double Hydroxides*, in *Layered Double Hydroxides*, X. Duan and D. Evans, Editors. 2006, Springer Berlin Heidelberg, p. 1-87.
4. Muñoz, M., Moreno, S. y Molina, R. *International Journal of Hydrogen Energy* 37, 18827 (2012).
5. Muñoz, M., Moreno, S. y Molina, R. *Catalysis Today*, Aprobado (2013).
6. Daza, C.E., Moreno, S. y Molina, R. *International Journal of Hydrogen Energy* 36, 3886 (2011).
7. Guil-López, R., Navarro, R.M., Peña, M.A. y Fierro, J.L.G. *International Journal of Hydrogen Energy* 36, 1512 (2011).
8. Chmielarz, L., Kuśrowski, P., Rafalska-Lasocha, A. y Dziembaj, R. *Thermochimica Acta* 395, 225 (2002).

- Montañez K., Molina R., Moreno Sonia., Nickel catalysts obtained from hydrotalcites by co-precipitation and urea hydrolysis for the hydrogen production. *International Journal of Hydrogen Energy*, Diciembre 2013, enviado.